

UNIVERSITÉ DE YAOUNDE I
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE
INORGANIQUE



UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF INORGANIC
CHEMISTRY

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCES, TECHNOLOGIES ET GÉOSCIENCES
*POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCES*

UNITÉ DE CHIMIE ET APPLICATIONS
CHEMISTRY AND APPLICATIONS UNIT

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUÉE
APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

**Synthèse et Caractérisation des complexes de
Co(II), Ni(II) et Cu(II) avec des bases de Schiff
tridentées et tétradentées: Voltammétrie cyclique et
évaluation des activités antimicrobiennes et
antioxydantes**

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat/PhD en Chimie

Spécialité: Chimie Inorganique
Option: Chimie de Coordination

Par:

KUATE Maurice

Matricule : 11T0728

Master en Chimie (UYI)



Sous la co-direction de :

CONDE ASSENG Mariam, PhD
Maître de conférences (UD)

NDIFON Peter Teke, PhD
Professeur (UYI)

Avril 2022

DEDICACE

A mon défunt père **DEFFOHE Jean**

REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche ont été menés au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I. Je ne saurais remercier les autorités de cette institution qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Ce travail de recherche a été effectué sous la co-direction du Pr. NDIFON Peter TEKE, Université de Yaoundé I et du Pr. CONDE épouse ASSENG Mariam, Université de Douala qui ont bien voulu m'intégrer dans leur équipe de recherche. Je tiens à leur exprimer ma profonde et respectueuse gratitude pour le soutien constant et leurs disponibilités régulières. Je tiens à souligner leurs qualités humaines, leur serviabilité et leur enthousiasme qui m'ont aidé à surmonter beaucoup de difficultés.

Au Chef de Département Pr. AGWARA Moïse ONDOH pour l'intérêt qu'il accorde à la formation des étudiants lors des différents séminaires et Doctoriales.

Je témoigne ma gratitude à tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique. Particulièrement, au Pr. LAMINSI Samuel, au Pr. KETCHA Joseph, au Pr. NENWA Justin, au Pr. ELIMBI Antoine, au Pr. DJOUFACK Emmanuel, au Pr. NDI Julius, au Dr. CHEUMANI Arnaud, au Pr. NEBA Bridget, et au Pr. MBE, pour les contributions apportées dans le cadre de ce travail cela à travers leurs conseils, leurs remarques et leurs encouragements durant les séminaires et des Doctorials.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements au Pr. TONLE KENFACK Ignas et à son équipe de recherche de l'Université de Dschang, Département de Chimie option électrochimie. Pour sa maturité scientifique, ses conseils pertinents et son aide précieuse lors de la réalisation de l'étude du comportement voltammétrique cyclique des ligands et des complexes.

Dr. MAINSAH Evans NGANDUNG, Chargé de Cours à l'Université de Buea, pour sa disponibilité, sa maturité scientifique, ses conseils pertinents et son intervention précieuse lors de la rédaction de ce manuscrit.

Pr. PABOUDAM G. Awawou, Pr. NYAMEN Linda Diorise et Dr. NCHIMI Katia, respectivement Maîtres de Conférence et Chargée de Cours à l'Université de

Remerciements

Yaoundé I pour l'assistance durant le déroulement des travaux au laboratoire, pour leurs disponibilités, leur maturité scientifique, leurs conseils pertinents et précieux lors de la rédaction de ce manuscrit.

A mes aînés de laboratoire Dr. AMAH Collette, Dr. NTUM Sally-Judith, Dr CHE Dieudonné, Dr. KUN Walter, Dr. KETCHEMEN Kevin, Dr. BEKINDAKA Donatus pour leurs suggestions apportées à ce travail et leur esprit d'équipe pendant le travail.

A mes camarades de promotion, FEUDJIO Chimène NGOUNOUE KAMGA Francis, YEPSEU Adrien, MBANI Arnel, BAMBOCK François, NGOUDJOU Line, KUATE Jocelyn, MAPTUE TADIE Nadège, KEMBOU Vicky, pour leurs assistances, leurs collaborations et leurs suggestions.

A mon épouse Dr. DJUIKOM SADO Gaëlle et mes enfants DEFFOHE KUATE Evan Nathan, NOGUEM KUATE Lyrane Mailys et DJUIKOM KUATE Yasmine Gabriella pour l'amour inconditionnés qu'ils me manifestent et leurs affections.

A ma mère, qui a su jouer le rôle de père et de mère en m'accompagnant depuis la classe de 3^{ème} jusqu'à l'achèvement de ce travail de thèse. Je lui témoigne ainsi ma gratitude.

A tous mes frères et sœurs, pour leurs affections, leurs soutiens moraux et financiers durant toutes mes études universitaires, et pendant des moments difficiles.

A M. KAMGA Sylvestre et l'Abbé Moïse FOTOH KAMGA, qui m'ont soutenu durant ces travaux grâce à leurs expériences académiques et à travers des prières.

A M. WAFO Léonide, pour son soutien financier et son engagement incontesté à promouvoir l'excellence scolaire et académique.

A M. TOTOUOM Nicolas, qui a toujours eu les mots justes pour m'encourager et me soutenir matériellement et moralement dans la réalisation de ce travail.

Table des matières

	Pages
DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
Table des matières	iv
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xvii
ABRÉVIATIONS	xx
RÉSUMÉ	xxi
ABSTRACT	xxiii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTERATURE	6
1.1. Les composés de coordination.....	6
1.2. Les bases de Schiff	6
1.2.1. Préparation des bases de Schiff.....	6
1.2.2. Classification des bases de Schiff	9
1.2.3. Les liaisons hydrogènes dans les bases de Schiff	12
1.2.4. Les applications des bases de Schiff	14
1.3. Biologie de quelques métaux de transition.....	15
1.3.1. Biologie du cuivre	16
1.3.2. Biologie du cobalt	17
1.3.3. Biologie du nickel	18
1.4. Les applications des complexes des bases de Schiff	19
1.5. Les micro-organismes	21
1.5.2. Les levures pathogènes	23
1.6. Les agents antimicrobiens	24
1.6.1. Les agents antibactériens.....	25
1.6.2. Les agents antifongiques	25
1.7. La résistance antimicrobienne	26

1.7.1. Résistance naturelle.....	27
1.7.2. Résistance acquise.....	27
1.8. Les propriétés antimicrobiennes des bases de Schiff	29
1.8.1. Activité antibactérienne des bases de Schiff.....	30
1.8.2. Activité antifongique des bases de Schiff.....	31
1.9. Les propriétés antimicrobiennes des complexes de bases de Schiff	32
1.10. La voltammétrie cyclique	34
1.10.1. Principe de la voltammétrie cyclique.....	34
1.10.2. Comportement voltammétrique cyclique des bases de Schiff et de leurs complexes.....	35
1.11. Activités antioxydantes	37
1.11.1. Généralités sur les radicaux libres	37
1.11.2. Le stress oxydant.....	38
1.11.3. Les systèmes antioxydants	39
1.11.4. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante	41
1.11.5. Les propriétés antioxydantes des bases de Schiff et de leurs complexes ..	42
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES.....	44
2.1. Réactifs	44
2.1.1. Sels métalliques.....	44
2.1.2. Les précurseurs.....	44
2.1.3. Solvants	44
2.1.4. Autres solutions.....	44
2.2. Synthèse des bases de Schiff tridentées.....	44
2.2.1. Synthèse de la base de Schiff H ₂ L ₁	45
2.2.2. Synthèse de la base de Schiff H ₂ L ₂	45
2.3. Synthèse des bases de Schiff tétradentées	45
2.3.1. Synthèse de la base de Schiff H ₂ L ₃	45
2.3.2. Synthèse du ligand base de Schiff H ₂ L ₄	46
2.4. Synthèse des complexes avec les bases de Schiff tridentées.....	46
2.4.1. Méthode générale de synthèse des complexes avec la base de Schiff H ₂ L ₁	46
2.4.2. Méthode générale de synthèse des complexes avec la base de Schiff H ₂ L ₂	46

2.5. Synthèse des complexes avec les bases de Schiff tétradentées	47
2.5.1. Méthode générale de synthèse des complexes avec la base de Schiff H ₂ L ₃	47
2.5.2. Méthode générale de synthèse des complexes avec le ligand H ₂ L ₄	47
2.6. Méthodes de caractérisation des ligands et des complexes	47
2.6.1. L'analyse micro élémentaire	48
2.6.2. Le point de fusion.....	48
2.6.3. Le test de solubilité	48
2.6.4. La mesure de la conductivité molaire	49
2.6.5. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	49
2.6.6. Spectroscopie infrarouge.....	50
2.6.7. Spectrométrie de masse.....	51
2.6.8- Spectroscopie UV-visible	51
2.6.9- Analyse thermogravimétrique	52
2.7. Étude du comportement voltammétrique cycliques en milieu DMF	52
2.7.1. Mode opératoire	52
2.7.2. Conditions expérimentales	53
2.8. Étude des activités biologiques	53
2.8.1. Étude de l'activité antiradicalaire des complexes et ligands par le test au DPPH.....	53
2.8.2. Étude des activités antibactériennes et antifongiques	55
2.8.3. Évaluation de l'activité antifongique <i>in vitro</i>	57
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION	59
3.1. Synthèses et caractérisations des bases de Schiff.....	59
3.1.1. Synthèse des bases de Schiff.....	59
3.1.2. Propriétés physiques et données analytiques des bases de Schiff.....	60
3.1.3. Spectroscopiques infrarouge des bases de Schiff.	62
3.1.4. Spectres RMN- ¹ H des bases de Schiff.....	65
3.1.5. Spectres RMN- ¹³ C des bases de Schiff tétradentées H ₂ L ₃ et H ₂ L ₄	69
3.1.6. Spectres de masse des bases de Schiff.....	71
3.1.7. Spectroscopie UV-Visible des bases de Schiff.....	76
3.2. Synthèses et caractérisations des complexes des bases de Schiff tridentées.....	77

3.2.1. Synthèse des complexes des bases de Schiff tridentées.....	77
3.2.2. Test de solubilité des complexes des bases de Schiff tridentées.	77
3.2.3. Propriétés physiques et données analytiques des complexes des bases de Schiff tridentées.	78
3.2.4. Spectroscopie infrarouge des complexes des bases de Schiff tridentées H_2L_1 et H_2L_2	80
3.2.5. Spectroscopie RMN- 1H des complexes des bases de Schiff tridentées	86
3.2.6. Spectroscopie UV-Visible des complexes des bases de Schiff tridentées ..	87
3.2.7. Analyse thermogravimétrique des complexes des bases de Schiff tridentées	90
3.2.8. Proposition des structures schématiques des complexes des bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2	98
3.3. Synthèses et caractérisations des complexes des bases de Schiff tétradentées ..	99
3.3.1. Synthèse des complexes des bases de Schiff tétradentées H_2L_3 et H_2L_4	99
3.3.2. Test de solubilité des complexes des bases de Schiff tétradentées	100
3.3.3. Propriétés physiques et données analytiques des complexes des bases de Schiff tridentées	101
3.3.4. Spectroscopie infrarouge des complexes des bases de Schiff tétradentées H_2L_3 et H_2L_4	103
3.3.5. Spectres RMN- 1H des complexes des bases de Schiff tétradentées	109
3.3.6. Spectroscopie UV-Visible des complexes des bases de Schiff tétradentées	110
3.3.7. Analyse thermogravimétrique des complexes des bases de Schiff tétradentées.....	113
3.3.8. Proposition de structure des complexes des bases de Schiff tétradentées H_2L_3 et H_2L_4	121
3.4. Voltammétrie cyclique des ligands et des complexes	122
3.4.1. Voltammétrie cyclique des bases de Schiff tridentées H_2L_1 et H_2L_2	122
3.4.2 Voltammétrie cyclique des complexes des ligands tridentés.....	125
3.4.3. Effet du ligand sur le comportement voltammétrique cyclique des complexes.....	129
3.4.4 Voltammétrie cyclique des bases de Schiff tétradentées H_2L_3 et H_2L_4	131
3.4.5. Voltammétrie cyclique des complexes des bases de Schiff tétradentées...	133

3.4.6. Effet du ligand sur le comportement voltammétrique cyclique des complexes.....	138
3.4.7. Étude cinétique des systèmes redox dans les complexes des bases de Schiff tridentées	140
3.4.8. Étude cinétique des systèmes redox dans les complexes des bases de Schiff tétradentées.....	155
3.5. Étude des activités antioxydantes des ligands et des complexes	171
3.5.1. Étude des activités antioxydantes des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes.....	175
3.5.2. Étude des activités antioxydantes des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes.....	176
3.5.3. Détermination des IC ₅₀ des bases de Schiff et de leurs complexes	178
3.6. Étude des activités antimicrobiennes <i>in vitro</i> des ligands et des complexes ...	180
3.6.1. Étude des activités antimicrobiennes <i>in vitro</i> des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes	181
3.6.2. Étude des activités antimicrobiennes <i>in vitro</i> des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes	188
CONCLUSION	195
REFERENCES.....	199
ANNEXE 1: LISTES DES PUBLICATIONS	227
ANNEXE 2 : Spectres RMN- ¹ H des complexes.....	228
ANNEXE 3 : Voltammogrammes cycliques superposés des complexes	230
ANNEXE 4 : Quelques photos des microplates à l'issue des tests antimicrobiens	232
ANNEXE 5 : Photos des tubes contenant des solutions des échantillons pour le test à la DPPH	233

Liste des figures

	Pages
Figure 1: Structure générale des bases de Schiff aldimine	7
Figure 2 : Structure générale des bases de Schiff cétimine	7
Figure 3 : Les structures du <i>cis</i> -platine et de l' <i>auranofin</i> β -D.....	16
Figure 4 : Structures de quelques composés comportant la fonction imine des bases de Schiff.....	29
Figure 5: Structure de la base de Schiff DHADAB.....	30
Figure 6: Structure de la base de Schiff N,N-bis(furan-2-ylméthylène)propane-1,3-diamine	30
Figure 7 : Structure de la base de Schiff 2-[(2-hydroxy-3-méthoxy-benzylidène)-amino]-pyridin-3-ol	31
Figure 8 : Structure de la base de Schiff 3-[[4,6-dihydroxypyrimidin-2-yl)imino]méthyl}naphthalen-2-ol	31
Figure 9 : Structure cristalline des complexes des Ni(II) et Zn(II) avec des bases de Schiff dérivés de salicylaldéhyde (a), 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde (b) et 2-hydroxy-1-napthaldehyde (c)	32
Figure 10: Structure des complexes dimères de Cu(II) avec une base de Schiff tridentée	33
Figure 11 : Structure cristalline du complexe de Co(II) avec une base de Schiff tridentée N-(2-pyridylméthyl)-(L)-alanine	33
Figure 12 : Voltammogramme et grandeurs expérimentales mesurées par voltammétrie cyclique pour un processus réversible	35
Figure 13 : Voltammogrammes cycliques de la base de Schiff A9Y5GPA et de son complexe de Cu (II).....	36
Figure 14 : Voltammogrammes cycliques de la base de Schiff (a) et des complexes de Cobalt(b) ; Nickel(c) et de Cuivre(d)	36

Figure 15: Structure chimique de la vitamine C	39
Figure 16: Structure proposée des complexes antioxydants	42
Figure 17: Structures proposées des complexes antioxydants	43
Figure 18. Spectre infrarouge de la base de Schiff tridentée H_2L_1	62
Figure 19. Spectre infrarouge de la base de Schiff tridentée H_2L_2	63
Figure 20. Spectre infrarouge de la base de Schiff tétradentée H_2L_3	64
Figure 21. Spectre infrarouge de la base de Schiff tétradentée H_2L_4	64
Figure 22. Spectre RMN- 1H de la base de Schiff tridentée H_2L_1	66
Figure 23. Spectre RMN- 1H de la base de Schiff tridentée H_2L_2	66
Figure 24. Spectre RMN- 1H de la base de Schiff tétradentée H_2L_3	67
Figure 25. Spectre RMN- 1H de la base de Schiff tétradentée H_2L_4	68
Figure 26. Spectre RMN- ^{13}C de la base de Schiff tétradentée H_2L_3	70
Figure 27. Spectre RMN- ^{13}C de la base de Schiff tétradentée H_2L_4	70
Figure 28. Spectre de masse de la base de Schiff tridentée H_2L_1	72
Figure 29. Spectre de masse de la base de Schiff tridentée H_2L_2	73
Figure 30. Spectre de masse de la base de Schiff tétradentée H_2L_3	74
Figure 31. Spectre de masse de la base de Schiff tétradentée H_2L_4	75
Figure 32. Spectres UV-Visibles des bases de Schiff.....	76
Figure 33. Spectres infrarouges de la base de Schiff tridentée H_2L_1 et du complexe de $[CuL_1]_2$	81
Figure 34. Spectres infrarouges de la base de Schiff tridentée H_2L_1 et du complexe de $[CoL_1]_2$	81
Figure 35. Spectres infrarouges de la base de Schiff tridentée H_2L_1 et du complexe de $[NiL_1]_2$	82
Figure 36. Spectres infrarouges de la base de Schiff tridentée H_2L_2 et du complexe de $[CuL_2]_2$	83

Figure 37. Spectres infrarouges de la base de Schiff tridentée H_2L_2 et du complexe de $[CoL_2]_2$	84
Figure 38. Spectres infrarouges de la base de Schiff tridentée H_2L_2 et du complexe de $[NiL_2]_2$	84
Figure 39. Spectres UV-Visibles de la base de Schiff H_2L_1 et de ces complexes.....	88
Figure 40. Spectres UV-Visibles de la base de Schiff H_2L_2 et de ces complexes.....	88
Figure 41. Thermogrammes ATG et ATGD du complexe $[CuL_1]_2$	91
Figure 42. Thermogrammes ATG et ATGD du complexe $[CoL_1]_2$	92
Figure 43. Thermogrammes ATG et ATGD du complexe $[NiL_1]_2$	93
Figure 44. Thermogrammes ATG et DSC du complexe $[CuL_2]_2$	94
Figure 45. Thermogrammes ATG et DSC du complexe $[CoL_2]_2$	95
Figure 46. Thermogrammes TGA, DTG et DSC du complexe $[NiL_2]_2$	96
Figure 47. Proposition des structures schématiques des complexes avec les bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2	99
Figure 48. Spectres infrarouges de la base de Schiff tétradentée H_2L_3 et du complexe $[CuL_3]$	104
Figure 49. Spectres infrarouges de la base de Schiff tétradentée H_2L_3 et du complexe $[CoL_3]$	104
Figure 50. Spectres infrarouges de la base de Schiff tétradentée H_2L_3 et du complexe $[NiL_3]$	105
Figure 51. Spectres infrarouges de la base de Schiff tétradentée H_2L_4 et du complexe $[CuL_4]$	106
Figure 52. Spectres infrarouges de la base de Schiff tétradentée H_2L_4 et du complexe $[CoL_4]$	107
Figure 53. Spectres infrarouges de la base de Schiff tétradentée H_2L_4 et du complexe $[NiL_4]$	107
Figure 54. Spectres UV-Visibles de la base de Schiff H_2L_3 et de ces complexes.....	111

Figure 55. Spectres UV-Visibles de la base de Schiff H ₂ L ₄ et de ces complexes.....	111
Figure 56. Thermogrammes ATG et DSC du complexe [CuL ₃]	114
Figure 57. Thermogrammes ATG et DSC du complexe [CoL ₃]	115
Figure 58. Thermogrammes ATG et DSC du complexe [NiL ₃].....	116
Figure 59. Thermogrammes ATG et DSC du complexe [CuL ₄]	117
Figure 60. Thermogrammes ATG et DSC du complexe [CoL ₄]	118
Figure 61. Thermogrammes ATG et DSC du complexe [NiL ₄].....	119
Figure 62. Proposition des structures schématiques des complexes avec les bases de Schiff H ₂ L ₃ et H ₂ L ₄	121
Figure 63. Voltammogramme cyclique de la base de Schiff H ₂ L ₁	122
Figure 64. Voltammogramme cyclique de la base de Schiff H ₂ L ₂	124
Figure 65. Voltammogrammes cycliques du complexe [CuL ₁] ₂ et de la base de Schiff H ₂ L ₁	126
Figure 66. Voltammogrammes cycliques du complexe [CoL ₁] ₂ et de la base de Schiff H ₂ L ₁	126
Figure 67. Voltammogrammes cycliques du complexe [NiL ₁] ₂ et de la base de Schiff H ₂ L ₁	127
Figure 68. Voltammogrammes cycliques du complexe [CuL ₂] ₂ et de la base de Schiff H ₂ L ₂	128
Figure 69. Voltammogrammes cycliques du complexe [CoL ₂] ₂ et de la base de Schiff H ₂ L ₂	128
Figure 70. Voltammogrammes cycliques du complexe [NiL ₂] ₂ et de la base de Schiff H ₂ L ₂	129
Figure 71. Voltammogramme cyclique de la bases de Schiff H ₂ L ₃	131
Figure 72. Voltammogramme cyclique de la bases de Schiff H ₂ L ₄	132
Figure 73. Voltammogrammes cycliques du complexe [CuL ₃] et de la base de Schiff H ₂ L ₃	134

Figure 74. Voltammogrammes cycliques du complexe [CoL ₃] et de la base de Schiff H ₂ L ₃	135
Figure 75. Voltammogrammes cycliques du complexe [NiL ₃] et de la base de Schiff H ₂ L ₃	135
Figure 76. Voltammogrammes cycliques du complexe [CuL ₄] et de la base de Schiff H ₂ L ₄	137
Figure 77. Voltammogrammes cycliques du complexe [CoL ₄] et de la base de Schiff H ₂ L ₄	137
Figure 78. Voltammogrammes cycliques du complexe [NiL ₄] et de la base de Schiff H ₂ L ₄	138
Figure 79. Évolution des courants de pics dans les complexes [CuL ₁] ₂ (a) et [CuL ₂] ₂ (b) en fonction de la vitesse de balayage pour le système Cu(II)/Cu(I).....	140
Figure 80. Variation de E _{pc} en fonction de Log V pour le complexe [CuL ₁] ₂ (a) et [CuL ₂] ₂ (b)	142
Figure 81. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe [CuL ₁] ₂	143
Figure 82. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe [CuL ₂] ₂	143
Figure 83. Balayage répétitif de 20 cycles à la vitesse 10 mV.s ⁻¹ pour les complexes [CuL ₁] ₂ (a) et [CuL ₂] ₂ (b)	144
Figure 84. Évolution des courants de pics des complexes [CoL ₁] ₂ (a) et [CoL ₂] ₂ (b) en fonction de la vitesse de balayage pour le système Co(III)/Co(II).....	145
Figure 85. Variation de E _{pc} en fonction de Log V pour les complexes [CoL ₁] ₂ (a) et [CoL ₂] ₂ (b)	147
Figure 86. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe [CoL ₁] ₂	148
Figure 87. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe [CoL ₂] ₂	148

Figure 88. Balayage répétitif de 20 cycles à la vitesse 10 m.s^{-1} pour les complexes $[\text{CoL}_1]_2$ et $[\text{CoL}_2]_2$	149
Figure 89. Évolution des courants de pics des complexes $[\text{NiL}_1]_2$ (a) et $[\text{NiL}_2]_2$ (b) en fonction de la vitesse de balayage pour le système Ni(III)/Ni(II)	150
Figure 90. Variation de E_{pc} et E_{pa} en fonction de $\text{Log } V$ pour les complexes $[\text{NiL}_1]_2$ (a) et $[\text{NiL}_2]_2$ (b).....	152
Figure 91. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[\text{NiL}_1]_2$	153
Figure 92. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_{pa} = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[\text{NiL}_2]_2$	153
Figure 93. Balayage répétitif de 20 cycles à la vitesse 10 m.s^{-1} pour les complexes $[\text{NiL}_1]_2$ (a) et $[\text{NiL}_2]_2$ (b)	154
Figure 94. Évolution des courants de pics des complexes $[\text{CuL}_3]$ et $[\text{CuL}_4]$ en fonction de la vitesse de balayage pour le système Cu(III)/Cu(II)	155
Figure 95. Variation de E_{pc} en fonction de $\text{Log } V$ pour les complexes $[\text{CuL}_3]$ (a) et $[\text{CuL}_4]$ (b).....	157
Figure 96. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $[\text{CuL}_3]$	158
Figure 97. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[\text{CuL}_4]$	159
Figure 98. Balayage répétitif de 20 cycles à la vitesse 10 m.s^{-1} pour les complexes $[\text{CuL}_3]$ et $[\text{CuL}_4]$	160
Figure 99. Évolution des courants de pics des complexes $[\text{CoL}_3]$ et $[\text{CoL}_4]$ en fonction de la vitesse de balayage pour le système Co(III)/Co(II)	161
Figure 100. Variation de E_{pc} en fonction de $\text{Log } V$ pour les complexes $[\text{CoL}_3]$ (a) et $[\text{CoL}_4]$ (b).....	163
Figure 101. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[\text{CoL}_3]$	164

Figure 102. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[CoL_4]$	164
Figure 103. Balayage répétitif de 20 cycles à la vitesse 10 m.s^{-1} pour les complexes $[CoL_3]$ et $[CoL_4]$	165
Figure 104. Évolution des courants de pics des complexes $[NiL_3]$ et $[NiL_4]$ en fonction de la vitesse de balayage pour le système Ni(III)/Ni(II)	166
Figure 105. Variation de E_{pc} en fonction de $\text{Log } V$ pour les complexes $[NiL_3]$ (a) et $[NiL_4]$ (b)	168
Figure 106. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[NiL_3]$	169
Figure 107. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[NiL_4]$	169
Figure 108. Balayage répétitif de 20 cycles à la vitesse 10 m.s^{-1} pour les complexes $[NiL_3]$ et $[NiL_4]$	170
Figure 109. Évolution du pouvoir antioxydant de la base de Schiff H_2L_1 et ses complexes.	175
Figure 110. Évolution du pouvoir antioxydant de la base de Schiff H_2L_2 et ses complexes.	175
Figure 111. Évolution du pouvoir antioxydant de la base de Schiff H_2L_3 et ses complexes.	177
Figure 112. Évolution du pouvoir antioxydant de la base de Schiff H_2L_4 et ses complexes.	177
Figure 113. IC_{50} des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes.....	179
Figure 114. IC_{50} des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes.	180
Figure 115. Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes	183
Figure 116. Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tridentés et de leurs complexes	184

Figure 117. Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes sur les souches bactériennes.	190
Figure 118. Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes sur les souches fongiques.	191
Figure 119. Spectre RMN- ¹ H du complexe [ML ₁] ₂ et [ML ₂] ₂ (M= Cu, Co et Ni).....	228
.....	229
Figure 120. Spectre RMN- ¹ H des complexes des bases de Schiff tétradentées	229
Figure 121. Voltammogrammes cycliques superposés des complexes des bases de Schiff tridentées	230
Figure 122. Voltammogrammes cycliques superposés des complexes des bases de Schiff tétradentées	231

Liste des tableaux

	Pages
Tableau I : Quelques exemples de bases de Schiff en fonction du nombre d'atomes donneurs.....	9
Tableau II : Description des quelques souches bactériennes	23
Tableau III: Description des quelques souches fongiques.....	24
Tableau IV. Quelques microorganismes pathogènes, les maladies causées, les agents antimicrobiens utilisés pour le traitement et le niveau de résistance.	28
Tableau V : Propriétés physiques et données analytiques des bases de Schiff	61
Tableau VI : Les principales vibrations dans les bases de Schiff.....	65
Tableau VII : Données spectrales RMN- ¹ H des bases de Schiff.....	69
Tableau VIII: Solubilité des complexes des bases de Schiff tridentées	78
Tableau IX : Propriétés physiques et données analytiques des complexes des bases de Schiff H ₂ L ₁ et H ₂ L ₂	79
Tableau X : Les principaux pics des vibrations dans les complexes des bases de Schiff tridentées.....	86
Tableau XI : Données spectrales RMN- ¹ H des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes	87
Tableau XII. Données spectrales UV-vis des ligands H ₂ L ₁ et H ₂ L ₂ et de leurs complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II) correspondant	89
Tableau XIII: Données thermogravimétriques des complexes des bases de Schiff tridentées H ₂ L ₁ et H ₂ L ₂	97
Tableau XIV: Solubilité des complexes des bases de Schiff tétradentées.....	100
Tableau XV : Propriétés physiques et données analytiques des complexes des bases de Schiff tétradentés H ₂ L ₃ et H ₂ L ₄	102
Tableau XVI : Les principales fréquences de vibration des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes.....	108

Tableau XVII : Données spectrales RMN- ¹ H des complexes des bases de Schiff tétradentées	110
Tableau XVIII. Données spectrales UV-vis des ligands H ₂ L ₃ et H ₂ L ₄ et de leurs complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II) correspondant	112
Tableau XIX: Données de l'analyse thermogravimétrique des complexes des bases de Schiff tétradentées H ₂ L ₃ et H ₂ L ₄	120
Tableau XX : Données voltammétriques cycliques des bases de Schiff tridentées H ₂ L ₁ et H ₂ L ₂ ainsi que leurs complexes correspondants	130
Tableau XXI : Données voltammétriques cycliques des bases de Schiff H ₂ L ₃ et H ₂ L ₄ ainsi que leurs complexes correspondant.	139
Tableau XXII. Les principales grandeurs contrôlées par le système redox Cu(II)/Cu(I) dans les complexes [CuL ₁] ₂ et [CuL ₂] ₂	141
Tableau XXIII. Les principales grandeurs contrôlées par le système Co(III)/Co(II) dans les complexes [CoL ₁] ₂ et [CoL ₂] ₂	146
Tableau XXIV. Les principales grandeurs contrôlées par le système Ni(III)/Ni(II) dans les complexes [NiL ₁] ₂ et [NiL ₂] ₂	151
Tableau XXV. Les principales grandeurs contrôlées par le système Cu(III)/Cu(II) dans les complexes [CuL ₃] et [CuL ₄].....	156
Tableau XXVI. Les principales grandeurs contrôlées par le système Co(III)/Co(II) dans les complexes [CoL ₃] et [CoL ₄]	162
Tableau XXVII. Les principales grandeurs contrôlées par le système Ni(III)/Ni(II) dans les complexes [NiL ₃] et [NiL ₄].....	167
Tableau XXVIII : Absorbances des échantillons à l'issue de l'incubation en fonction de la concentration.....	173
Tableau XXIX : Activité antioxydante des échantillons à l'issue du test en fonction de la concentration.....	174
Tableau XXX: IC ₅₀ des bases de Schiff et de leurs complexes.	178

Tableau XXXI: Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes sur les souches bactériennes	182
Tableau XXXII : Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes sur les souches fongiques	182
Tableau XXXIII: Concentrations minimales inhibitrices (CMI), des concentrations minimales bactéricides (CMB) des bases de Schiff et de leurs complexes.	186
Tableau XXXIV: Concentrations minimales inhibitrices (CMI), des concentrations minimales fongicides (CMF) des bases de Schiff et de leurs complexes. ..	186
Tableau XXXV: Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes sur des souches bactériennes.....	189
Tableau XXXVI: Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes sur des souches fongiques.....	189
Tableau XXXVII: Concentrations minimales inhibitrices (CMI), des concentrations minimales bactéricides (CMB) des bases de Schiff et de leurs complexes.	193
Tableau XXXVIII: Concentrations minimales inhibitrices (CMI), des concentrations minimales fongicides (CMF) des bases de Schiff et de leurs complexes ...	193

ABRÉVIATIONS

ADN:	Acide Désoxyribose Nucléide
ATG:	Analyse Thermogravimétrique
ATD:	Analyse Thermique Différentielle
CMB:	Concentrations Minimales Bactéricides
CMF:	Concentrations Minimales Fongicides
CMI:	Concentrations Minimales Inhibitrices
DPPH:	2,2- diphényl-1-picrylhydrazyl
DMSO:	Diméthyl sulfoxyde
DMF:	Diméthyl formamide
DMSO:	Diméthyl sulfoxyde
DSC:	Calorimétrie Différentielle à balayage
ERO:	Espèces Réactives Oxygénées
FRAP:	Ferric Reducing Antioxidant Power
H ₂ L ₁	1-((E)-(2-mercaptophénylimino) méthyl) naphthalen-2-ol
H ₂ L ₂	1-((E)-(2-mercaptophénylimino) méthyl) phénylen-2-ol
H ₂ L ₃	N,N'-bis((2-hydroxy-1-phenyl)methylidene)- 4-nitrophényl-1,2-diamine
H ₂ L ₄	N,N'-bis((2-hydroxy-1-naphthyl)methylidene)- 4-nitrophényl-1,2-diamine
IR:	Infra Rouge
TAC:	Capacité Antioxydante Totale
TEAC:	Trolox équivalent Antioxidant Capacity
UV-vis:	Ultraviolet -Visible

RÉSUMÉ

Une série de complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II) a été synthétisée à partir de deux bases de Schiff tridentées et de deux bases de Schiff tétradentées, en utilisant l'éthanol et le méthanol comme solvants. Tous les composés ont été synthétisés par chauffage à reflux dans une gamme de température allant de 56-70°C. Les composés synthétisés, obtenus avec un rendement compris entre 60-92 %, ont été caractérisés à l'aide des méthodes telles que : l'analyse micro-élémentaire, le point de fusion, le test de solubilité, la mesure de la conductivité molaire, la spectroscopie de masse, la Résonance Magnétique Nucléaire, la spectroscopie infrarouge, UV/Visible et de l'analyse thermogravimétriques. Tous les composés synthétisés sont solubles dans le DMSO et dans le DMF. Les ligands fondent à des températures allant de 120° à 160°C tandis que les résidus de décomposition des complexes fondent à des températures supérieures à 306°C limite de l'appareil utilisé. A la lumière des études spectroscopiques, les bases de Schiff synthétisées se sont coordonnées aux métaux *via* les atomes d'azote des groupes azométhine, d'oxygène du groupe phénol, naphthol et de soufre du groupe thiophénol, formant ainsi des agents chélatant tridentées et tétradentées. La mesure de la conductivité molaire indique une nature moléculaire pour tous les complexes. Une géométrie plan carré a été envisagé pour les complexes [CuL₁]₂, [CuL₂]₂, [CoL₃] et [CoL₄] tandis qu'une géométrie tétraédrique a été envisagé pour les complexes de Co(II) et Ni(II) avec les ligands H₂L₁ et H₂L₂. Par ailleurs, une géométrie pyramidal à base carré a été envisagé pour les complexes de Cu(II) et Ni(II) avec les ligands H₂L₃ et H₂L₄. L'étude voltammétrique cyclique des complexes indique des systèmes redox Cu(II)/Cu(I), Co(III)/Co(II), Co(II)/Co(0) Ni(II)/Ni(I) et Ni(III)/Ni(II) pour les complexes des bases de Schiff tridentées tandis qu'on a les systèmes redox Cu(III)/Cu(II), Co(III)/Co(II), et Ni(III)/Ni(II) pour les complexes des bases de Schiff tétradentées. L'étude de la cinétique des différents systèmes a montré que le régime est purement diffusionnel dans chaque cas et que les systèmes redox sont pour la plupart quasi-réversibles. Les bases de Schiff et leurs complexes ont tous des activités antioxydantes faibles comparées à celles du Trolox qui est la référence utilisée. Par ailleurs, les bases de Schiff H₂L₁ et H₂L₂ présentent une importante activité antioxydante proche de celle du Trolox et qui évolue de la même façon. Cette importante activité

antioxydante comparée à celles des complexes est certainement due à la présence des protons phénolique, naphtholique et thiophénolique qui sont facilement donnés au radical DPPH. Par contre tous les complexes des bases de Schiff tétradentées ont présentés des activités antioxydantes importantes comparées à celle de leurs ligands correspondants H_2L_3 et H_2L_4 . Pour les activités antimicrobiennes, les complexe $[CuL_2]_2$, $[CoL_1]_2$, $[CuL_3]$, $[CoL_3]$, $[CuL_4]$, $[CoL_3]$ se sont montrés plus actifs que les ligands sur *Escherichia coli* tandis que les complexes $[CuL_1]_2$, $[CoL_1]_2$, $[NiL_2]_2$ et $[CuL_3]$ se sont révélés plus actifs que les ligands sur *Staphylococcus aureus*. Par ailleurs $[CuL_1]_2$, $[NiL_1]_2$, $[NiL_2]_2$ et $[NiL_3]$ se sont révélés plus actif que les ligands sur *Proteus mirabilis*. La base de Schiff H_2L_2 et le complexe $[NiL_2]_2$ se sont comportés comme des bons fongicides avec des concentrations minimales inhibitrice $CMI \leq 20 \mu\text{g/mL}$ et des concentrations minimales fongicides $CMF \leq 128 \mu\text{g/mL}$. Il est également important de noter que la base de Schiff H_2L_2 présente une activité appréciable ($CMI \leq 20 \mu\text{g/mL}$) sur *Candida albicans*, *Candida krusei* et *Candida parapsilosis*

Mots clés: Bases de Schiff tridentées et tétradentée, 4-nitro-orthophénylènediamine, complexes des métaux, voltammetrie cyclique, activité biologique.

ABSTRACT

A series of Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes were synthesized from two tridentate and two tetradentate Schiff bases, using ethanol and methanol as solvents. All compounds were synthesized by reflux in the temperature range of 56-70°C. The synthesized compounds, were obtained in the % yield range between 60-92%. They were characterized using methods such as: micro-elemental analysis, melting point, solubility test, molar conductivity measurement, mass spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance, infrared, UV/Visible spectroscopy and thermogravimetric analysis. All synthesized compounds are soluble in DMSO and DMF. The ligands melt at temperatures ranging from 120° to 160°C while the decomposition residues of the complexes melt at temperatures above 306°C (temperature limit of the apparatus used). Based on spectroscopic studies, the synthesized Schiff bases coordinates to metals via the nitrogen atoms of the azomethine, oxygen of the phenol, naphthol and sulfur atoms of the thiophenol groups, forming tridentate and tetradentate chelating agents. Molar conductivity measurement indicates a molecular nature for all complexes. A square planar geometry was considered for the $[CuL_1]_2$, $[CuL_2]_2$, $[CoL_3]$ and $[CoL_4]$ complexes while a tetrahedral geometry was considered for the Co(II) and Ni(II) complexes with the H_2L_1 and H_2L_2 ligands. On the other hand, a pyramidal geometry with a square base was considered for the Cu(II) and Ni(II) complexes with the ligands H_2L_3 and H_2L_4 . The cyclic voltammetric study of the complexes indicates Cu(II)/Cu(I), Co(III)/Co(II) redox systems, Co(II)/Co(0) Ni(II)/Ni(I) and Ni(III)/Ni(II) redox systems for the complexes of tridentate Schiff bases while Cu(III)/Cu(II), Co(III)/Co(II), and Ni(III)/Ni(II) redox systems for the complexes of tetradentate Schiff bases. The study of the kinetics of the different systems showed that the regime is purely diffusional in each case and that the redox systems are mostly quasi-reversible. The Schiff bases and their complexes all have low antioxidant activities compared to those of Trolox which is the reference used. On the other hand, the Schiff bases H_2L_1 and H_2L_2 show a high antioxidant activity close to that of Trolox and which evolves in the same way. This important antioxidant activity compared to those of the complexes is certainly due to the presence of phenolic, naphtholic and thiophenolic protons which are easily given to the DPPH radical. On the other hand, all the complexes of the tetradentate Schiff bases presented significant

antioxidant activities compared to that of their corresponding ligand H₂L₃ and H₂L₄. For antimicrobial activities, [CuL₂]₂, [CoL₁]₂, [CuL₃], [CoL₃], [CuL₄], [CoL₃] complexes were more active than the ligands on *Escherichia coli* while [CuL₁]₂, [CoL₁]₂, [NiL₂]₂ and [CuL₃] complexes were more active than the ligands on *Staphylococcus aureus*. On the other hand, [CuL₁]₂, [NiL₁]₂, [NiL₂]₂ and [NiL₃] were more active than the ligands on *Proteus mirabilis*. Schiff's base H₂L₂ and the [NiL₂]₂ complex performed as good fungicides with minimum inhibitory concentrations MIC ≤ 20 μg/mL and minimum fungicidal concentrations MFC ≤ 128 μg/mL. It is also important to note that Schiff base H₂L₂ showed appreciable activity (MIC ≤ 20 μg/mL) on *Candida albicans*, *Candida krusei* and *Candida parapsilosis*.

Keywords: Tridentate, tetradentate Schiff bases, 4-nitro-orthophenylenediamine, metal complexes, cyclic voltammetry, biological activity.

INTRODUCTION

L'élaboration des nouveaux composés de coordination à partir des ligands organiques est devenue un axe de recherche attrayant, vers lequel plusieurs chercheurs se sont penchés pour le développement de la chimie de coordination à travers des molécules biologiques, bio inorganiques et organiques-inorganiques [1]. Ces dernières années, la synthèse des complexes de métaux de transition avec les bases de Schiff s'est avérée une issue prometteuse et est devenue un challenge tant en chimie de coordination qu'en chimie biologique ceci à cause de leur utilisation comme modèle pour les matériaux fonctionnels [2,3]. Ainsi, la chimie et la biologie font aujourd'hui partie de notre environnement quotidien, ces deux disciplines étant à la croisée de chemin dans de nombreuses industries et de nombreux secteurs de la vie [2,3].

Les bases de Schiff sont une classe importante de composés organiques de plus en plus utilisées pour leur flexibilité synthétique, leur caractère chélatant et leur facilité à se coordiner aux métaux [4,5]. Les bases de Schiff tridentées et tétradentées ont reçu une attention particulière à cause de leur structure similaire à celle des porphyrines qui sont des molécules importantes pour le fonctionnement de plusieurs systèmes biologiques [6,7]. L'intérêt accordé aux bases de Schiff est également dû à leurs structures similaires à celles des composés biologiques naturels ceci par la présence de la fonction azométhine ($-N=CH-$) qui est importante dans l'élucidation du mécanisme de transformation et de racémisation des réactions biologiques [8–11]. Les bases de Schiff comme la plupart des protéines sont riches en électrons tandis que les ions métalliques sont pauvres en électrons. Cela peut entraîner une tendance naturelle pour les ions métalliques à se lier et interagir avec les bases de Schiff ou d'autres molécules organiques pouvant ainsi accroître l'activité biologique de celles-ci [12]. Ce même principe est aussi mis en pratique dans l'affinité des ions métalliques pour les molécules cruciales à la vie et comportant les atomes d'oxygène et d'azote telle que l'hémoglobine [13]. Étant donné la large portée de l'interaction des ions métalliques en biologie, il n'est pas surprenant de voir l'évolution de la nature à incorporer des ions métalliques dans les fonctions biologiques essentielles [13].

Les métaux jouent des rôles variés en biologie tels que le transport de l'oxygène dans l'organisme et assurent le déplacement des électrons [14]. L'exemple de l'hémoglobine, protéine qui contient l'ion métallique fer(III), assure le transport de l'oxygène et est, par conséquent, le chemin par lequel cette molécule vitale est véhiculée aux tissus vivants. De façon similaire, les minéraux contenant le calcium sont des constituants fondamentaux des os et de la structure du squelette du corps humain. De plus, les métaux tels que le cuivre, le cobalt, le nickel, le zinc, le fer et le manganèse sont incorporés dans les protéines catalytiques et les métallo-enzymes qui facilitent une multitude de réactions chimiques nécessaires à la vie [14]. Vu les propriétés variées que présentent les bases de Schiff et les métaux de transition tels que le cobalt, le nickel et le cuivre, une interaction entre eux pourrait aboutir à la formation des composés ayant des propriétés intéressantes.

Aujourd'hui, le monde fait face au problème de la résistance accrue des microorganismes pathogènes aux antibiotiques existants. Cela se traduit par une recrudescence des infections qu'on croyait vaincues (cholera) et la naissance de nouvelles infections (Covid 19) [15]. Cette perte d'efficacité de certains antibiotiques nécessite la recherche des nouveaux agents antimicrobiens potentiels et ayant des modes d'action différents. C'est la raison pour laquelle les chimistes travaillent en synergie avec les biologistes afin de comprendre les aspects structuraux et électroniques, puis les mécanismes des sites actifs de métalloprotéines. Cette approche vise à synthétiser et caractériser de petits composés modèles qui miment uniquement les propriétés spécifiques de ces sites actifs, porte le nom de chimie biomimétique [16,17].

Dans cette optique, les complexes des métaux avec les bases de Schiff tridentées et tétradentées comportant les atomes N-, O-, et/ou S- donneurs, ont retenu notre attention grâce à leurs structures similaires à celle de plusieurs systèmes biologiques et à leurs applications multiples dans les domaines industriel, électrochimique, biologique et thérapeutique [18,19]. La chimie des complexes des métaux avec les bases de Schiff ne cessent de faire l'objet des travaux de recherche dans le domaine médical à travers leurs activités antibactérienne et antifongique [20], antivirale [21], anti-tumourique [22], anti cancérogène [23]. Les bases de Schiff dérivés de la salicylaldéhyde et de l'éthylène diammine (*Salen*) et leurs complexes ont particulièrement joué un rôle important dans

le développement de la chimie bio-inorganique, ceci étant favorisé par les liaisons hydrogènes intermoléculaires formées entre l'azote du groupe (-N=CH-) et l'hydrogène du groupe hydroxyle (-OH) qui joue un rôle significatif dans les mécanismes biochimiques [24,25]. De par leurs structures, dans laquelle le groupe phénoxy est présent, les bases de Schiff de type *Salen* peuvent se comporter comme des radicaux organiques, ce qui leur confère des propriétés antioxydantes remarquables dont la complexation pourrait apporter une amélioration [26].

Depuis la découverte de la galactose oxydase au cours des années 90, l'interaction des métaux de transition avec les radicaux organiques, en particulier les phénoxyes, est devenue un domaine de recherche très actif [26]. Des corrélations considérables ont été observées entre les potentiels redox des composés et leurs propriétés antioxydantes. Il est prouvé que les composés présentant des fortes activités antioxydantes sont oxydés à des potentiels relativement bas et par conséquent le potentiel du pic d'oxydation d'un composé peut être utilisé comme un indicateur général de sa capacité à récupérer les radicaux libres. La connaissance des effets électroniques et stériques qui contrôlent les procédés d'oxydo-réduction de ces composés offre une occasion très intéressante de recherche et peut être cruciale dans le développement des nouveaux composés [27]. Il y a donc un grand intérêt à déterminer le comportement électrochimique des bases de Schiff et de leurs complexes, puis de mettre un accent sur la compréhension de la relation entre le potentiel redox, la structure et leurs activités biologiques. La voltammétrie cyclique est une méthode convenable et largement utilisée pour l'étude des systèmes d'oxydoréduction et la détermination de la réactivité des systèmes électro-actifs tels que les bases de Schiff et leurs dérivés [27]. Force est de constater qu'il n'est pas nécessaire de se lancer seulement dans la synthèse des composés pour évaluer leurs propriétés biologiques mais aussi de s'intéresser à la synergie qui peut exister entre les structures des composés synthétisés, leurs comportements électrochimiques et leurs propriétés biologiques.

Les complexes des métaux ont longtemps été exploités dans les industries optiques, électromagnétiques, alimentaires et même en médecine. Mais ces composés font face aujourd'hui à de nombreux défis parmi lesquels, le problème de stabilité,

l'obtention des structures exactes, la résistance microbienne face aux antibiotiques existant et la présence de plus en plus des radicaux libre dans l'organisme.

Connaissant l'effet stabilisant des ligands bases de Schiff chélates, leurs propriétés antimicrobiennes et antioxydantes, la capacité des composés polyphénoliques et des oligo-éléments à inhiber les radicaux libre, on se demande alors si en combinant tous ces paramètre nous pourront élaborer des complexes stables, moins toxiques, présentant des propriétés antimicrobiennes et antioxydants encore plus remarquables à travers des mécanismes d'actions plus efficaces.

Nous allons dans le cadre de ce travail, synthétiser et caractériser des complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II) avec des bases de Schiff tridentés et tétradentées, en suite mettre en évidence leurs propriétés redox et thermiques, puis évaluer leurs propriétés antibactériennes, antifongiques et antioxydantes.

Pour arriver à bout de notre objectif, nous allons tour à tour :

- Synthétiser les ligands bases de Schiff tridentées dérivés de la salicylaldéhyde, de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde et de 2-aminothiophénol.
- Synthétiser les ligands bases de Schiff tétradentées dérivés de la salicylaldéhyde, de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde et de 4-nitro-orthophénylène diamine.
- Caractériser les ligands bases de Schiff à l'aide des méthodes physico-chimiques (solubilité, le point de fusion, la conductivité), spectroscopiques (infra rouge, RMN ^1H , RMN ^{13}C et ultraviolet) et de l'analyse thermogravimétrique;
- Synthétiser les complexes de Cobalt(II), Nickel(II) et Cuivre(II) avec les ligands préalablement synthétisés.
- Caractériser les ligands bases de Schiff à l'aide des méthodes physico-chimiques (solubilité, le point de fusion, la conductivité), spectroscopiques (infra rouge, RMN ^1H , et ultraviolet) et de l'analyse thermogravimétrique;
- Évaluer le comportement voltammétrique cycliques des ligands et des complexes
- Évaluer l'activité antioxydante des ligands et de leurs complexes
- Évaluer les activités antibactériennes et antifongiques des ligands et de leurs complexes.

Ce rapport du travail est reparti sur trois chapitres.

Le premier chapitre porte d'abord sur une mise au point bibliographique des bases de Schiff : leur définition et historique, leur préparation, leurs classes et leurs domaines d'application ainsi que celles de leurs complexes. Puis un rappel des travaux antérieurs effectués sur les bases de Schiff et leurs complexes, leurs activités biologiques et leurs comportements électrochimiques.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des techniques et protocoles expérimentaux mis en œuvre dans ce travail.

Enfin, les résultats obtenus de la synthèse, de la caractérisation, de l'élucidation des structures des composés, de leurs comportements voltammétriques cycliques et de leurs activités antibactériennes, antifongiques et antioxydants sont interprétés à la lumière de la littérature dans le troisième chapitre.

Nous terminerons ce document par une conclusion et des perspectives.

CHAPITRE I

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1. Les composés de coordination

Les composés de coordination encore appelés complexes de métaux sont des édifices polyatomiques constitués d'au moins un centre métallique autour duquel sont fixés des ligands (molécules ou des ions). Les composés de coordination ont trouvé des vastes applications dans les processus métallurgiques, en chimie analytique et en chimie médicinale[28]. Les composés de coordination ont été longtemps étudiés à cause de leurs structures attirantes pourvues de multiples applications dans la catalyse, pour les matériaux multifonctionnels dans le magnétisme, dans les matériaux conducteurs, les matériaux luminescents, les matériaux optiques et également comme précurseurs pour la fabrication des films semi-conducteurs et la synthèse des nanoparticules [29–31]. Les applications variées que possèdent les composés de coordination suscitent beaucoup de curiosité en chimie de coordination, car de plus en plus, l'on s'intéresse à la synthèse des nouveaux ligands dans le but d'obtenir des nouveaux composés de coordination pouvant présenter des applications plus innovantes. C'est dans cet ordre d'idée que les bases de Schiff ont reçu une attention particulière dans la synthèse des complexes des métaux.

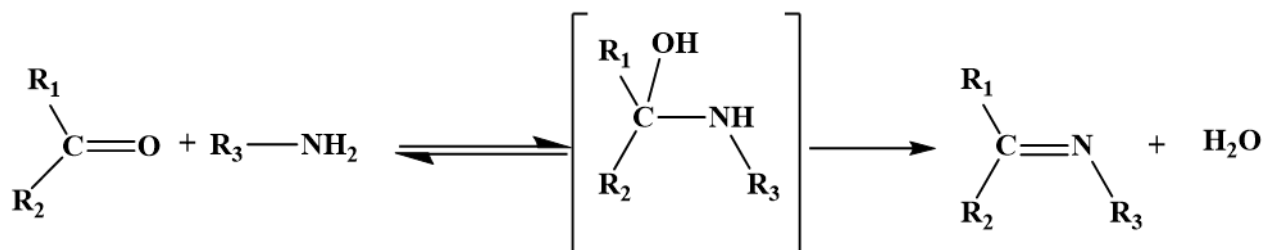
1.2. Les bases de Schiff

Les bases de Schiff sont des bons agents chélatants qui forment des composés de coordination stables avec les métaux de transition en se liant à travers l'atome d'azote de la fonction imine, fonction caractéristique des bases de Schiff. Les bases de Schiff sont une classe importante de ligand dû à leur flexibilité synthétique, leur sélectivité, leur capacité d'agir comme ligand polydenté N-, O- et/ou S-donneur et leur ressemblance structurelle avec les substances biologiques naturelles [32–34]. Les applications variées que révèlent les bases de Schiff sont due à leurs diversités structurales [35–37].

1.2.1. Préparation des bases de Schiff

Les bases de Schiff ont été synthétisées pour la première fois par la méthode classique découverte par Hugo Schiff en 1864[38]. En effet, les bases de Schiff sont obtenues par réaction de condensation entre une amine primaire et un aldéhyde ou une

cétone (composé carbonylé) sous diverses conditions et dans des solvants différents (équation 1)[38–40].



Équation 1: Réaction générale de synthèse des bases de Schiff

Une base de Schiff est un composé azoté analogue aux aldéhydes ou aux cétones dans lequel la fonction carbonyle (C=O) a été remplacée par une fonction imine ou azométhine (C=N-). Nous devons noter que deux familles de composés peuvent être obtenues selon qu'on utilise un aldéhyde ou une cétone comme réactif :

- Si un aldéhyde est utilisé comme précurseur, le produit obtenu est un aldimine de formule générale donnée par la figure 1.

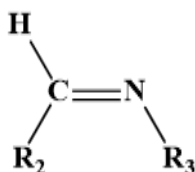


Figure 1: Structure générale des bases de Schiff aldimine

- Si une cétone est utilisée comme réactif et le produit obtenu est un cétime de formule générale donnée par la figure 2.

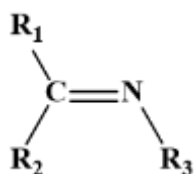
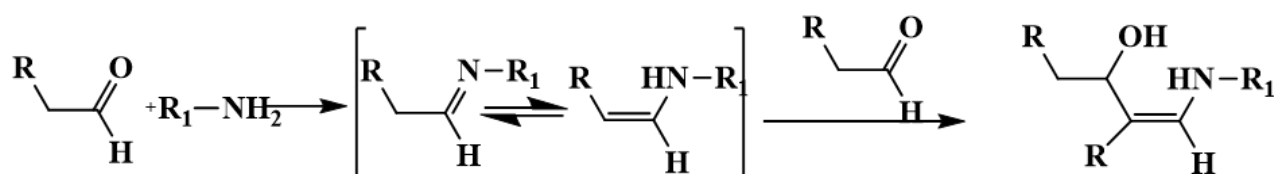


Figure 2 : Structure générale des bases de Schiff cétime

Il a été prouvé que les réactions avec les cétones sont très lentes comparées à celles avec les aldéhydes, car la base de Schiff résultante de l'aldéhyde présente moins de gênes stériques que celle résultante d'une cétone [37,41,42]. De plus, la densité électronique sur l'atome de carbone du groupe carbonyle est plus faible dans le cas de l'aldéhyde que dans le cas de la cétone faisant en sorte que l'efficacité de l'attaque nucléophile de l'amine soit régulée [37,41,42]. Les réactions avec les cétones

aliphatiques nécessitent une température élevée, un temps de réaction assez long et parfois un catalyseur acide dont le rôle est d'activer la fonction cétone. Tandis que les cétones aromatiques sont encore moins réactives et nécessitent des conditions très difficiles pour obtenir la base de Schiff [41,42]. Les bases de Schiff dérivées des aldéhydes et des cétones aromatiques sont plus stables à cause de la conjugaison dans le cycle alors que ceux dérivées des aldéhydes et des cétones aliphatiques sont relativement moins stables et se polymérisent aisément à cause de la formation d'un produit de condensation provenant d'une réaction du type aldolique (équation 2) [41,42].



Equation 2: Réaction de condensation de type aldolique avec les aldéhydes aliphatiques

La réaction de synthèse des bases de Schiff conduit également à la formation de la molécule d'eau qui influence le rendement de la réaction en favorisant une réaction réversible[43]. Les agents déshydratants tels que MgSO_4 , Na_2SO_4 peuvent être utilisés favorisant ainsi la formation de la base de Schiff. Aujourd'hui, plusieurs méthodes de synthèse des bases de Schiff ont été expérimentées, c'est le cas par exemple de la méthode par irradiation microonde, le chauffage à reflux et l'agitation à température ambiante[44–48]. La réaction de synthèse d'une base de schiff peut être accélérée par ajout d'un acide (acide acétique) ou d'une base. Les bases de Schiff sont des solides qui précipitent au fur et à mesure de leur formation dans le milieu réactionnel facilitant ainsi leur éventuelle séparation qui peut être aisément réalisée par filtration [44–48].

La littérature présente un grand nombre de bases de Schiff déjà synthétisées, mais cette classe de composés continue à faire l'objet de plusieurs travaux due à l'existence d'un grand nombre d'amines, d'acides aminés, d'aldéhydes et de cétones disponibles représentant ainsi les précurseurs des réactions de condensation conduisant à la formation de différentes bases de Schiff.

1.2.2. Classification des bases de Schiff

Les bases de Schiff peuvent être classées en fonction du nombre de site de coordination, du nombre d'atomes donneurs, en fonction de la nature des précurseurs utilisés et en fonction des substituants comme mentionné dans le tableau I.

Tableau I : Quelques exemples de bases de Schiff en fonction du nombre d'atomes donneurs

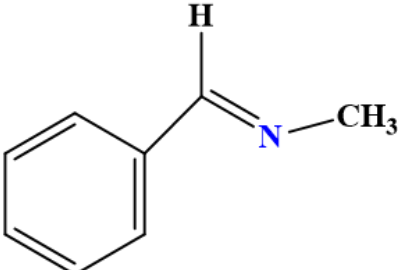
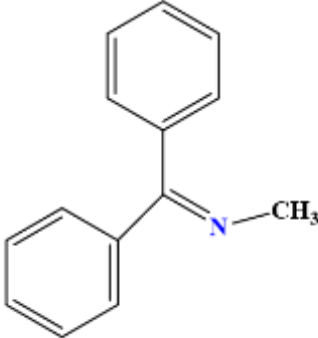
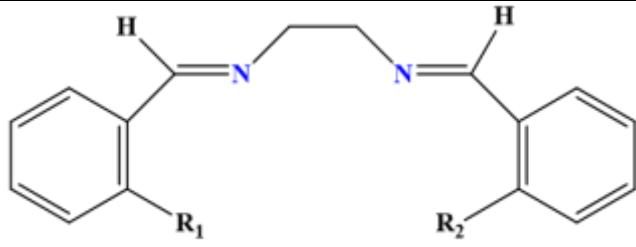
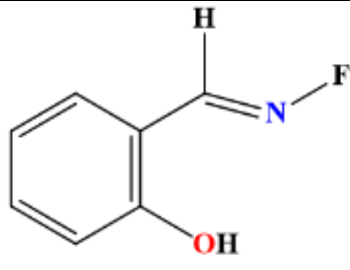
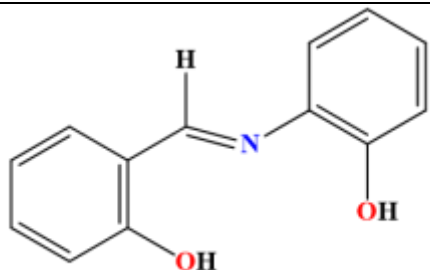
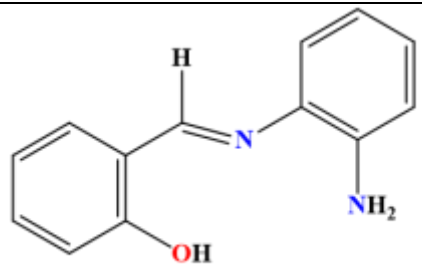
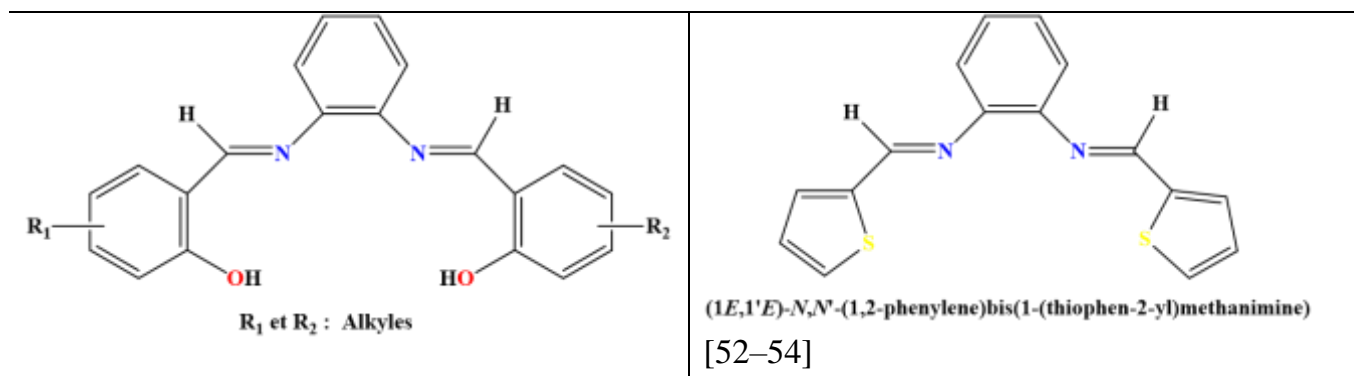
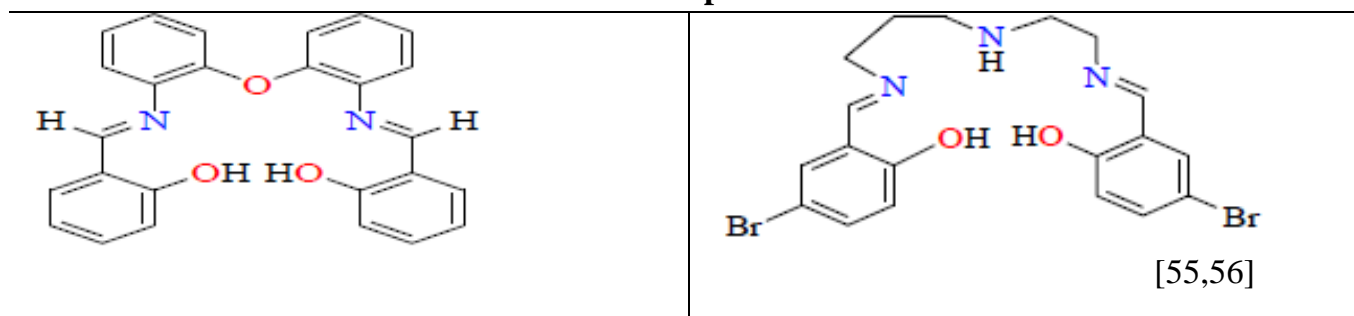
Base de Schiff monodentée	
 <p><i>(E)</i>-<i>N</i>-methyl-1-phenylmethanimine [48]</p>	 <p><i>N</i>-methyl-1,1-diphenylmethanimine</p>
Base de Schiff bidentée	
 <p>R_1 et R_2 : H ou Alkyle</p>	 <p><i>(E)</i>-2-((fluoroimino)methyl)phenol [49]</p>
Base de Schiff tridentée	
 <p><i>(E)</i>-2-((2-hydroxybenzylidene)amino)phenol [50]</p>	 <p><i>(E)</i>-2-(((2-aminophenyl)imino)methyl)phenol [51]</p>

Tableau I : (suite)

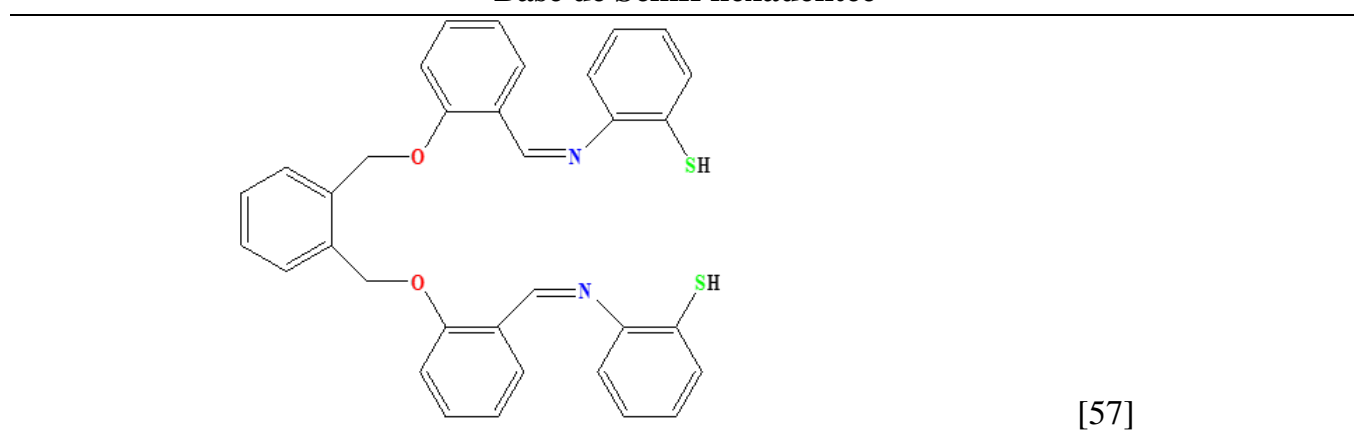
Base de Schiff tétradentée



Base de Schiff pentadentée



Base de Schiff hexadentée



Les bases de Schiff de type Salen

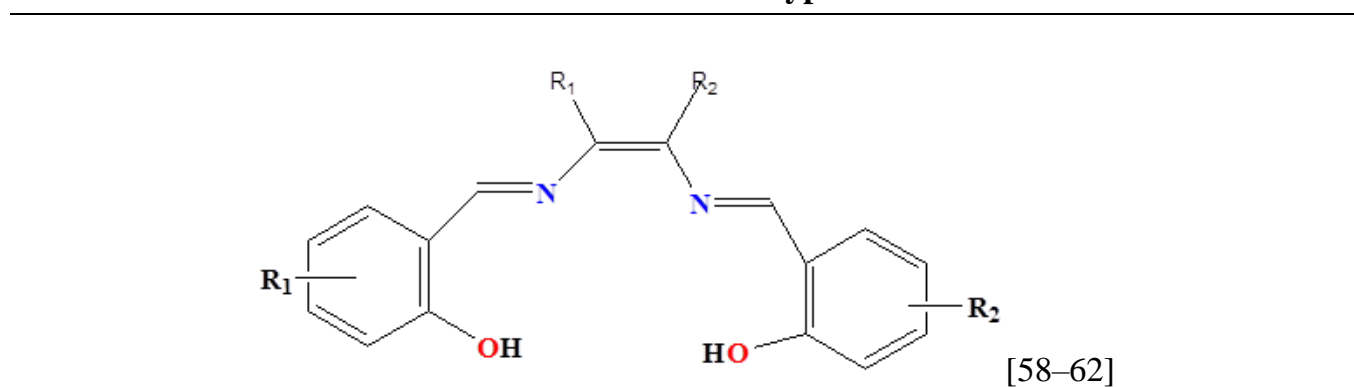
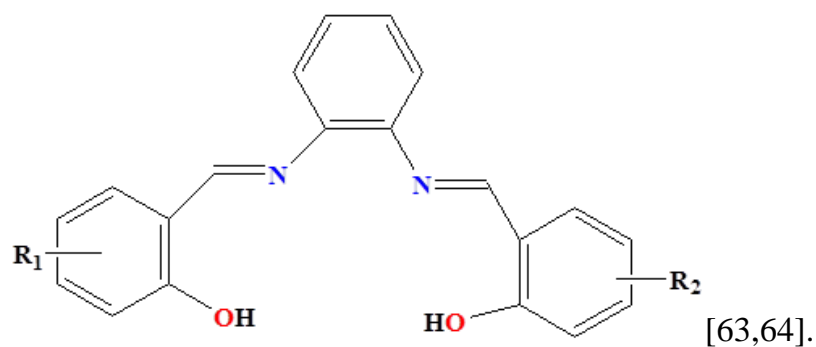
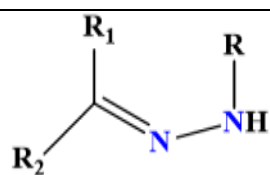


Tableau I : (suite et fin)

Les bases de Schiff de type *Salophen*

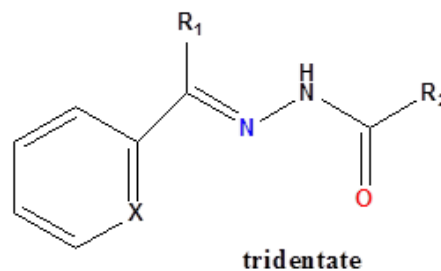
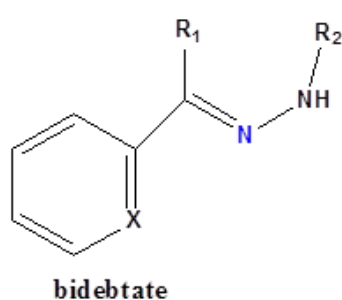


Les bases de Schiff de type Hydrazone



R₁ : H; Alkyle ou Aryle
R₂ : Alkyle ou Aryle
R : H; Alkyle ou Aryle

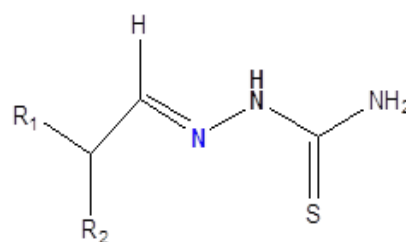
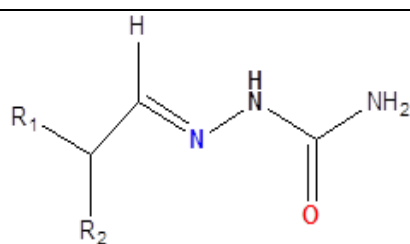
[65]



X: O; Nou S
R₁: H; Alkyle ou Aryle
R₂: H; Alkyle ou Aryle

[66–69].

Les bases de Schiff de type thiosemicarbazone / semicarbazone



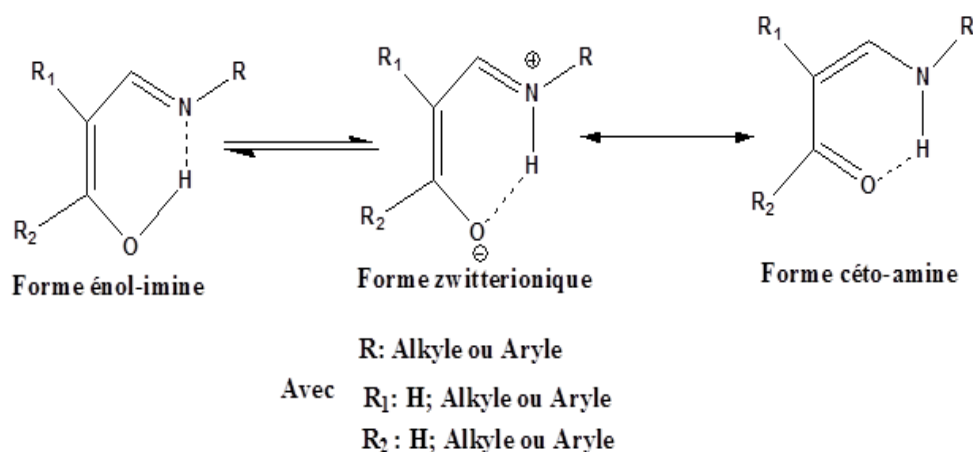
R₁: H; Alkyle ou Aryle
R₂: H; Alkyle ou Aryle

[70]

1.2.3. Les liaisons hydrogènes dans les bases de Schiff

La charge négative des doublets électroniques des atomes donneurs dans une molécule avec plusieurs atomes donneurs potentiels peut être utilisée pour la formation des liaisons de coordination avec un métal ainsi que des liaisons hydrogène intra et/ou intermoléculaires [71].

Deux types de liaisons hydrogènes (N-H...O ou N...H-O) se produisent fréquemment dans les bases de Schiff. Ces liaisons hydrogènes peuvent être intermoléculaires ou intramoléculaires. Généralement, les liaisons hydrogènes intramoléculaires se produisent dans les bases de Schiff qui ont un système conjugué dans lequel le transfert du proton de l'oxygène du groupe hydroxyle (O-H) à l'azote du groupe azométhine est observé, cela par l'intermédiaire d'une forme zwitterionique comme l'indique l'équation 3 [71–74].



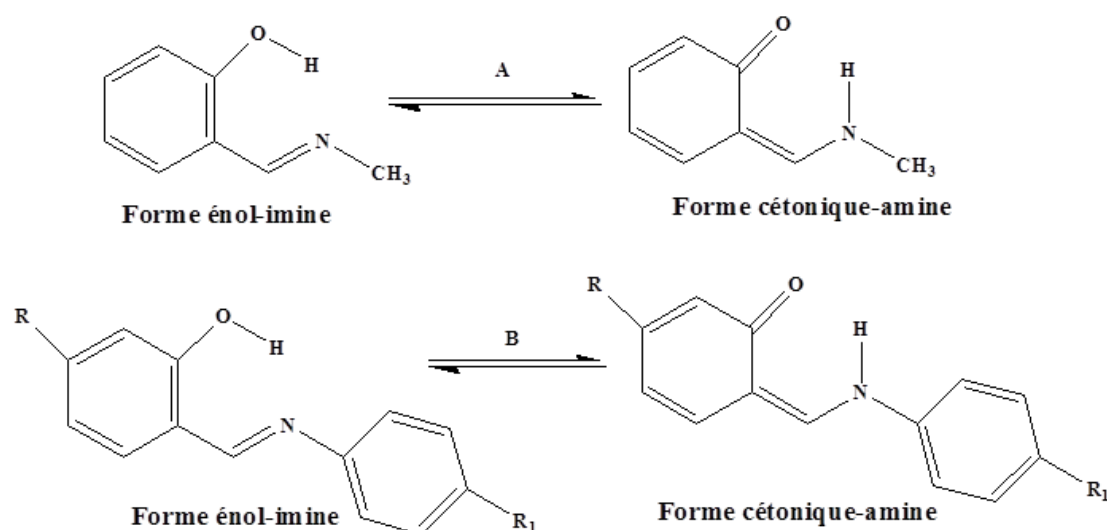
Équation 3 : Mise en évidence de la liaison hydrogène intramoléculaire dans des bases de Schiff ortho-hydroxyles

Les liaisons hydrogènes intramoléculaires peuvent être de nature ionique ($^+N-H \cdots O^-$) ou neutre ($N \cdots H-O$). Ces deux types de liaisons hydrogènes reflètent des différences dans les paramètres géométriques et dans la distribution de la densité électronique. D'après les paramètres des points géométriques et critiques, la liaison hydrogène neutre est plus solide que la liaison hydrogène ionique [71–74]. Les liaisons hydrogènes dans les bases de Schiff ayant un groupe hydroxyle en ortho d'une fonction azométhine (ortho-hydroxyle), confèrent à celle-ci des propriétés particulières en raison

de l'existence d'un équilibre entre deux formes tautomères énol-imine et cétonique-amine [71–74].

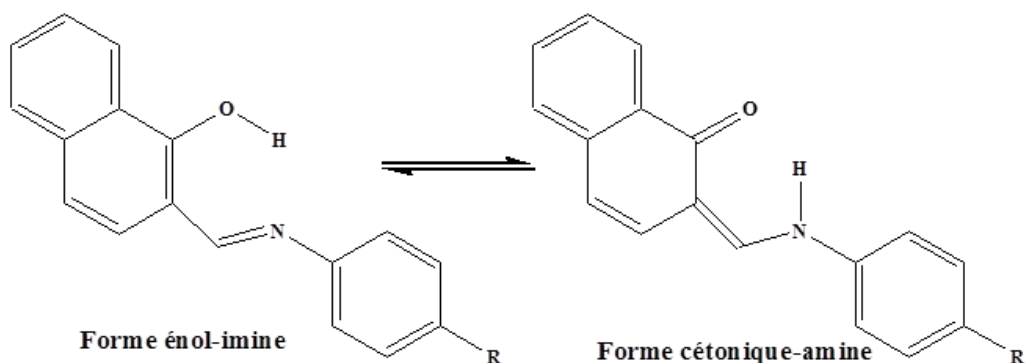
Debdulal et *al.*, [75] ont montré que la présence d'un groupe ortho-hydroxyl est une exigence structurelle pour la stabilité des complexes.

Guillaume et *al.*, [76], ont synthétisé deux bases de Schiff salicylidèneméthylamine et 4,4-substitué N-salicylidèneaniline et ont fait une étude thermodynamique et cinétique des deux formes tautomères. Il ressort de cette étude que les deux formes tautomère sont coexistantes dans des solvants protiques et aprotiques (équation 4), mais pour la base de Schiff 4,4-substitué N-salicylidèneaniline, la forme énol-imine est plus stable.

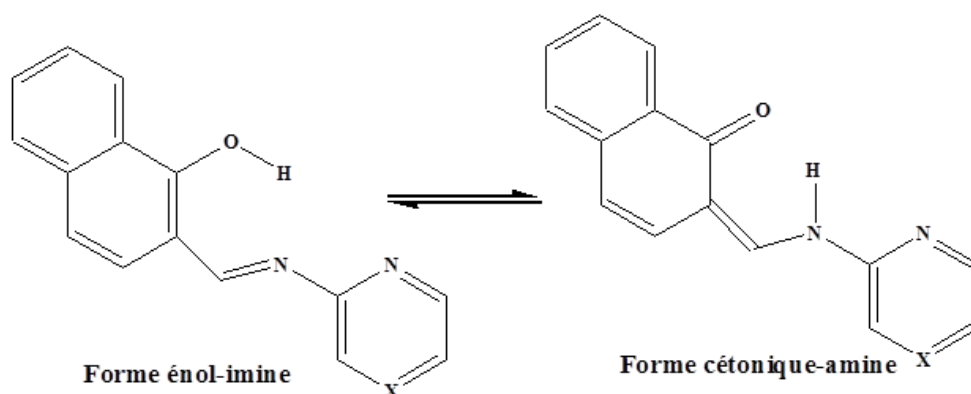


Équation 4 : Formes tautomères des bases de Schiff salicylidèneméthylamine (A) et 4,4-substitué N-salicylidèneaniline (B)

Par ailleurs, les travaux réalisés par Rannier et *al.*, [77] (équation 5), puis par Asiri et *al.*, [78] (équation 6), sur les bases de Schiff dérivés de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde, montrent que les solvants polaires, les solvants protiques et les substituants à effet électronique donneurs déplacent l'équilibre tautomérique vers la forme cétonique.



Équation 5: Formes tautomères des bases de Schiff de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde



Équation 6 : Formes tautomères des bases de Schiff de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde et de 2-aminopyrazine

1.2.4. Les applications des bases de Schiff

L'importance des bases de Schiff réside dans leurs utilisations comme agent antibactérien, antifongique, anti tuberculeux, anticancéreux et anti tumourique, ainsi que leurs effets chélates. Les bases de Schiff dérivés du salicylaldéhyde et les amines chirales ont largement trouvé des applications dans des domaines variés tels qu'en chimie analytique comme inhibiteurs de corrosion [79–81], en catalyse homogène et hétérogène [82,83], dans l'industrie pharmaceutique, en médecine ainsi qu'en biologie [84]. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolés à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche [8,85]. Dans le domaine de la synthèse chimique, les bases de Schiff sont souvent employées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes de métaux comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions telles les réactions d'oxydation, de réduction, d'époxydation, d'hydrolyse et

certaines réactions de décomposition ou de dégradation [8,85]. En chimie analytique, à travers les titrages et les précipitations, les bases de Schiff servent à séparer certains ions métalliques présents dans des mélanges. En biologie, les systèmes biomimétiques ont fait l'objet de nombreux travaux durant cette dernière décennie et acquièrent actuellement une importance primordiale, tant sur le plan de la recherche que sur le plan industriel. Ainsi, leurs propriétés anti-inflammatoires, antibactériennes et antifongiques ont été évaluées vis-à-vis des maladies infectieuses [20,86–91].

Tout comme les bases de Schiff, les métaux de transition présentent naturellement des applications variées tant dans le domaine industriel que dans le domaine thérapeutique.

1.3. Biologie de quelques métaux de transition

Les métaux de transition interviennent dans beaucoup de fonctions critiques des systèmes biologiques comme cofacteurs essentiels, dans l'accomplissement des fonctions cellulaires qui ne peuvent pas être satisfaites par les molécules organiques [92]. Quatre métaux alcalino-terreux essentiels (Na, K, Mg, et Ca) et dix métaux de transition (Cr(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mo(II), et Cd(II)) sont actuellement connus nécessaires pour les fonctions biologiques normales dans le corps humains. Le corps humain contient environ 3% en masse d'ions métalliques. Malgré cette faible teneur, ces ions jouent des rôles extrêmement importants dans divers mécanismes du métabolisme des organismes vivants pour lesquels les métaux sont indispensables [93]. Les métaux de transition apparaissent généralement dans les centres actifs des enzymes, bien que certains d'entre eux soient présents seulement sous forme de traces, un très grand nombre de métallo-enzymes a pu être identifié chez les êtres vivants, dont plus de 200 enzymes pour le seul atome de zinc [94]. Le rôle des ions métalliques dans les systèmes biologiques a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature [95,96].

Un déficit de certains de ces éléments peut provoquer des dysfonctionnements de l'organisme. C'est le cas par exemple des anémies qui résultent d'une carence en fer, un retard de croissance qui survient à la suite d'une insuffisance diététique en zinc, des maladies du cœur chez les enfants causées par un déficit de cuivre [97].

Les métaux ont été incorporés dans des médicaments pour plusieurs raisons parmi lesquelles les avantages qu'offrent les composés contenant les métaux sur les composés conventionnels à base de carbone ceci dans le développement de nouveaux composés médicaux. Une façon de restaurer l'activité des composés organiques pour lesquels la résistance microbienne a émergé est de modifier leurs structures en incorporant des métaux, cela dans le but d'améliorer leur efficacité dans le traitement des maladies, ou de rechercher des nouvelles structures ayant des nouveaux mécanismes d'action [98]. En outre, la capacité de subir des réactions de substitution par des ligands, offre aux métaux beaucoup d'opportunité de se coordonner aux molécules biologiques, comme démontré par le médicament de *cis*-platine largement utilisé [99–101]. Les médicaments à base des métaux ont été développés pour des besoins thérapeutiques ou diagnostiques, c'est le cas du *cis*-platine et de l'*auranofin* (Figure 3) qui sont largement utilisés. Le *cis*-platine est utilisé pour le traitement des tumeurs de la tête et du cou tandis que l'*auranofin* est utilisé pour le traitement de la polyarthrite rhumatoïde [97].

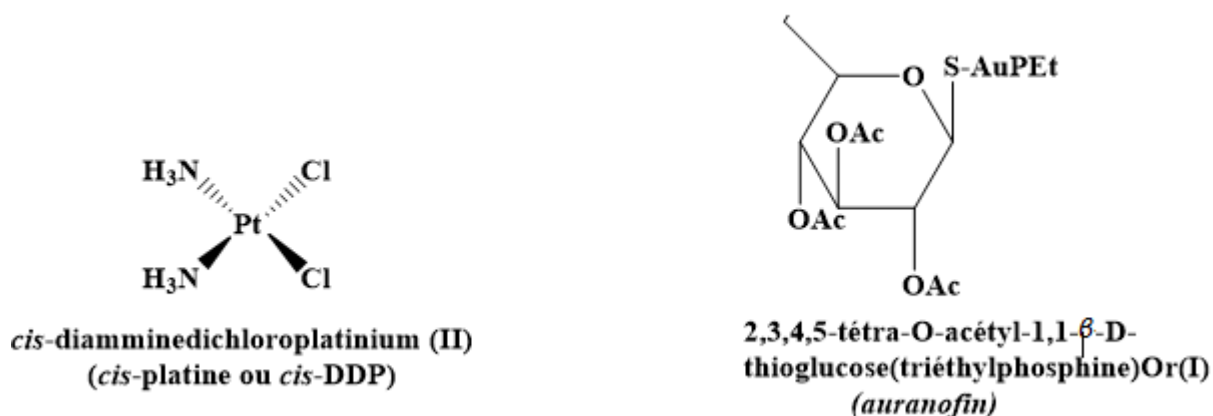


Figure 3 : Les structures du *cis*-platine et de l'*auranofin*β-D

1.3.1. Biologie du cuivre

Le cuivre est un métal trace essentiel qui intervient dans beaucoup de processus biochimiques y compris les réactions d'oxydo-réduction chimiques, la croissance cellulaire, le développement, et l'angiogenèse. Le cuivre est présent dans les tissus de la plupart des fluides organiques. Les vertus du cuivre sont connues notamment dans la qualité des cartilages, la minéralisation des os, la synthèse et la régulation des peptides neurotransmetteurs, l'immunité et le métabolisme du fer. Le cuivre a aussi un rôle

important au niveau du métabolisme oxydatif du glucose et entre dans la composition des enzymes tels que les oxydases [102]. Le cuivre a un effet antibactérien contre l'espèce *B. Glumae* et par conséquent, pourrait être utilisé pour réduire le risque de contamination bactérienne et des infections [29]. Le cuivre peut être apporté à l'organisme à travers certains aliments tels que les céréales, le poisson, la viande, les légumes et les fruits [103]. Il faut également noter qu'une carence en cuivre entrave l'absorption intestinale et provoque la dégénérescence du système nerveux chez les animaux [104]. Le fonctionnement des métalloprotéines du cuivre est relié au transport des électrons qui dépend de la géométrie de coordinance comme elle dépend aussi de l'environnement du ligand [105].

Dans son état d'oxydation +II, l'ion Cu^{2+} a une préférence pour les géométries plan carré, pyramidale à base carrée ou une distorsion octaédrique due à l'effet Jahn-Teller de sa configuration d^9 . La coordination du cuivre(I) est liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique favorisant ainsi une disposition tétraédrique. Les composés de cuivre(III) sont peu courants mais sont impliqués dans une grande variété de réactions en biochimie non organique et en catalyse homogène. Le cuivre (III) peut avoir une géométrie octaédrique et certains de ses complexes présentent d'excellentes activités antimicrobiennes dans la littérature [105].

1.3.2. Biologie du cobalt

Le cobalt est l'un des oligoéléments les plus importants chez les animaux et chez les humains. Sous forme de cobalamine ou de cyanocobalamine, il est le composant essentiel de la vitamine B_{12} qui, a été trouvée responsable de l'efficacité des traitements au fer, contre l'anémie [106]. Ces traitements étaient d'autant plus efficaces qu'ils contenaient des impuretés à base de cobalt. Également connu sous le nom de métal nutritionnel, le cobalt joue un rôle très important dans la formation de l'hémoglobine et dans la maturation des globules rouges [107]. Le cobalt est l'un des métaux de transition les plus importants du point de vue biologique, les ions cobalt agissent dans l'activation du cholinestérase, de la carboxylase et du phosphoglucomutase. De plus il assure une protection contre la pression trop élevée de l'oxygène entrant dans les poumons lors de

la respiration et agissent aussi comme agents bactériostatiques compétitifs [107]. Le rôle biologique du cobalt est aussi lié à celui de la vitamine B₁₂, contenant dans sa molécule un atome de cobalt. Il doit être fourni en totalité dans sa forme physiologiquement active, la cyanocobalamine ou vitamine B₁₂. Sa carence est très difficile à mettre en évidence en raison de sa concentration extrêmement faible dans les milieux biologique [108]. Mais certains aliments peuvent apporter considérablement le cobalt dans l'organisme, il s'agit des produits laitiers, les crustacés, l'huile et le sucre. Il faut également noter que la carence en cobalt peut provoquer chez l'homme des douleurs gastro-intestinales [99].

Le cobalt fonctionne comme un site actif d'enzymes hydrolytiques, tel que la carboxypeptidase, et l'anhydrase carbonique où il est dans un environnement de coordination par des atomes donateurs dur tel que l'azote et oxygène. Le cobalt a été reconnu comme un cofacteur important dans les molécules biologiques, soit comme un modèle structural dans le pliage des protéines ou comme un catalyseur acide de Lewis qui peut adopter aisément les coordinences quatre, cinq ou six [108].

1.3.3. Biologie du nickel

Le nickel fait partir des oligoéléments de la classe des nutriments, il est le cofacteur de quelques enzymes et intervient entre autre dans la formation de la structure membranaire. Il est hypotenseur puisqu'il régule la production d'adrénaline, permet une meilleure absorption et assimilation du fer dans l'organisme, et souvent associé à d'autres oligoéléments comme le zinc et le cobalt pour soulager les digestions pénibles [109]. Le nickel peut être apporté par certains aliments tels que les crustacés, les céréales, le poisson et la viande [99]. Notons également que la carence en nickel provoque chez l'homme une diminution des cellules sanguines et influence la croissance de certains animaux comme la vache, la chèvre et le rat. En outre, le nickel est un métal fortement allergisant, responsable de nombreuse dermatoses [110]. Wacker et *al* [110] ont montré que les acides ribonucléiques, si importants pour les synthèses enzymatiques, contenaient une proportion constante de nickel, tant pour les végétaux que pour les animaux, ce qui lui laisse supposer un rôle probablement essentiel.

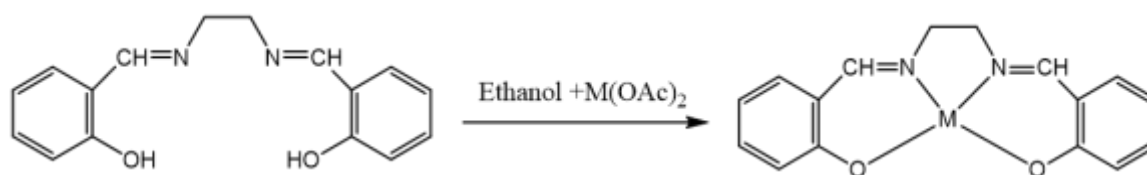
Dans son état d'oxydation +II, l'ion nickel Ni²⁺ (*d*⁸) prévoit le plus souvent la coordinence quatre formant ainsi des complexes de géométrie plan carré et

diamagnétique. Mais due à l'effet Jahn-Teller, les complexes tétraédriques et paramagnétiques de Ni^{2+} sont aussi envisageables ainsi que la coordinence cinq pour des géométries bipyramidale rhomboédrique et pyramidale à base carré et la coordinence six quant à elle, pour des géométries octaédriques [111]. Certains complexes de nickel ont montré leur qualité comme agent anti convulsant et agents antiépileptiques tandis que d'autres ont présenté de remarquable propriétés antibactérienne, antifongique, antiproliférative et anticancéreux [112].

Les propriétés remarquables et les applications variées présentées par des métaux de transition ont amené les chercheurs à s'investir à des combinaisons possibles entre les métaux de transition et les bases de Schiff pour former des complexes aux propriétés biologiques et des applications intéressantes.

1.4. Les applications des complexes des bases de Schiff

Les bases de Schiff tridentées de type NOS et/ou NOO et tétra dentées de type NNOO sont très connues par leurs coordinations avec différents ions métalliques [18]. Ces dernières sont les plus étudiées car elles présentent une grande habilité à se lier aux ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stables. Les complexes de métaux de transition avec les bases de Schiff obtenues des dérivés du salicylaldéhyde et une diamine ont reçu une attention considérable [18,61,64]. Les premières synthèses de ce type de composés furent réalisées par Pfeiffer et *al.*, en 1931 selon la réaction suivante (Équation 7) [113].



Équation 7: Réaction de synthèse d'un complexe de type *Salen*

Les complexes des bases de Schiff ont fait l'objet de nombreux travaux durant ces dernières décennies et acquièrent actuellement un intérêt particulier, tant sur le plan de la recherche que sur le plan industriel, en s'intéressant principalement à leurs propriétés anti-inflammatoires [114–116], antifongiques [9,117], activités antivirales [23], anti tumeur et activités cytotoxiques [118].

Dans le domaine de la synthèse chimique, les bases de Schiff sont souvent employées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes métalliques comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions telles les réactions d'oxydation, de réduction, d'époxydation, d'hydrolyse et les réactions électrophiles [85,119].

Les travaux réalisés par Yousef *et al.* [120–122], Taskin *et al.*, [120–122], puis ahmed *et al.*, [120–122] sur l'activité catalytique, ont été effectués principalement sur la réaction électrophile de l'indole avec les aldéhydes dans le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) fondu pour obtenir *bis*(indolyl) dérivés du méthane.

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont accordés une grande importance à la synthèse et la caractérisation des bases de Schiff et de leurs complexes, en vue de les appliquer dans différents domaines de la chimie, tels que la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène [82,83], l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que l'activité biologique [87,90], comme agents antibactériens et antifongiques [9,123]. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche.

Keypour *et al.*, [124,125], ont synthétisé et caractérisé les bases de Schiff dérivées d'amine condensée avec la salicylaldehyde ou l'orthovanilline ainsi que leurs complexes de nickel, zinc et de cobalt. Les complexes obtenus ont révélé une activité antibactérienne vis-à-vis de trois bactéries Gram-positives, trois autres de Gram-négatives et aussi contre deux levures (*C. tropicalis* et *C. albicans*). Ils ont aussi été utilisés pour réaliser le clivage de l'ADN, ceci en utilisant des expériences d'électrophorèse sur le gel.

Keypour *et al.*, [126], ont également synthétisés et caractérisés les complexes de Fe(II), Zn(II) et Ni(II) avec les bases de Schiff dérivés d'amine et de salicylaldehyde. Ces complexes ont été utilisés comme antioxydant et antimicrobien vis-à-vis des bactéries Gram-positives et Gram-négatives.

Mandal *et al.*, [127], Ansari *et al.* [128] ont analysé l'activité anti-tumorales de plusieurs complexes Mn(*salen*) et Mn(*salphen*) sur trois cellules cancéreuses humaines en culture et non-cancéreuses différentes. Plusieurs de ces complexes ont montré une sélectivité envers les cellules cancéreuses telles que des cellules MCF7 (cancer du sein),

CCL228 (cancer du côlon) et sur une MCF10 de cellule non cancéreuse normale (cellules épithéliales du sein) indiquant leur potentielle application à la thérapie anti-tumorale.

En dehors des applications en biologie est en pharmacologie, le magnétisme moléculaire est un domaine de la chimie inorganique et organique à l'interface avec la physique. Cette recherche qui étudie les propriétés magnétiques des molécules, a beaucoup évolué. Elle ambitionne maintenant des aspects technologiques comme le stockage, le contrôle et le traitement de l'information au niveau moléculaire.

Mostafa *et al.*, [129] ont synthétisé des complexes de cuivre, nickel, cobalt et de fer à partir d'une base de Schiff puis ont évalué leurs propriétés magnétiques. Ils ont constaté que le moment magnétique du complexe binucléaire du Fe(III) est très faible par rapport à la valeur calculée pour les deux autres complexes et ils ont prouvé par la suite qu'il montre des interactions antiferromagnétiques.

Susanta *et al.*, [130], ont étudié les propriétés magnétiques des complexes cuivreux à des températures variables (2 à 300 K), les résultats indiquent qu'il y a une faible interaction ferromagnétique dans le premier complexe, tandis que les deux autres ont des interactions antiferromagnétiques faibles.

Malgré les vertus remarquables présentées par les complexes des métaux de transition, l'on s'interroge toujours sur la prolifération des microorganismes pathogènes qui sont aujourd'hui au centre de la préoccupation de plusieurs travaux scientifiques.

1.5. Les micro-organismes

Les micro-organismes aussi communément appelés microbes, germes ou protistes, forment un ensemble d'organismes vivants microscopiques, invisibles à l'œil nu. C'est leur seul point commun, car ils diffèrent et varient par leur morphologie, leur physiologie, leur mode de reproduction et leur écologie [131,132]. Les micro-organismes peuplent tout notre environnement et on les retrouve sous des variétés différentes:

- les bactéries (*bacteria* et *archaea*) qui sont procaryotes,
- les mycètes (*levures* et *moisissures*) qui sont eucaryotes,
- les protozoaires (eucaryotes) sont des animaux unicellulaires, et

- les algues microscopiques (eucaryotes) sont de végétaux unicellulaires.

Les micro-organismes peuvent être scindé en deux grands familles ; d'une part nous avons les micro-organismes procaryotes qui ne possèdent pas de noyaux (bactéries et archaea) et d'autre part les microorganismes eucaryotes qui possèdent de noyaux (levures, champignons, protozoaires et algues microscopiques). Certains microorganismes peuvent être la cause de plusieurs maladies infectieuses et sont dit pathogènes [133]. C'est ainsi qu'on distingue :

- des bactéries pathogènes qui provoquent des maladies telles que la peste, la tuberculose et le charbon,
- des protozoaires pathogènes responsables des maladies comme le paludisme, la maladie du sommeil et la toxoplasmose, et
- des champignons pathogènes qui provoquent la teigne, la candidose ou histoplasmose.

Dans le cadre de ce travail nous allons insister sur les bactéries et les levures pathogènes.

1.5.1. Les bactéries pathogènes

Beaucoup de bactéries contiennent des structures circulaires d'ADN extra-chromosomique appelée plasmides. Il n'y a pas d'autres organites dans le cytoplasme que les ribosomes, qui sont de plus petites tailles que celles des cellules eucaryotes [134]. Cinq espèces bactériennes ont été retenues dans le cadre de ce travail, il s'agit d'*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis* et décrits dans le tableau II *mirabilis*.

Tableau II : Description des quelques souches bactériennes

Souches bactériennes	Famille	Diamètre	Maladies causées
<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterobacteriaceae</i> Gram-négatif	1,1–1,5 µm 2,0–6,0 µm	Infections intestinales, Infections extra-intestinales, infections urinaires et méningites [135]
<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Micrococcaceae</i> Gram-positif	environ 1 µm	Maladies de la peau et des infections des tissus doux[136]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>pseudomonadeceae</i> Gram-négatif	Bâtonnet 1,1–1,5 µm	Infections de la peau chez les brulés et des poumons des individus atteints de mucoviscidose, infections urinaires [137]
<i>Enterococcus faecalis</i>	<i>Streptococcaceae</i> Gram-positif	Bâtonnet 1,1–1,5 µm	Contamination fécale, des infections du tractus urinaire, d'endocardites et des infections intra-abdominales [138,139].
<i>Proteus mirabilis</i>	<i>Enterobacteriaceae</i>	Bâtonnet 1,1–1,5 µm	Infection des voies respiratoires, infections localisées surtout cutanées et des infections urinaires [140].

1.5.2. Les levures pathogènes

Les champignons (levures) du genre *Candida* peuvent provoquer des infections superficielles touchant les muqueuses et la peau mais aussi des infections viscérales et peuvent se limiter à un organe ou se disséminer à travers l'organisme. Parmi les 200 espèces *Candida* connues, une vingtaine est responsable d'infections humaines. Les levures de type *Candida* sont souvent responsables d'infections graves, survenant dans un contexte nosocomial. Cinq espèces *Candida* ont été retenues dans le cadre de ce travail et décrits dans le tableau III, il s'agit de *Candida albicans*, *Candida glabrata*, *Candida tropicalis*, *Candida krusei* et *Candida parapsilosis* [141,142].

Tableau III: Description des quelques souches fongiques

Souches fongiques	Famille	Diamètre	Maladies causées
<i>Candida albicans</i>	Levure diploïde	3-15 µm	Majeure des infections fongiques envahissantes ordo-pharyngées, gastro-intestinales et génito-urinaires[141,142]
<i>Candida glabrata</i>	Levure haploïde	1- 4 µm	Pathogène opportuniste du tractus urogénital [143–146].
<i>Candida tropicalis,</i>	Levure diploïde	forme variable	Fréquent chez les patients bénéficiaires de souches hématopoïétiques cellulaires ou chez les patients atteints de leucémie neutropéniques ayant reçu le Fluconazole en prophylaxie [147–149]
<i>Candida krusei</i>	Levure diploïde	11Mb	Plus fréquent chez les patients bénéficiaires de souches hématopoïétiques cellulaires ou chez les patients atteints de leucémie neutropéniques ayant reçu le Fluconazole en prophylaxie [147–149]
<i>Candida parapsilosis</i>	Levure diploïde	16 Mb	Infection nosocomial [150,151].

1.6. Les agents antimicrobiens

La découverte et l'introduction des agents antimicrobiens font parties des plus grands triomphes médicaux qui ont révolutionné le traitement d'infections causées par les micro-organismes pathogènes [152]. Par définition, un antimicrobien est toute substance qui peut tuer ou inhiber l'augmentation ou la prolifération des micro-organismes qui causent ou non des dégâts à l'hôte. Quelques agents antimicrobiens sont naturellement produits par les microbes tandis que d'autres sont semi-synthétiques ou synthétiques. Les agents antimicrobiens naturellement produits sont appelés des antibiotiques alors que ceux synthétisés sont appelés chimio thérapeutiques. Parmi les différentes classes d'agents antimicrobiens, on peut citer les agents antibactériens (bactéries), les agents antifongiques (champignons et levures), les agents antiviraux (virus), et les agents anti protozoaires (protozoaires) [153].

1.6.1. Les agents antibactériens

Les agents antibactériens sont les plus considérables et les plus largement connus et étudiés parmi les classes d'agents antimicrobiens. Les agents antibactériens agissent contre les infections bactériennes soit en tuant les bactéries (bactéricides), soit en arrêtant leur croissance (bactériostatique), soit en exécutant les deux actions en même temps. Le mécanisme d'action des agents antibactériens a pour cible l'ADN bactérien et ses processus associés, en attaquant des processus métaboliques bactériens y compris la synthèse des protéines, ou interagit avec la membrane cellulaire bactérienne [132,154,155]. La membrane cellulaire est critique pour la vie et la survie des souches bactériennes, donc en ciblant la membrane cellulaire, les agents antibactériens peuvent sélectivement tuer ou inhiber la croissance des organismes bactériens. Les membranes cellulaires sont des barrières importantes qui séparent et régulent la circulation des substances intra- et extracellulaires. L'interruption ou l'endommagement de cette structure par les agents antibactériens résulte en la perte d'importants solutés essentiels pour la survie de la cellule. La synthèse des protéines est un processus essentiel, nécessaire pour la multiplication et la survie des cellules bactériennes. Plusieurs types d'agents antibactériens ciblent les protéines synthétisées par les bactéries en se liant aux sous-unités des ribosomes intracellulaires. Cette activité résulte alors de l'interruption du métabolisme cellulaire normal des bactéries, et par conséquent conduit à la mort de l'organisme ou à l'inhibition de sa croissance et de sa multiplication [132,154,155].

1.6.2. Les agents antifongiques

Les agents antifongiques (fongicides) servent à combattre la prolifération des champignons pathogènes. Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés.

Le mot « fongicide » désignera donc un produit chimique capable de tuer un champignon. Au terme fongicide, il faut adjoindre le terme « fongistatique » qui qualifie l'effet d'un produit qui inhibe le développement d'un champignon, soit sous sa forme végétative, soit sous sa forme de conservation [156].

Les infections fongiques envahissantes sont observées avec une fréquence croissante, probablement dûe à une augmentation dans le nombre de malades à risque

d'infection. De façon similaire que les agents antibactériens, il y a plusieurs mécanismes d'action pour les agents antifongiques qui sont, la rupture de la membrane cellulaire, l'inhibition de la division cellulaire ou du processus de respiration, en agissant sur le système énergétique des cellules et soit l'inhibition de la formation de la membrane cellulaire. D'autres agissent sur la synthèse des constituants du champignon comme l'empêchement de la synthèse des protéines, des stérols et des acides aminés [157]. Plusieurs produits chimiques ont été découverts et interagissent en plusieurs étapes sur la membrane cellulaire synthétique des fongiques avec d'excellentes activités antifongiques *in vitro*. Malheureusement, le développement de ces agents pour leurs utilisations dans des médicaments a été très difficilement prouvé. Les agents antifongiques qui interrompent la membrane cellulaire le font en ciblant l'ergostérol, soit en se liant au stérol, soit en formant des pores et en provoquant la destruction de la membrane ou en inhibant la biosynthèse de l'ergostérol. Les agents antifongiques affectent la division cellulaire en ciblant les effets des microtubules en formant le fuseau mitotique [157–160].

Bien que les agents antimicrobiens aient fait leurs preuves comme des médicaments puissants pour le contrôle des maladies infectieuses, ils restent une des découvertes les plus considérables de la médecine moderne. Leur usage extensif et illimité, a cependant imposé une contrainte sélective sur les microbes conduisant au développement de la résistance antimicrobienne [160].

1.7. La résistance antimicrobienne

L'utilisation excessive, la sous-utilisation ou la mauvaise utilisation en général des antibiotiques sont des facteurs majeurs dans l'apparition de la résistance antimicrobienne [160]. La résistance microbienne aux agents antimicrobiens peut se produire aussi à travers l'émergence de pré – existant mais précédemment phénotypes de la résistance inexprimés ou à travers la susceptibilité inhérente aux antibiotiques comme une conséquence des processus adaptatifs généraux [159]. D'autres attribuent communément la résistance microbienne aux mutations génétiques ou à l'acquisition d'un nouveau codage de l'information génétique pour les éléments de résistance [159].

Nous devons noter que la résistance des bactéries aux antibiotiques est soit naturelle, soit acquise.

1.7.1. Résistance naturelle

La résistance naturelle, ou intrinsèque, à l'égard d'un antibiotique est un caractère présent pour toutes les souches sauvages appartenant à la même espèce bactérienne. La résistance naturelle d'une espèce bactérienne vis-à-vis d'un antibiotique explique le spectre d'activité d'un antibiotique. La résistance naturelle des bactéries à l'égard d'un antibiotique provient de facteurs génétiques de la bactérie. Elle dépend des caractéristiques métaboliques et de la structure de cette espèce [161,162].

Elle peut être due à :

- une imperméabilité de la paroi bactérienne,
- la sécrétion d'enzyme inactivant l'antimicrobien, et
- l'absence de cible moléculaire à l'antimicrobien ou l'absence de site d'action

1.7.2. Résistance acquise

Pour une espèce bactérienne, la résistance acquise à un antibiotique résulte d'une modification des informations de la bactérie. Elle provient d'une information génétique nouvelle située sur le chromosome ou sur un plasmide R (ou sur un transposon).

Il existe deux types de résistance acquise :

- chromosomique : L'apparition de la résistance est en générale la conséquence d'une mutation qui apparait dans le chromosome, et
- plasmidique : Les plasmides naturels en général ont un certain nombre de gènes et en particulier des gènes de résistances à des antibiotiques, ainsi que des gènes de transfert permettant le passage du plasmide d'une bactérie à une autre. Ce transfert s'effectue en général par conjugaison.

Le tableau IV résume quelques micro-organismes pathogènes, les maladies causées, les agents antimicrobiens utilisés pour le traitement et le niveau de résistance.

Tableau IV. Quelques microorganismes pathogènes, les maladies causées, les agents antimicrobiens utilisés pour le traitement et le niveau de résistance.

Microorganismes	Infections causées	Antibiotiques utilisés	Résistances acquises	Références
<i>Salmonella enterica</i>	Fièvre Typhoïde	Pénicilline, Ciprofloxacine, Amoxicilline	Plusieurs antibiotiques	[141,142].
<i>Escherichia coli</i>	Nosocomial Infections de la peau et des tissus doux Septicaemia Aliment majeur empoisonnant les bactéries	Pénicilline, Ciprofloxacine, Amoxicilline	Plusieurs antibiotiques spécialement ceux de 3 ^{ème} génération céphalosporines,	[132,153]
<i>Staphylococcus aureus</i>	Infection de la peau : panaris, abcès, folliculites,	Béta-lactames, Pénicilline	Methicillines, Pénicilline	[155,161]
<i>Shigella flexineri</i>	Diarrhée Inflammation de colon Nécrose de colon épithélium	Clotrimoxazole, Ampicilline, Amoxicilline	Fluor quinolones	[135,159],
<i>Candida albicans</i>	Candidose buccale Candidose vulvo-vaginale	Fluconazole, Nystatine, Imidazole	Clotrimadole Miconazole	[141,142].
<i>Candida krusei</i>	Candidose Vaginites	Fluconazole, Nystatine, Amphotericin B	flucytosine et l'amphotericin	[147–149]
<i>Candida parapsilosis</i>	Candinemia	Fluconazole, Flucytosine	flucytosine et l'amphotericin	[150,151].
<i>Candida glabrata</i>	Pneumonie Méningites	Amphotericin B, Fluconazole	Fluconazole Kétoconazole	[143–146].
<i>Candida tropicalis</i>	Candidose buccale Candidose vulvo-vaginale	Fluconazole, Nystatine, Imidazole	Clotrimadole Miconazole	[150,163]

1.8. Les propriétés antimicrobiennes des bases de Schiff

Les composés de la famille des bases de Schiff (imines) présentent une large exploitation depuis le 19^{ème} siècle, en raison de leur nombreuses activités biologiques [43]. En effet les groupes imines ou azométhines sont présents dans divers composés qu'ils soient naturels, dérivés d'un produit naturel ou synthétique. Le groupe imine présent dans ces composés s'est révélé être essentiel pour leurs activités biologiques [9,164–167]. Par ailleurs les propriétés biologiques des bases de Schiff peuvent être attribuées à différents groupements [156] présents dans leurs structures, c'est le cas par exemple des groupes hydroxyle (OH), méthoxyl, les halogènes ainsi que certaines bases de Schiff hétérocycliques (N, O et/ ou S) [16,18]. La figure 4 présente les structures de trois agents antimicrobiens dont le premier (1) est naturel, le second (2) synthétisé à partir d'un produit naturel contenant des hétéroatome et le troisième (3) est synthétique [9,164–167].

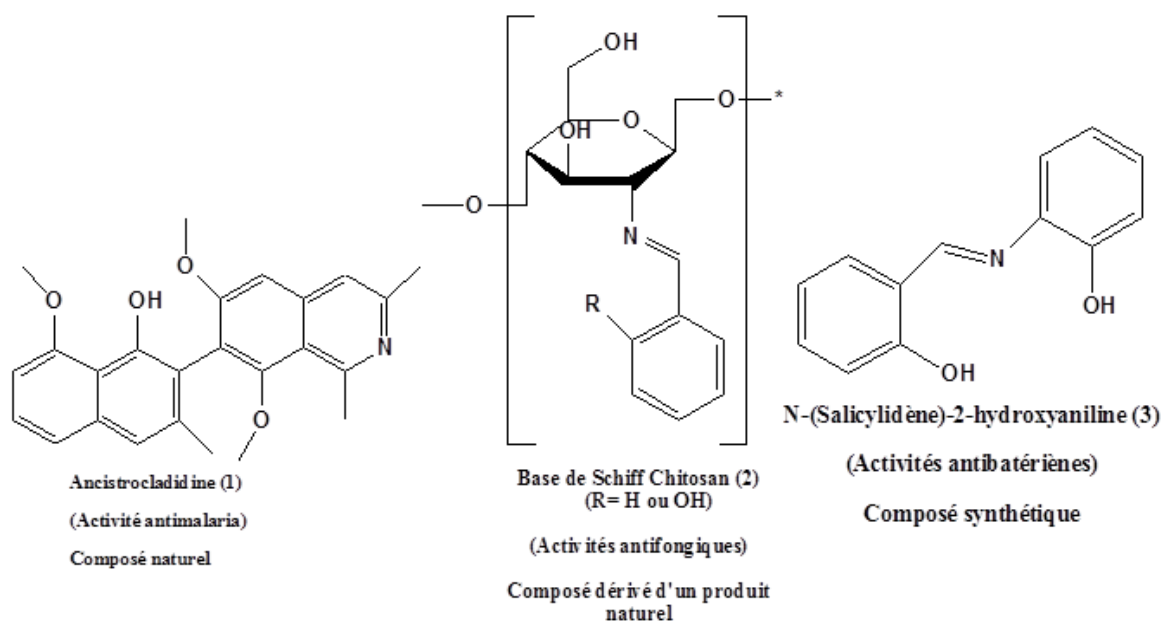


Figure 4 : Structures de quelques composés comportant la fonction imine des bases de Schiff

1.8.1. Activité antibactérienne des bases de Schiff

Les bases de Schiff ont été présentées comme des agents antibactériens prometteurs. Ainsi, Rahangdale et *al.*, [168], ont synthétisé et étudié une base de Schiff à partir de 2,4-dihydroxy-5-acetylacétophénone et 1,4-diaminobutane (Figure 5). L'étude de l'activité antibactérienne a montré que cette base de Schiff possède une efficacité antibactérienne moyenne contre les bactéries *Escherichia coli*, *E. Coli* and *S. aureus*, *P. aeruginosa* and *S. typhi*.

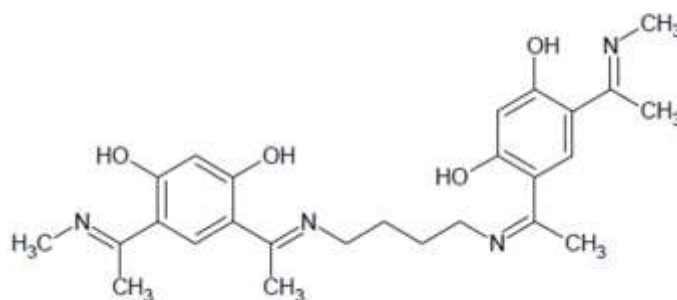


Figure 5: Structure de la base de Schiff DHADAB

Plus récemment, Mohamed et *al.*, [169], Mahamoud et *al.*, [170] ont rapporté la synthèse et l'activité antibactérienne de N,N-bis(furan-2-ylméthylène)propane-1,3-diamine (Figure 6) contre des bactéries de Gram négatives (*Escherichia coli* et *Proteus vulgaris*) et Gram positif (*Bacillus vulgaris* et *Staphylococcus pyogones*). Ils ont montré que la base de Schiff avait activité modérément sur toutes les souches bactériennes testées avec une concentration minimale inhibitrice de 25mg/ml.

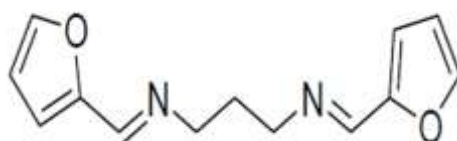


Figure 6: Structure de la base de Schiff N,N-bis(furan-2-ylméthylène)propane-1,3-diamine

Dans le même ordre d'idée, Abdel-Rahman et *al.*, [171], ont synthétisé et étudié une base de Schiff à partir de 2-amino-3-hydroxypyridine et 3-méthoxysalicylaldehyde (Figure 7). Leurs études ont montré que cette base de Schiff a une efficacité antibactérienne contre des bactéries Gram négatives (*Escherichia coli*, *Serratia marcescens*) et Gram positif (*Micrococcus luteus*).

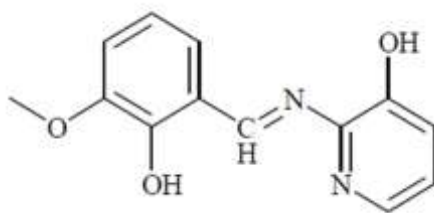


Figure 7 : Structure de la base de Schiff 2-[(2-hydroxy-3-méthoxy-benzylidène)-amino]-pyridin-3-ol

1.8.2. Activité antifongique des bases de Schiff

Les infections fongiques ne sont généralement pas limitées aux tissus superficiels. En effet, une augmentation significative de la vie en danger par les infections fongiques systémiques a été rapportée dans la littérature [135]. La recherche et le développement des traitements les plus efficaces des agents antifongiques sont nécessaires et certaines des bases de Schiff décrites, sont connues pour être des agents antifongiques prometteurs.

Ainsi, Chioma *et al.*, [172,173], Fuested *et al.*, [174] ont synthétisé et étudié une base de Schiff tridentate dérivée de la 2-amino-4,6-dihydroxypyrimidine et 2-hydroxy-1-napthaldehyde (Figure 8). Cette base de Schiff s'est révélée active sur les souches fongiques *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* and *R. stolonifer*.

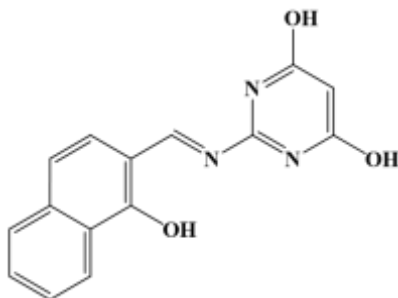


Figure 8 : Structure de la base de Schiff 3-[[4,6-dihydroxypyrimidin-2-yl]imino]méthyl}naphtalen-2-ol

Vu l'immensité et la diversité des activités antimicrobiennes présentées par les bases de Schiff, les combiner aux métaux de transition s'avère être une option très prometteuse dans l'élaboration des agents antimicrobiens. Cela s'explique par le fait que les métaux de transition possèdent en eux même plusieurs activités biologiques et une fois combinés aux bases de Schiff, ils pourraient améliorer leurs activités antimicrobiennes.

1.9. Les propriétés antimicrobiennes des complexes de bases de Schiff

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont prêté une grande importance à la synthèse, la caractérisation des bases de Schiff et de leurs complexes, en vue de leurs applications dans différents domaines de la chimie, de l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que comme agents antibactériens et antifongiques.

Dans ce sillage, Sheikhshoaie et *al.*, [175], ont synthétisé et étudié des complexes de Ni(II) et de Zn(II) avec des bases de Schiff tétradentées dérivées du salicylaldéhyde, 2-hydroxy-1-napthaldehyde et 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde. Ces complexes ont présentés des structures cristallines nouvelles (figure 9) et se sont révélés actifs sur les souches bactériennes *L. monocytogenes*, *E. faecalis*, *S. aureu*, *M. luteus*, *B. cereus*, *E. coli*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa* et fongiques *C. albicans*.

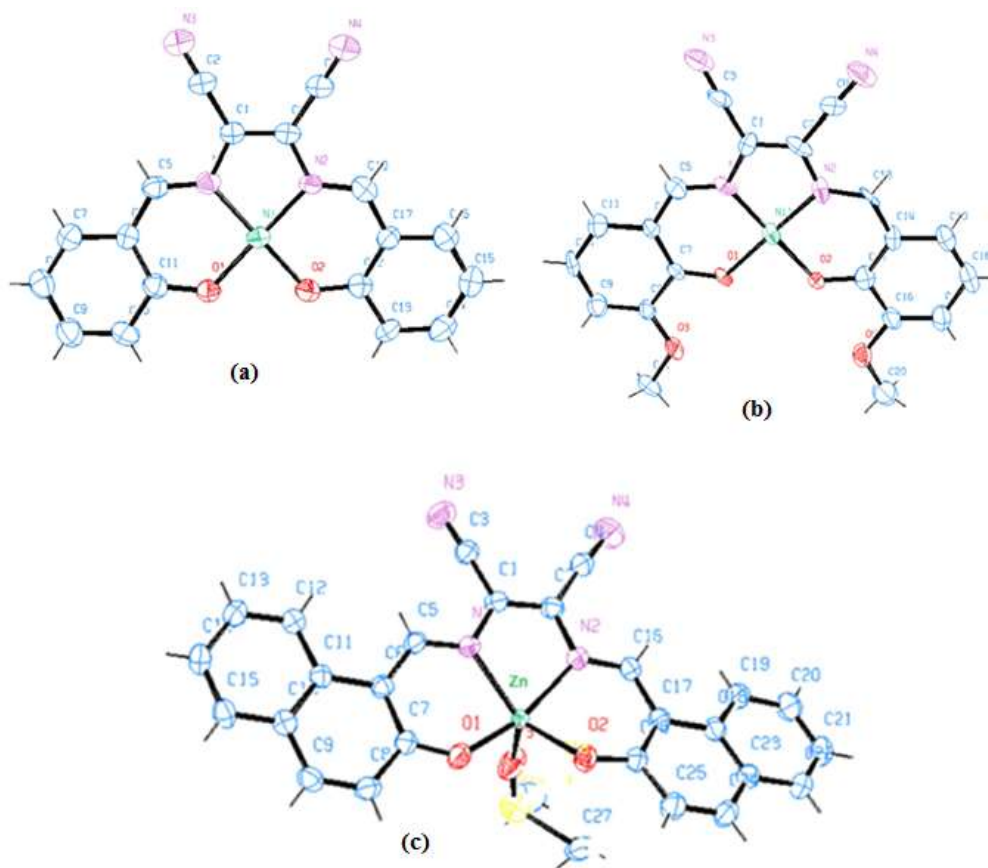


Figure 9 : Structure cristalline des complexes des Ni(II) et Zn(II) avec des bases de Schiff dérivés de salicylaldéhyde (a), 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde (b) et 2-hydroxy-1-napthaldehyde (c)

De même, Sobola et *al.*, [176] ont synthétisé, caractérisé et évalué les activités antimicrobiennes des complexes d'une base de Schiff tridentée dérivée de salicylaldéhyde et aminophénol. Ils ont relevé une dimérisation des complexes obtenus (Figure 10) qui, se sont révélés moins actifs comparé au ligand sur *S. aureu*, *E. coli*, *K. pneumoniae*, *C. albicans*.

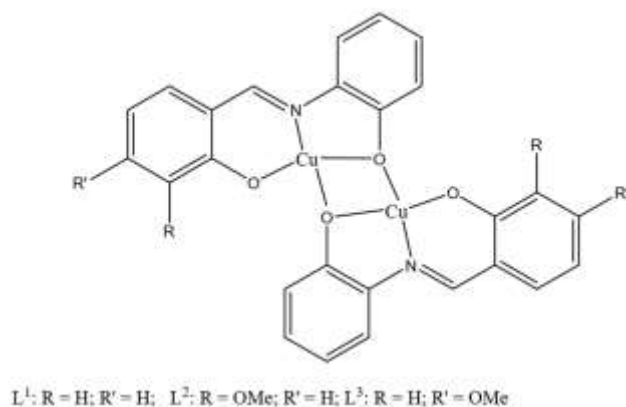


Figure 10: Structure des complexes dimères de Cu(II) avec une base de Schiff tridentée

Aussi, Ntum et *al.*, [177] ont synthétisé et étudié un complexe de Co(II) avec une base de Schiff tridentée N-(2-pyridylmethyl)-(L)-alanine. Ces complexes ont présentés des structures cristallines nouvelles (Figure 11) et se sont révélés actifs sur des souches bactériennes et fongiques.

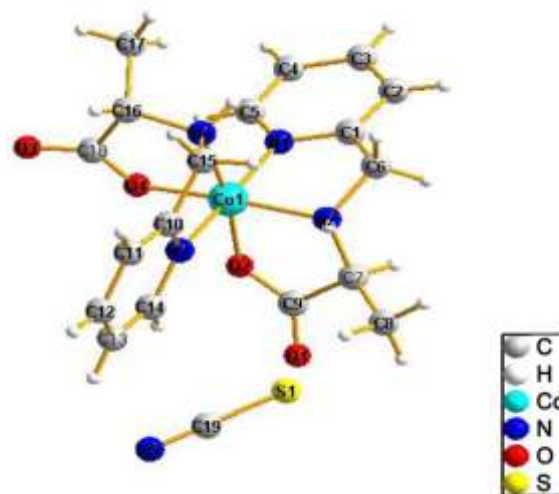


Figure 11 : Structure cristalline du complexe de Co(II) avec une base de Schiff tridentée N-(2-pyridylméthyl)-(L)-alanine

1.10. La voltammétrie cyclique

L'électrochimie est la discipline qui a pour objet l'étude des interfaces entre des conducteurs électroniques (métaux, polymères conducteur etc) et des conducteurs ioniques (solutions électrolytiques, sels fondus, électrolytes solides etc). L'étude électrochimique des composés sera menée par voltammétrie cyclique à variation linéaire de tension [178].

C'est une méthode transitoire dans laquelle on applique à l'électrode de travail un potentiel décrit par une fonction triangulaire et symétrique du temps. Cette méthode permet notamment d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes rédox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons [179,180].

1.10.1. Principe de la voltammétrie cyclique

Le principe général de la voltammétrie est basé sur l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à la sollicitation (contrainte) responsable de la production de réaction(s) électrochimique(s) en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode E (balayage de potentiel) [179,180].

Pour une même réaction, la forme de la réponse voltammétrique dépend d'un facteur essentiel qui est le régime de transport diffusionnel des espèces électroactives en solution, régime déterminé par les modalités instrumentales employées avec un dispositif d'électrode indicatrice permettant d'opérer en régime de diffusion convective, on parle de voltammétrie en régime stationnaire. L'obtention de la diffusion stationnaire impose un balayage de potentiel avec une vitesse relativement faible. Les voltammogrammes obtenus en l'absence de toute convection (régime de diffusion naturelle pure) ont pour caractéristique principale de dépendre de la vitesse de balayage de potentiel, laquelle peut être très élevée. Par ailleurs, la réalisation de balayages allé et retour donne naissance à des figures présentant une trace différente au retour et à l'aller. Cette méthode s'appelle voltammétrie cyclique [116,181,182]. La figure 12 montre les différentes grandeurs expérimentales mesurées par cette méthode.

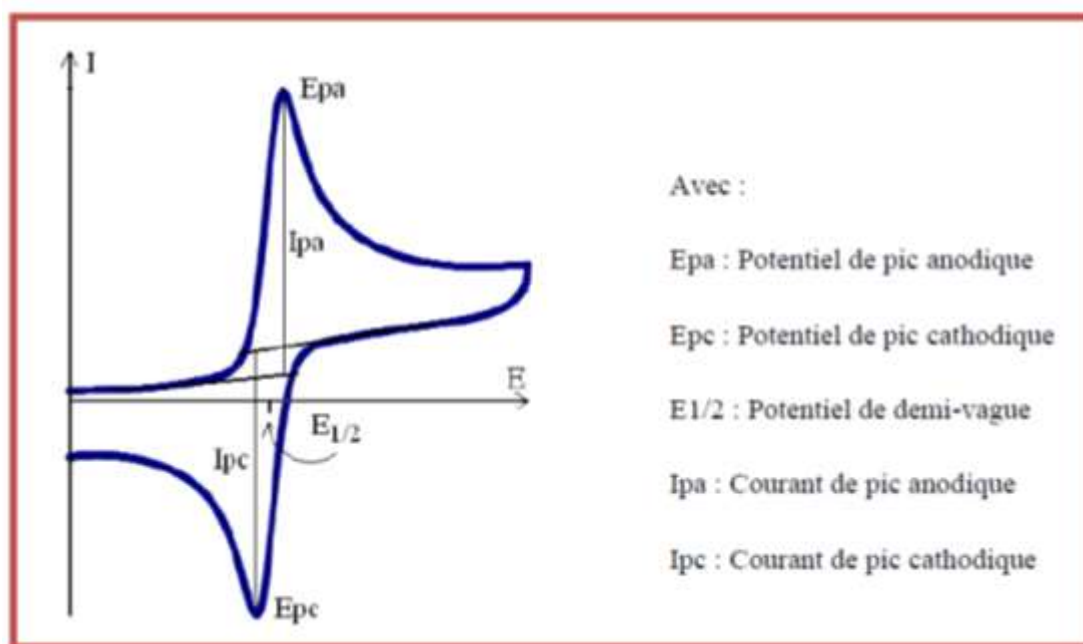


Figure 12 : Voltammogramme et grandeurs expérimentales mesurées par voltammétrie cyclique pour un processus réversible

1.10.2. Comportement voltammétrique cyclique des bases de Schiff et de leurs complexes

L'étude du comportement voltammétrique cyclique des bases de Schiff et de leurs complexes ne renseigne pas seulement sur leur comportement redox ou sur leur caractère antioxydant ou sur le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons. Mais elle nous informe aussi sur l'effectivité de la réaction de complexation, ceci en comparant le voltammogramme du ligand et celui du complexe. Plusieurs travaux ont été réalisés sur l'étude du comportement voltammétrique cyclique des bases de Schiff et de leurs complexes.

C'est le cas par exemple de Shaju et *al.*, [183], qui ont synthétisé et caractérisé une base de Schiff et son complexe de cuivre(II). L'étude comparative des voltammogrammes du ligand et complexe (Figure 13) a permis de montrer qu'il y a eu complexation et que le processus est quasi-réversible avec transfert d'un électron pour le couple Cu(II)/Cu(I).

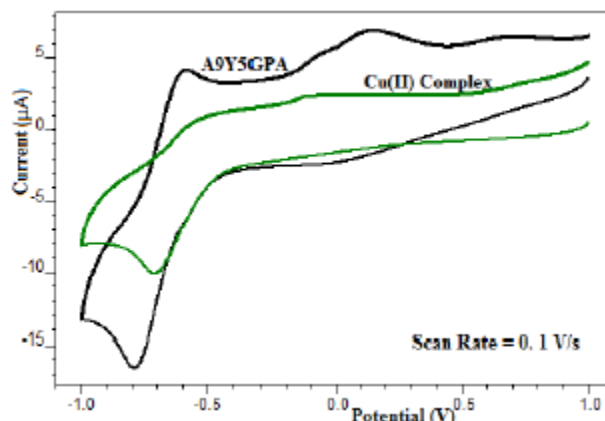


Figure 13 : Voltammogrammes cycliques de la base de Schiff A9Y5GPA et de son complexe de Cu (II)

Dans le même ordre d'idée, Salwa et *al.*, [184], ont synthétisé et caractérisé une base de Schiff et ses complexes de Cu(II), Co(II) et Ni(II). L'étude comparative des voltammogrammes du ligand et complexe (Figure 14) a permis de montrer qu'il y a eu complexation et que le processus est quasi-réversible avec transfert d'un électron.

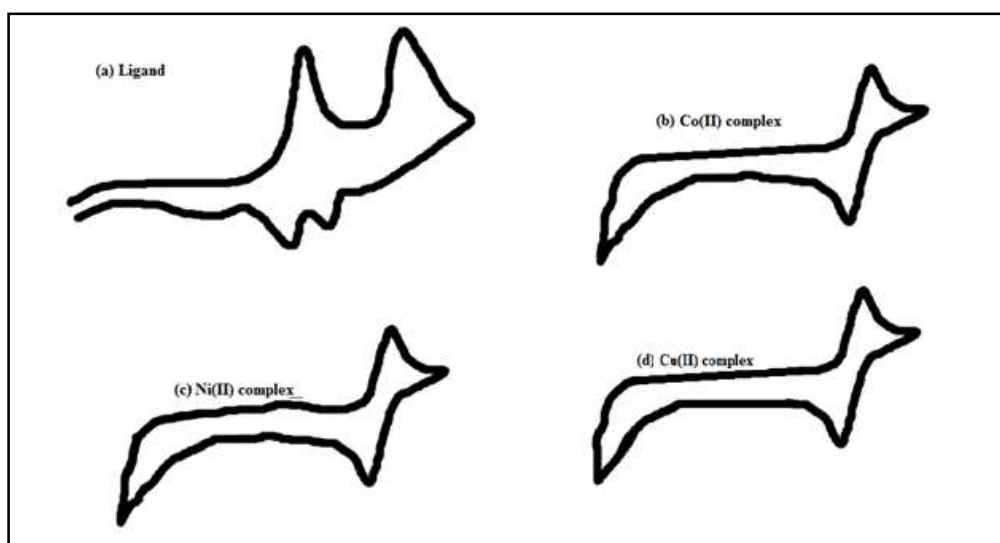


Figure 14 : Voltammogrammes cycliques de la base de Schiff (a) et des complexes de Cobalt(b) ; Nickel(c) et de Cuivre(d)

En s'appuyant sur le lien qui existe entre la facilité d'un système à s'oxyder et son activité antioxydante, il est donc possible de prévoir le caractère antioxydant d'un composé tout simplement en étudiant son comportement voltammétrique cyclique.

1.11. Activités antioxydantes

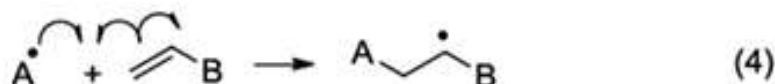
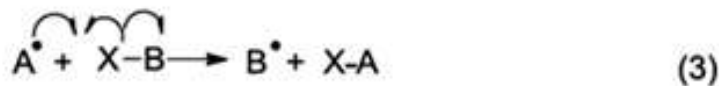
Il est à noter que toutes les maladies ne sont pas toujours causées par les microorganismes pathogènes. Depuis quelques années, le monde des sciences biologiques et médicales est dominé par un nouveau concept, celui du «stress oxydant», c'est-à-dire d'une situation où la cellule ne contrôle plus la présence excessive des radicaux oxygénés toxiques. Cette situation a amené les chimistes à s'intéresser parallèlement, à l'activité antioxydante de certains composés pouvant ainsi faire face à cette nouvelle menace.

1.11.1. Généralités sur les radicaux libres

En chimie, les molécules sont constituées d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes (liaisons chimiques) dans lesquelles chacun des atomes met en commun au moins un électron afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes. La plupart des molécules contiennent un nombre pair d'électrons, alors qu'un radical (souvent appelé radical libre) et généralement représenté par (R•), est une espèce chimique (atome ou groupe d'atomes) possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe. La plupart du temps, la présence d'un électron célibataire confère à ces molécules, une grande instabilité (car elles ne respectent pas la règle de l'octet). Ceci signifie qu'elles ont la possibilité de réagir avec de nombreux composés (atomes ou molécules) dans des processus le plus souvent non spécifiques et leur durée de vie en solution est très courte. Lorsqu'un radical possède un, deux ou trois électrons célibataires, il porte respectivement le nom monoradical, biradical, triradical etc..., et la stabilité de ces entités chimiques décroît généralement lorsque le nombre d'électrons célibataires augmente[185,186].

Un radical libre peut réagir avec un autre radical libre, mais celui-ci réagit plus souvent avec une molécule stable, dont tous les électrons sont appariés. Les équations 8 (1),(2), (3) et (4) montrent alors qu'un radical peut réagir,

- soit en donnant un électron à une molécule (1),
- soit en enlevant un électron d'une molécule (2),
- en enlevant un groupe d'atomes d'une molécule(3), ou
- soit en s'additionnant lui-même sur une molécule. (4)



Équation 8 : Réactions entre des composés et un radical libre

Lorsque le radical réagit avec une molécule stable de cette manière, celle-ci est alors convertie en radical libre. Ceci conduit alors à une réaction radicalaire en chaîne.

Aujourd'hui nous savons que les radicaux organiques libres sont essentiels au fonctionnement de certaines enzymes du corps humain. Mais nous devons aussi noter que les radicaux organiques libres sont impliqués dans le développement du stress oxydatif qui entraîne de nombreuses maladies graves [185,186].

1.11.2. Le stress oxydant

Le stress oxydant se définit comme l'incapacité de l'organisme de se défendre contre les espèces réactives de l'oxygène (ERO) en raison de la perturbation d'équilibre endogène entre ces derniers et les agents oxydants (AO) [185,186]. Ce déséquilibre conduit potentiellement à des dégâts structuraux et fonctionnels. Le stress oxydant est considéré comme étant impliqué de façon critique dans le processus normal du vieillissement, mais aussi dans le développement et la progression de diverses pathologies humaines dont les cancers [187]. En effet, la vie moderne confronte notre organisme à des facteurs provoquant une surproduction de ERO tels que la pollution, l'absorption d'alcool ou de médicaments, l'exposition au soleil ou encore le tabagisme. Ceci conduit soit à un affaiblissement de nos défenses antioxydantes soit à la synthèse directe de ERO, pouvant engendrer des dégâts cellulaires [187].

1.11.3. Les systèmes antioxydants

Un antioxydant peut être défini comme toute substance qui est capable, à concentration relativement faible, d'entrer en compétition avec d'autres substrats oxydables et ainsi retarder ou empêcher l'oxydation de ces substrats [187,188]. Un antioxydant peut donc :

- Prévenir la synthèse de radicaux libres en inhibant l'initiation des chaînes réactionnelles radicalaires.
- Désactiver directement les espèces réactives de l'oxygène (ERO).

Les antioxydants peuvent être classés selon leurs modes d'actions. Ils peuvent agir comme systèmes enzymatiques, inhibiteurs d'enzymes oxydantes, chélateurs de métaux et piègeurs de radicaux libres. L'organisme possède des systèmes endogènes dédiés à cette action protectrice. Cependant, cette ligne de défense est facilement saturée. De nombreux antioxydants exogènes sont également présents dans l'alimentation apportant un soutien significatif dans la lutte antioxydante. Nous les trouvons dans les fruits (pommes, poires, fruits rouges...), les légumes (brocoli, oignon...), les boissons (café, thé, vin...) ainsi que dans les épices, le cacao ou encore les céréales. Ces antioxydants sont surtout connus pour leur capacité à réagir directement avec les radicaux libres en les « neutralisant » par réaction de réduction[188–190].

Les antioxydants sont un groupe hétérogène composé de systèmes antioxydants endogènes, enzymatiques ou non, des vitamines, d'oligo-éléments ou encore des polyphénols [191].

1.11.3.1. La vitamine C

La vitamine C (figure 15), ou acide ascorbique, est une molécule hydrophile que l'on retrouve dans de nombreux fruits comme les oranges, les citrons et les fraises. Son caractère hydrophile ne lui permet pas d'avoir une activité intracellulaire[192].

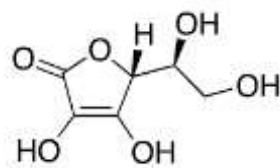


Figure 15: Structure chimique de la vitamine C

1.11.3.2. Les oligo-éléments

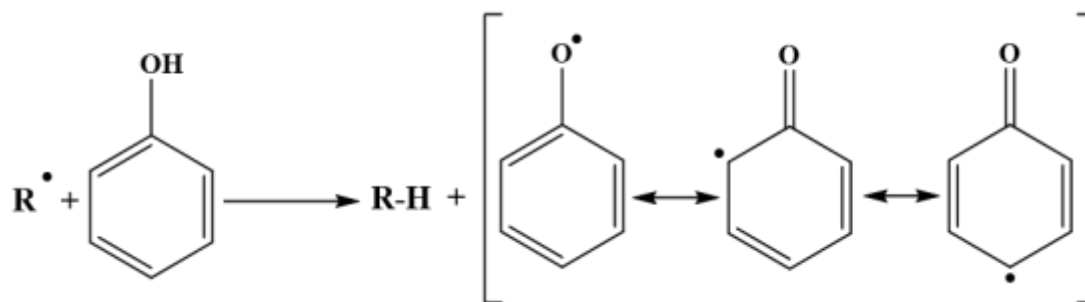
Les oligo-éléments se définissent comme une classe de nutriments nécessaires, en quantité très faibles à la vie d'un organisme. L'apport par l'alimentation, en quantité raisonnable, est crucial. En effet, ils n'agissent pas directement contre les espèces réactives de l'oxygène (ERO), mais ils sont nécessaires aux enzymes. Un apport excessif en oligo-éléments peut entraîner de sérieux dysfonctionnements[193].

Le cuivre par exemple, grâce à ses propriétés de métal de transition, tout comme le fer, joue un rôle important dans l'initiation des réactions produisant des espèces réactives de l'oxygène (ERO). Une concentration importante en cuivre pourrait être le révélateur d'un stress oxydant. Au cours du processus de vieillissement, la concentration sérique en cuivre est amenée à augmenter [193]. En d'autres termes, cet élément peut jouer à la fois le rôle de protecteur ou d'initiateur.

1.11.3.3. Les polyphénols

Les polyphénols représentent une classe de métabolites secondaires. Ils sont très largement représentés dans le règne végétal et donc dans notre alimentation. Nous les consommons sous forme de fruits ou de légumes. Leur structure comporte un ou plusieurs groupes phénoliques (un ou des groupements -OH greffé(s) sur un noyau aromatique). Leur étude a été croissante ces dernières décennies en raison de leurs bienfaits sur la santé, notamment grâce à leur pouvoir antioxydant [191,194].

Les composés phénoliques ont des propriétés antioxydantes en raison de leur capacité à piéger les radicaux libres et les espèces réactives de l'oxygène suivant un processus radicalaire. Ils interfèrent avec l'oxydation des lipides et d'autres molécules par la donation rapide d'un atome d'hydrogène aux radicaux libres selon un mécanisme proposé par l'équation 9. L'antioxydant cède formellement un radical hydrogène, qui peut être un transfert d'électrons suivi, plus ou moins rapidement, par un transfert de proton, pour donner un radical intermédiaire. Ce radical intermédiaire est stabilisé par ses structures mésomères conjuguées.



Équation 9: Mécanisme d'action des antioxydants phénolique.

Le radical ArO^\bullet ainsi formé sera stabilisé soit :

- par délocalisation des électrons π ,
- par un nouveau transfert d'atome d'hydrogène conduisant à la formation de quinone, ou
- par réaction avec un autre radical libre [191,194].

1.11.4. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante

De nombreuses méthodologies sont disponibles et permettent d'évaluer les différents aspects physico-chimiques du potentiel antioxydant dans différentes conditions[195–197].

Plusieurs méthodes expérimentales sont utilisées pour l'estimation de l'efficacité des antioxydants synthétiques ou naturels. Nous pouvons citer entre autre,

- le test au pouvoir antioxydant de réducteur ferrique (FRAP),
- la méthode TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity),
- le test ORAC (ou Oxygen Radical Absorbance Capacity),
- le test TRAP (ou Telomeric Repeat Amplification Protocol),
- le test à la DPPH (ou 2,2-diphényles-1-picrylhydrazyl), et
- la cyclovoltammétrie.

Le test à la DPPH est la méthode la plus rapide, simple et peu coûteuse pour mesurer la capacité antioxydant des composés. Elle implique l'usage du radical libre 2,2-diphényles-1-picrylhydrazyl ($DPPH^\bullet$). Cette méthode est largement utilisée pour tester la capacité des composés à agir comme récupérateur de radical libre ou donateur d'hydrogène et évaluer l'activité antioxydante des composés[195–197].

1.11.5. Les propriétés antioxydantes des bases de Schiff et de leurs complexes

L'étude des propriétés antioxydantes des bases de Schiff de type *Salen* et *Salophen* et de leurs complexes est devenue aujourd'hui un axe de recherche très prisé en chimie de coordination. Ceci d'une part, à cause de la ressemblance structurale de ces bases de Schiff à celle des antioxydants polyphénoliques et d'autre part des propriétés antioxydantes naturelles que possèdent les oligo-éléments (métaux de transition).

C'est le cas des travaux réalisés par Priyadarshini et *al.*, [198], dans lesquels ils ont synthétisé et caractérisé une base de Schiff phénolique et ses complexes de Co(II) et Ni(II) (Figure 16). Le complexe de Ni(II) a présenté une activité antioxydante remarquable comparée à celle de la base de Schiff et ils ont attribué cette augmentation de l'activité antioxydante dans le complexe à la coordination du ligand au métal *via* les atomes d'azote du groupe azométhine et de l'oxygène du groupe phénolique.

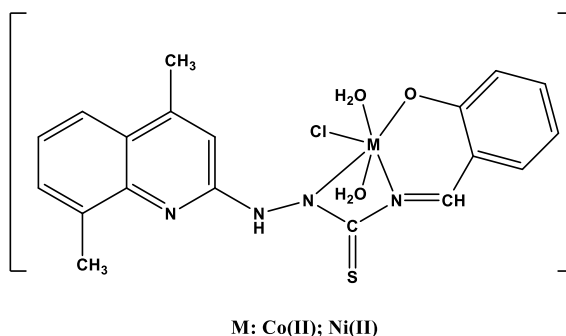


Figure 16: Structure proposée des complexes antioxydants

Pareillement, Mahendra et *al.*, [199], ont synthétisé et caractérisé une base de Schiff phénolique et ses complexes (Figure 17). Les complexes ont présentés des activités antioxydants considérables comparée à celle de la base de Schiff et ils ont également attribué cette augmentation de l'activité antioxydant dans le complexe à la coordination du ligand au métal *via* les atomes d'azote du groupe Azométhine et de l'oxygène du groupe phénolique.

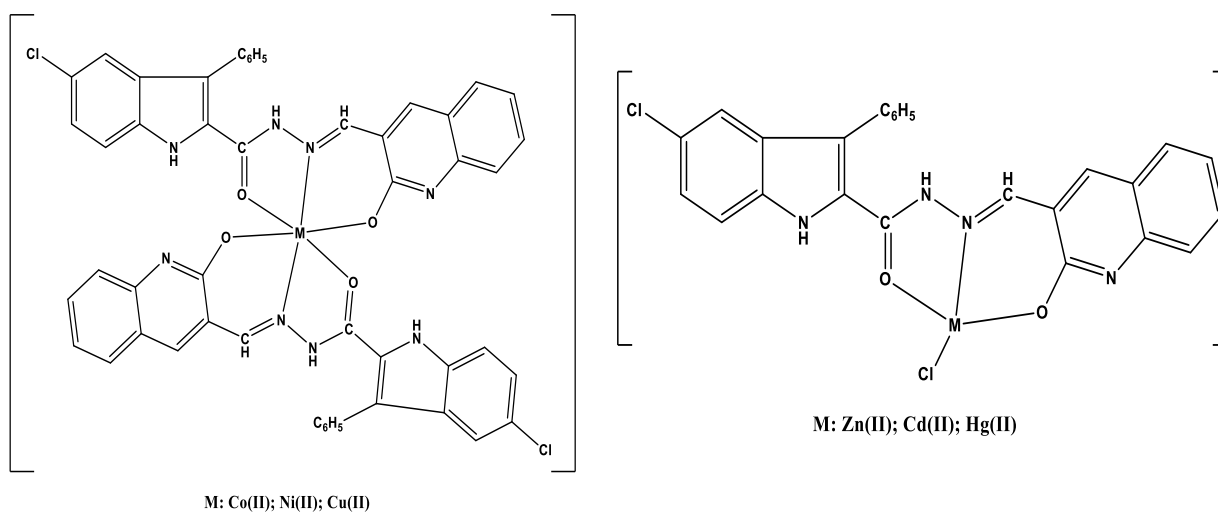


Figure 17: Structures proposées des complexes antioxydants

CHAPITRE II

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous allons décrire toutes les méthodes utilisées pour la synthèse des ligands et des complexes ainsi que les différentes techniques d'analyses utilisées pour leurs caractérisations.

2.1. Réactifs

Tous les réactifs utilisés sont de nature analytiques et n'ont fait l'objet d'aucune autre purification.

2.1.1. Sels métalliques

Trois sels métalliques de la maison (Reidel-de Haen) ont été utilisés. Il s'agit du sel de cobalt(II) nitrate hexahydrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%), du sel de nickel(II) nitrate hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%), du sel de cuivre(II) nitrate pentahydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%).

2.1.2. Les précurseurs

Nous avons utilisé des précurseurs organiques de la maison (Acros Organic). Il s'agit de la salicyaldéhyde (99%), de la 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde (98%), de la 2-aminothiophénol (98%), de la 4-nitro-orthophénylène diamine (99%) et du triéthylamine (98%).

2.1.3. Solvants

Nous avons utilisé de l'eau distillée et des solvants organiques de la maison (LABOSI). Il s'agit de l'éthanol (95 %), du méthanol (99 %), du chloroforme (99 %), de l'acétone (95 %), diméthylsulfoxyde (99 %), du DMF (98 %), du dichlorométhane (95 %), de l'hexane (95 %)

2.1.4. Autres solutions

Acide sulfurique (0,05M ; pH=1,68)

2.2. Synthèse des bases de Schiff tridentées

La synthèse des bases de Schiff tridentées H_2L_1 et H_2L_2 a été effectuée dans les proportions 1:1 (aldéhyde-amine) et suivant la procédure précédemment rapportée par Chioma et *al.*, [172], avec une légère modification.

2.2.1. Synthèse de la base de Schiff H₂L₁

Dans un ballon de 250 mL, contenant 9,5 mmol (1 mL) de 2-aminothiophénol dissoutes dans 10 mL d'éthanol, une solution de 9,5 mmol (1,636 g) de 2-hydroxynaphtaldéhyde dans 25 mL d'éthanol est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux à 70°C, sous agitation continue. Au bout d'une heure, un précipité jaune est observé, la réaction est poursuivie pendant deux heures. Le mélange réactionnel est filtré, lavé à l'éthanol, puis séché à température ambiante.

2.2.2. Synthèse de la base de Schiff H₂L₂

Dans un ballon de 250 mL, contenant 28,5 mmol (3 mL) de 2-aminothiophénol dissoutes dans 15 mL d'éthanol, une solution de 28,5 mmol (3 mL) de salicyaldéhyde dans 15 mL d'éthanol est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux à 70°C, sous agitation continue. Au bout de deux heures, une solution jaune est obtenue et refroidie dans de l'eau glacée sous agitation, il se forme un précipité jaune clair. Le mélange réactionnel est filtré, lavé à l'éthanol, puis séché à température ambiante.

2.3. Synthèse des bases de Schiff tétradentées

La synthèse des bases de Schiff tétradentées H₂L₃ et H₂L₄ a été effectuée dans les proportions 1:1 (aldéhyde-amine) et suivant la procédure précédemment rapportée par Abdallah et *al.*, [200], avec une légère modification.

2.3.1. Synthèse de la base de Schiff H₂L₃

Dans un ballon de 250 mL, contenant 4,7 mmol (0,721 g) de 4-Nitro-orthophénylènediamine dissoutes dans 25 mL d'éthanol, une solution de 9,4 mmol (1 mL) de salicyaldéhyde dans 10 mL d'éthanol est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux à 70°C, sous agitation continue. Au bout de trois heures, une solution jaune est obtenue et refroidie dans de l'eau glacée sous agitation, il se forme un précipité jaune clair. Le mélange réactionnel est filtré, lavé à l'éthanol, puis séché à température ambiante.

2.3.2. Synthèse du ligand base de Schiff H₂L₄

Dans un ballon de 250 mL, contenant 2,5 mmol (0,380 g) de 2-aminothiophénol dissoutes dans 10 mL d'éthanol, une solution de 5,0 mmol (0,860 g) de 2-hydroxynaphtaldéhyde dans 25 mL d'éthanol est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux à 70°C, sous agitation continue. Au bout d'une heure, un précipité jaune est observé, la réaction est poursuivie pendant trois heures. Le brut réactionnel est filtré, lavé à l'éthanol, puis séché à température ambiante.

2.4. Synthèse des complexes avec les bases de Schiff tridentées

La synthèse des complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff tridentées H₂L₁ et H₂L₂ ont été effectuée dans les proportions 1:1 (Métal-Ligand) et suivant la procédure précédemment décrite par Bharati et *al* [201], avec une légère modification.

2.4.1. Méthode générale de synthèse des complexes avec la base de Schiff H₂L₁

Dans un ballon de 250 mL, contenant un mélange de 1,0 mmol (0,279 g) du ligand H₂L₁ dissout dans 15 mL de méthanol et 2,0 mmol (0,202 g) de triéthylamine, une solution de 1,0 mmol de sel de Co(NO₃)₂.6H₂O ; Ni(NO₃)₂.6H₂O ou Cu(NO₃)₂.5H₂O, dans 10 mL méthanol est ajoutés goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux à 56°C, sous agitation continue. Au bout de deux heures, un précipité coloré est observé. La solution du mélange réactionnel est évaporée, filtrée et le précipité obtenu est lavé à l'éthanol, puis séché à température ambiante et le filtrat est conservé pour la culture des monocristaux.

2.4.2. Méthode générale de synthèse des complexes avec la base de Schiff H₂L₂

Dans un ballon de 250 mL, contenant un mélange de 1,0 mmol (0,229 g) du ligand H₂L₂ dissout dans 15 mL de méthanol et 2,0 mmol (0,202 g) de triéthylamine, une solution de 1,0 mmol de sel de Co(NO₃)₂.6H₂O ; Ni(NO₃)₂.6H₂O et Cu(NO₃)₂.5H₂O, dans 10 ml méthanol est ajoutés goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux à 56°C, sous agitation continue. Au bout de deux heures, un précipité coloré est observé. La solution du mélange réactionnel est évaporée, filtrée et le précipité obtenu est lavé à

l'éthanol, puis séché à température ambiante et le filtrat est conservé pour la culture des monocristaux.

2.5. Synthèse des complexes avec les bases de Schiff tétradentées

La synthèse des complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff tétradentées H_2L_3 et H_2L_4 a été effectuée dans les proportions 1:1 (Métal-Ligand) et suivant la procédure précédemment rapporté par Abdallah et *al* [200], avec une légère modification.

2.5.1. Méthode générale de synthèse des complexes avec la base de Schiff H_2L_3

Dans un ballon de 250 mL, contenant un mélange de 1,0 mmol (0,361 g) du ligand H_2L_3 dissout dans 15 mL de méthanol et 2,0 mmol (0,202 g) de triéthylamine, une solution de 1,0 mmol de sel de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ dans 10 mL méthanol est ajoutés goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux à $56^\circ C$, sous agitation continue. Au bout de deux heures, un précipité coloré est observé. La solution du mélange réactionnel est évaporée, filtrée et le précipité obtenu est lavé à l'éthanol, puis séché à température ambiante et le filtrat est conservé pour la culture des monocristaux.

2.5.2. Méthode générale de synthèse des complexes avec le ligand H_2L_4

Dans un ballon de 250 mL, contenant un mélange de 1,0 mmol (0,461 g) du ligand H_2L_4 dissout dans 15 mL de méthanol et 2,0 mmol (0,202 g) de triéthylamine, une solution de 1,0 mmol de sel de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ dans 10 ml méthanol est ajoutés goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux à $56^\circ C$, sous agitation continue. Au bout de deux heures, un précipité coloré est observé. La solution du mélange réactionnel est évaporée, filtrée et le précipité obtenu est lavé à l'éthanol, puis séché à température ambiante et le filtrat est conservé pour la culture des monocristaux.

2.6. Méthodes de caractérisation des ligands et des complexes

Un certain nombre de techniques de caractérisations a été utilisé d'une part, pour mettre en évidence l'effectivité de la réaction de condensation aboutissant à la formation des bases de Schiff préparées et d'autre part pour étudier l'interaction entre les sels

métalliques et ces ligands bases de Schiff. Les techniques présentées dans ce travail contribuent à l'analyse des ligands et des complexes afin d'obtenir plus de renseignement tant sur leurs propriétés physiques, que sur leurs propriétés chimiques et structurales.

2.6.1. L'analyse micro élémentaire

La microanalyse élémentaire permet de vérifier si un composé est pur ou pas, ceci par la détermination des teneurs exactes d'atomes contenue dans ce composé. Les éléments généralement recherchées sont le carbone, l'hydrogène, l'azote, le soufre et l'oxygène.

La détermination du pourcentage massique en élément (%C, %H, %N, et %S) contenue dans les complexes ont été effectuée en Afrique du Sud au Département de Chimie de l'Université de Zululand à l'aide d'un analyseur de marque Perkin-Elmer modèle 240C.

2.6.2. Le point de fusion

Le point de fusion des ligands et des complexes ont été réalisé à l'Université de Yaoundé I, dans le laboratoire de Chimie de Coordination du Département de Chimie Inorganique.

Les points de fusion des ligands et des complexes ont été mesurés en utilisant des tubes capillaires de 74 mm de diamètre, à l'aide d'un appareil de type "Stuart Scientific" muni d'un thermomètre allant de 0 à 360°C. En effet, les échantillons sont broyés, introduits dans les tubes capillaires puis placés dans des orifices de chauffage prévu pour la circonstance. La température de l'appareil est augmentée progressivement, la décomposition de l'échantillon est observée à travers une lentille et la température de fusion lue sur le thermomètre [202].

2.6.3. Le test de solubilité

Afin de poursuivre les analyses, la solubilité des ligands et des complexes ont été testées dans les solvants tels que l'eau, le méthanol (MeOH), l'éthanol (ETOH), l'acétone, dichlorométhane le DMSO le DMF dans but de savoir dans quel solvant les complexes sont solubles [203]

En effet une masse de composé égales à 0,01 g est dissoute dans 3 mL de solvants et placée sous agitation continue pendant 5 minutes. La solubilité est évaluée à travers l'homogénéité de la solution.

2.6.4. La mesure de la conductivité molaire

La conductivité molaire d'une espèce nous permet de déterminer la nature ionique ou moléculaire des complexes. La conductivité molaire des ligands et des complexes a été réalisée à l'Université de Yaoundé I, dans le laboratoire de Chimie de Coordination du Département de Chimie Inorganique.

La conductivité molaire des ligands et des complexes a été mesurée à température ambiante dans le DMSO et le DMF, à l'aide d'un conductimètre de marque HANNA electronic conductance de type H19811-5, pH/°C/EC/TDS meter préalablement calibré par une solution de KCl (à 0,02 M).

Pour cela, une solution d'échantillon de concentration de l'ordre de 10^{-3} M est préparée, puis introduit dans un bécher dans lequel les électrodes du conductimètre sont plongées et la valeur de la conductivité électrique est lue sur l'écran. Cette valeur est ensuite utilisée pour calculer la conductivité molaire de l'échantillon, ceci à l'aide de la relation décrite par la relation (1).

$$\Lambda_M = \frac{KL}{C} \dots \dots \dots (1)$$

Où

K: constance($1,01\text{cm}^{-1}$); L: conductivité mesuré($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$);

C: concentration du complexe(mol. dm^{-3}); Λ_M : Conductivité molaire ($\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$)

2.6.5. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN), dont les premiers travaux, vers 1945, sont dus aux physiciens Bloch et Purcell, est très vite devenue une méthode spectroscopique polyvalente irremplaçable dans divers secteurs de la chimie. La RMN permet l'étude des composés en solution ou à l'état solide. Elle sert aussi bien en analyse quantitative qu'en analyse structurale, mais c'est surtout dans ce dernier domaine qu'elle fait preuve de toute sa puissance [204]. La RMN tire des informations de l'interaction qui peut apparaître entre les noyaux des atomes présents dans l'échantillon quand on le

soumet à un champ magnétique intense et constant, produit par un aimant. Le document de base, fourni par ces appareils, est le spectre de RMN. Il s'agit d'un diagramme représentant des signaux de résonance. Pour produire les signaux, on utilise conjointement un second champ environ 10 000 fois plus faible que le précédent, en faisant appel à une source de radiations électromagnétiques du domaine des radiofréquences. Le spectre de RMN résulte de l'absorption par l'échantillon de certaines des fréquences envoyées par cette source électromagnétique. L'interprétation des signaux (position, aspect, intensité), conduit à un ensemble de renseignements sur l'échantillon, d'autant plus facilement interprétables s'il s'agit d'un composé pur [204].

2.6.5.1. Spectroscopie RMN ^1H

Les spectres RMN ^1H des composés synthétisés ont été enregistrés à l'Université Bielefeld en Belgique à l'aide d'un spectromètre de marque Bruker AMX 300 avec une fréquence de 500 MHz, en utilisant du DMSO- d_6 comme solvant et un étalon interne à température ambiante.

2.6.5.2. Spectroscopie RMN ^{13}C

Les spectres RMN ^{13}C des composés synthétisés ont été enregistrés à l'Université Bielefeld en Belgique à l'aide d'un spectromètre de marque Bruker AMX 300 avec une fréquence de 500 MHz, en utilisant du DMSO- d_6 comme solvant et un étalon interne à température ambiante.

2.6.6. Spectroscopie infrarouge

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer une structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée. Les spectres infrarouges (IR) de nos complexes ont été réalisés au laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé I et enregistrés à l'aide d'un spectromètre Alpha-P de marque Bruker dans une région allant de 4000 à 400 cm^{-1} . En effet, dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant le composé sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires

absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Les énergies de vibration des liaisons moléculaires sont enregistrées et les données obtenues (longueurs d'ondes) sont utilisées pour tracer les spectres.

2.6.7. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse des ligands et des complexes ont été enregistrés à l'Université Bielefeld en Belgique, à l'aide d'un spectromètre de masse à eau marque LCT Premier, en mode Ionisation à Spin Electron (ESI). En effet, on commence par transformer une très petite quantité du composé à analyser en ions par un moyen adapté (bombardement avec des électrons, des atomes, des photons...). Ces ions sont alors soumis, sous un très bon vide, à l'action d'un champ électrique et /ou magnétique selon les cas. Les forces qui s'exercent sur ces ions permettent de déterminer leur rapport masse /charge (m/z), donc éventuellement leur nature. Les résultats sont présentés au moyen d'un graphe appelé spectre de masse sur lequel figurent les abondances des ions formés classés par ordre croissant de leur rapport m/z . En opérant dans des conditions identiques, la fragmentation est reproductible et de ce fait, caractéristique du composé étudié [205,206].

2.6.8- Spectroscopie UV-visible

Dans le cadre de ce travail, les spectres UV-vis de nos complexes ont été effectués dans le laboratoire de Chimie de Coordination de l'Université de Yaoundé I. L'étude par absorption UV/Vis des bases de Schiff et des complexes a été conduite sur un spectrophotomètre HACH de la marque DR 3900 à température ambiante. La cellule d'étude est en quartz et d'épaisseur 1 cm. Les solvants adéquats pour mener cette étude sont le DMF et le DMSO, selon le type de composé. Les spectres électroniques ont été réalisés dans l'intervalle de 300 à 900 nm. En effet, l'absorption lumineuse a pour origine l'interaction des photons d'une source lumineuse avec les ions ou molécules de l'échantillon. Ainsi lorsqu'une molécule isolée absorbe un photon de l'UV/Visible, l'énergie correspondante est captée par un ou plusieurs de ses électrons superficiels. Il y a alors modification de son énergie électronique, l'une des trois composantes avec

l'énergie de rotation, l'énergie de vibration et l'énergie mécanique totale de la molécule [205,206].

2.6.9- Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène). On obtient une courbe présentant plusieurs sauts caractérisant les pertes (émission des vapeurs) ou gain (fixation des gaz) de pourcentage de masse en fonction de la température [207,208].

L'ATG de certains complexes a été réalisée en Afrique du Sud au Département de Chimie de l'Université de Zululand et d'autres au Cameroun au Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I, en utilisant l'appareil Perkin-Elmer STA 4000 à des températures allant de 35 à 930°C, dans une atmosphère azoté, à une vitesse moyenne de 20 mL/min et une température de 10°C/min.

2.7. Étude du comportement voltammétrique cycliques en milieu DMF

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps. Cette méthode permet d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes redox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons [209–211].

2.7.1. Mode opératoire

Nous avons utilisé pour ce travail, un potentiostat de marque μ -AUTOLAB de type III. La cellule électrochimique était surmontée de trois électrodes suivant un montage classique :

- l'électrode de travail est une électrode de carbone vitreux nue. Les électrodes sont polies avant chaque utilisation à l'aide de l'alumine, lavée à l'eau distillée et essuyée,
- l'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine en spiral pour avoir une grande surface,

- comme électrode de référence, nous avons utilisé une pseudo-électrode d'argent, et
- comme électrolyte support nous avons utilisé une solution d'acide sulfurique à 0,05 M et de pH = 1,68.

2.7.2. Conditions expérimentales

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote). La solution à étudier est dégazée pendant au moins 15 minutes à l'azote. Pendant la durée de l'expérience, un léger courant d'azote est maintenu à la surface de la solution pour empêcher l'entrée d'air. Toutes nos mesures ont été effectuées à température ambiante. Les solutions d'études étaient préparées par dissolution des ligands et des complexes dans un volume de 5 mL de diméthylformamide (DMF), la concentration en espèce électroactive était toujours de 10^{-3} M. Quant à la concentration de la solution d'acide sulfurique, elle était égale à 0,05 M. La vitesse de balayage utilisé pour les tracés des voltammogrammes cycliques était constante et égale 100 mV/s dans une gamme de potentiel allant de -1,5 V à 1,5 V.

2.8. Étude des activités biologiques

Les ligands et les complexes synthétisés au cours de ce travail de thèse ont été exploités pour leurs activités biologiques, notamment leurs activités antibactériennes, antifongiques et antioxydant au laboratoire de microbiologie de l'université de Dschang.

2.8.1. Étude de l'activité antiradicalaire des complexes et ligands par le test au DPPH

Compte tenu de la complexité des processus d'oxydation et les natures diversifiés des antioxydants, avec des composants à la fois hydrophiles et hydrophobes, il n'y a pas une méthode universelle par laquelle l'activité antioxydante peut être mesurée quantitativement d'une façon bien précise. Le plus souvent, il faut combiner des tests différents et complémentaires pour avoir une indication sur la capacité antioxydant de l'échantillon à tester.

Le test au DPPH des échantillons a été évalué telle que décrite par Mensor *et al.*, [212] avec quelques modifications.

2.8.1.1. Principe

La méthode est basée sur la capacité de l'extrait à fournir des protons au DPPH[•]. Le radical DPPH[•] est une molécule instable qui présente une absorbance maximale à 517 nm. Lorsqu'elle est en présence d'une substance anti-radicalaire capable de lui fournir des protons, cette molécule se stabilise. Cette stabilité est matérialisée par un changement de coloration et d'absorbance qui passe du violet au jaune et de longueur d'onde d'absorption maximale qui varie de 517 à 470 nm (Bassene et *al.*) [213]. Le développement d'une coloration jaune sera caractéristique du pouvoir réducteur de l'extrait qui ici est proportionnel à la concentration en extrait.

2.8.1.2. Réalisation des tests

Dans chaque puits d'une plaque de 96 puits, 60 µL de méthanol ont été introduit dans les sept dernières lignes. Ceci a été suivi par l'introduction de 20 µL des solutions méthanoliques des échantillons à tester (2 mg/mL) dans les deux premiers puits de chaque colonne (4 colonnes ont été utilisées pour un échantillon) et des dilutions successives en série de facteur 2 ont été faites dans les autres puits en maintenant le volume à 60 µL. Un volume de 540 µL de solution méthanolique de DPPH (0,08 mg/mL) a été de nouveau introduit dans chaque puits des trois premières colonnes tandis que 540 µL de méthanol ont été introduit dans chaque puits de la quatrième colonne. Les plaques contenant 600 µL de solution finale par puits, ont été incubées pendant 30 min à l'obscurité et à température ambiante. Au terme de l'incubation, les densités optiques ont été lues au spectrophotomètre à 517 nm et converties en pourcentages d'activité antioxydante. Le Trolox a été utilisée comme contrôle positif. Pour chaque échantillon, trois tests ont été réalisés. Les pourcentages d'activité antioxydante de chaque échantillon ont été calculés suivant la relation (2).

$$\% \text{ d'activité antioxydante} = \frac{[\text{Absorbance du DPPH} - (\text{Absorbance de l'essai} - \text{Absorbance du blanc})]}{\text{Absorbance du DPPH}} \times 100$$

....(2)

Où, **Essai** : correspond au mélange (échantillon + solution méthanolique de DPPH) ;

Blanc : correspond au mélange (échantillon + méthanol).

2.8.1.3. Expression des résultats

Les différents pourcentages d'activité antioxydant ont été utilisés pour la détermination des CE_{50} (la concentration de l'échantillon pouvant piéger 50% de DPPH) Yassa *et al.*, [214]. Pour ce faire, les droites de régressions ont été tracées en utilisant les valeurs des différents pourcentages d'activité antioxydante et le logarithme décimal des concentrations des échantillons [% d'activité antioxydante = $f(\log C)$]. Les équations des droites de régression de la forme $y = ax + b$ ont été utilisées. Pour $y = 50$, on obtient $CE_{50} = 10^x$ où $x = (50 - b)/a$ [196,214].

2.8.2. Étude des activités antibactériennes et antifongiques

L'évaluation des activités antibactériennes et antifongiques des bases de Schiff et de leurs complexes respectifs a été réalisée par la méthode de la diffusion sur disque [215,216] La méthode des disques est une méthode de diffusion des produits à tester à partir d'un disque de papier (Whatman n°4) qui permet de mesurer qualitativement la sensibilité des souches aux effets antimicrobiens. La méthode des disques est choisie dans cette étude pour sa fiabilité et sa simplicité. Cette méthode nous fournit des résultats préliminaires sur la sensibilité des souches et les activités antibactériennes du produit, grâce aux diamètres des zones d'inhibition apparaissant autour des disques mesurés en millimètres [215,216].

2.8.2.1. Évaluation de l'activité antibactérienne *in vitro*

Les activités antibactériennes des bases de Schiff et de leurs complexes ont été évaluées sur cinq souches bactériennes : *Staphylococcus aureus* (ATCC 1026), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Escherichia coli* (ATCC 25922) et *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC74117) provenant d'une collection de culture de type Américaine. La souche bactérienne *Proteus mirabilis* a été aussi utilisée mais prise de façon isolée.

❖ Milieux de culture

Deux types de milieu de culture ont été utilisés au cours de ce travail:

- Mueller Hinton agar (MHA) (Conda, Madrid, Spain) pour la détermination des diamètres des zones d'inhibition, et

- Mueller Hinton broth (MHB) (Conda, Madrid, Spain) pour la détermination des concentrations minimales inhibitrice et bactéricides.

❖ Préparation de l'inoculum bactérien

Une ou deux colonies de culture bactérienne de 24 heures ont été collectées aseptiquement avec une boucle stérile, et introduites dans 10 mL d'eau distillée stérile. L'ensemble a été homogénéisé jusqu'à l'obtention d'une turbidité comparable à celle de l'échelle 0,5 de MacFarland (annexe 4) correspondant à $1,5 \times 10^8$ unités formant colonies/ml (UFC/mL) Tereshuck et *al.*, [215].

❖ Détermination des concentrations minimales inhibitrice (CMI) et bactéricide (CMB)

Les concentrations minimales inhibitrices (CMI) ont été déterminées par la méthode de micro dilution en milieu liquide dans des plaques de microtitration de 96 puits comme décrit par Salie et *al.*, [217].

Dans les puits d'une plaque de 96 puits, 100 μ L du bouillon de Sabouraud dextrose ont été introduit. 100 μ L des solutions de base de Schiff et de complexe à tester, ont été introduites dans les premiers puits de chaque colonne et des dilutions successives en série de facteur 2 ont été faites dans les autres puits en maintenant le volume à 100 μ L, donnant ainsi des concentrations allant de 512 à 4 μ g/mL. Un volume de 100 μ L d'inoculum a été de nouveau introduit dans chaque puits, permettant ainsi d'obtenir des concentrations finales dans les puits allant de 256 à 2 μ g/mL. Les plaques contenant 200 μ L de solution finale par puits, ont été incubées à 35 °C pendant 24 heures. Pour chaque substance, les essais ont été réalisés en trois essais.

Les concentrations minimales inhibitrices (CMI) de chaque produit ont été obtenues par addition de 50 μ L de chlorure de *p*-iodonitrotetrazolium (INT) et incubés à 35°C pendant 30 min Mativandlela et *al.*, [218]. Les bactéries viables changent le colorant jaune de l'INT au rouge. Tous les puits ne présentant aucun changement évident de couleur ont été notés et la concentration la plus basse est considérée comme CMI.

Après la durée d'incubation appropriée, les concentrations minimales inhibitrices (CMI) étaient définies comme étant les plus petites concentrations d'extrait pour lesquelles nous n'avons pas eu de croissance visible à l'œil nu (absence de turbidité).

Les concentrations minimales fongicides ont été obtenues en repiquant sur milieu liquide (chaque puits de la plaque de 96 puits contenant 150 μ L de milieu de culture), 50 μ L du contenu des puits qui n'ont pas présenté de croissance. Les plus petites concentrations qui ont induit une absence de turbidité au fond des puits après incubation étaient notées comme les concentrations minimales fongicides (CMF).

2.8.3. Évaluation de l'activité antifongique *in vitro*

Les activités antibactériennes des bases de Schiff et de leurs complexes ont été évaluées sur cinq souches fongiques de la famille des candidase. Il s'agit de *Candida albicans*, *Candida parapsilopsis*, *Candida krusei*, *Candida glabrata* et *Candida tropicalis*.

❖ Milieux de culture

Deux types de milieux de culture ont été utilisés au cours de ce travail:

- Le Sabouraud Dextrose Agar (SDA): pour l'entretien et la culture des souches fongiques, et
- Le bouillon de Sabouraud Dextrose (SDB): pour la détermination des concentrations minimales inhibitrices et des concentrations minimales fongicides.

❖ Préparation du milieu de culture

Le Sabouraud Dextrose Agar (SDA) a été préparé suivant le protocole du fabricant (Liofilchem) c'est-à-dire à raison de 65 g de poudre par litre d'eau distillée chaude et le bouillon de Sabouraud Dextrose (SDB) à raison de 30 g de poudre par litre d'eau distillée chaude. Les milieux ont été supplémentés au chloramphénicol (0,05 g/L) et stérilisés à l'autoclave « Ravi » à 121°C pendant 15 minutes.

❖ Préparation des inocula fongiques

Les inocula des levures ont été préparés à partir des colonies de culture de levures âgées de 48 heures et d'une solution de NaCl 0,9% stérile. Une concentration de suspension de $1,5 \times 10^6$ UFC/mL a été obtenue en comparant sa turbidité à celle de l'échelle 0,5 de Mc Farland. Des dilutions successives de cette préparation à l'aide du milieu de culture (SDB), ont permis d'avoir un inoculum de 2×10^4 UFC/mL, utilisé pour les tests.

❖ **Détermination des concentrations minimales inhibitrice (CMI) et fongicide (CMF)**

La méthode de micro-dilution en milieu liquide a été utilisée à cet effet selon le protocole décrit par la National committee for Clinical Laboratory Standard [217]. Dans les puits d'une plaque de 96 puits, 100 μL du bouillon de Sabouraud dextrose ont été introduit. 100 μL des solutions de base de Schiff et de complexe à tester, ont été introduites dans les premiers puits de chaque colonne et des dilutions successives en série de facteur 2 ont été faites dans les autres puits en maintenant le volume à 100 μL , donnant ainsi des concentrations allant de 512 à 4 $\mu\text{g/mL}$. Un volume de 100 μL d'inoculum a été de nouveau introduit dans chaque puits, permettant ainsi d'obtenir des concentrations finales dans les puits allant de 256 à 2 $\mu\text{g/mL}$. Les plaques contenant 200 μL de solution finale par puits, ont été incubées à 35 °C pendant 48 heures. Pour chaque substance, les essais ont été réalisés trois fois. Après la durée d'incubation appropriée, la croissance fongique a été révélée en observant la turbidité au fond des puits et en comparant à celle des témoins négatifs. Les concentrations minimales inhibitrices (CMI) étaient définies comme étant les plus petites concentrations d'extrait pour lesquelles nous n'avons pas eu de croissance visible à l'œil nu (absence de turbidité).

CHAPITRE III

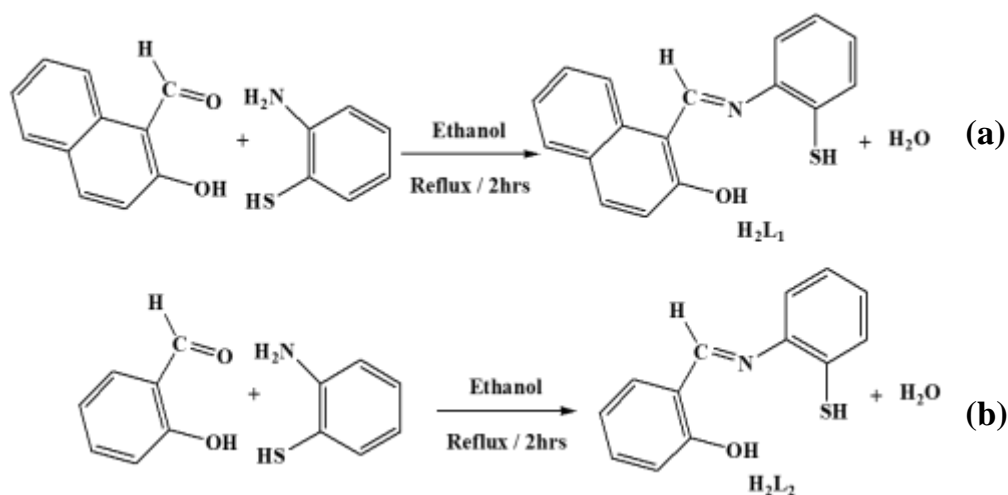
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des différentes analyses réalisées sur les ligands et les complexes ainsi que les résultats obtenus des voltammétries cycliques et des activités antioxydantes, antibactériennes et antifongiques. Puis nous ferons des interpréter et discuterons ses résultats afin d'y tirer des conclusions.

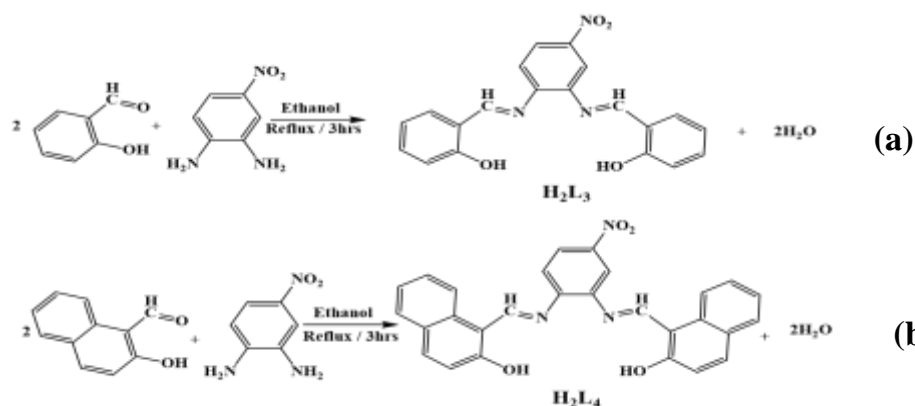
3.1. Synthèses et caractérisations des bases de Schiff

3.1.1. Synthèse des bases de Schiff

D'une manière générale, les ligands tridentés H_2L_1 et H_2L_2 ont été obtenus par des réactions de condensation, entre la 2-hydroxynaphtaldéhyde (la salicylaldéhyde) et l'aminothiophénol respectivement. Tandis que les ligands tétradentées H_2L_3 et H_2L_4 sont les produits des réactions de condensation entre la salicylaldéhyde (la 2-hydroxynaphtaldéhyde) et la 4-Nitro-orthophenilènediammine respectivement. La méthode de synthèse utilisée est le chauffage à reflux dans l'éthanol comme solvant. Les équations 10 et 11 représentent les schémas des réactions de synthèse des ligands tridentés et tétradentés.



Équation 10 : Réactions de synthèse des bases de Schiff tridentées H_2L_1 (a) et H_2L_2 (a)



Équation 11 : Réactions de synthèse des bases de Schiff téradentées H_2L_3 (a) et H_2L_4 (b)

A l'issue des synthèses, les ligands tridentés H_2L_1 et H_2L_2 ont été obtenus avec des rendements de 92 % et 81 %, tandis que les ligands tétradentés H_2L_3 et H_2L_4 ont été obtenus avec des rendements de 68,77 % et 64,20 % respectivement. Les rendements obtenus sont calculés à l'aide de la formule :

$$Rd = \frac{\text{masse}_{(\text{obtenue})}}{\text{masse}_{(\text{attendue})}} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

3.1.2. Propriétés physiques et données analytiques des bases de Schiff.

L'ensemble des propriétés physiques et des données analytiques des ligands est regroupées dans le tableau V.

Les rendements des ligands variant entre 64 – 92 %, montre que la synthèse est quantitative et que le chauffage à reflux est la méthode appropriée. Cette différence dans les rendements est certainement due au fait que les ligands ne précipitent pas avec la même vitesse. En effet, les bases de Schiff qui précipitent rapidement ont eu des rendements plus grands que ceux qui précipitent lentement.

La couleur jaune des ligands est caractéristique des bases de Schiff, cela nous permet de dire a priori que les réactions de condensation ont eu lieu. Les points de fusion des ligands obtenus varient entre 120 - 177 °C et sont différents de ceux des précurseurs utilisés, cela confirme une fois de plus que des réactions ont eu lieu et les produits obtenus sont stables à température ambiante et différents des précurseurs utilisés [202]. Nous devons également noter que le rapprochement entre les valeurs théoriques et expérimentales des données de l'analyse microélémentaire, montre que les rapports stœchiométriques des synthèses sont 1:1 et 1: 2 pour les réactions de formation des bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 (H_2L_3 et H_2L_4) respectivement [219]. Les bases de Schiff obtenues sont plus solubles dans le méthanol, l'acétone, le DMSO et le DMF.

Tableau V : Propriétés physiques et données analytiques des bases de Schiff

Ligands	Formules empiriques	Aspect physique	Couleur	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Masses molaires (g.mol ⁻¹)	Pourcentages en masse des éléments % expérimentales (% calculées)		
							C	H	N
H₂L₁	C ₁₇ H ₁₃ NOS	Poudre	Jaune	92	160	279,31	73,00 (73,09)	4,43 (4,69)	4,90 (5,01)
H₂L₂	C ₁₃ H ₁₁ NOS	Poudre	Jaune	81	150	229,30	68,48 (68,10)	4,12 (4,84)	5,97 (6,11)
H₂L₃	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₄	Poudre	Jaune	68	177	361,36	66,57 (66,48)	4,21 (4,18)	11,68 (11,63)
H₂L₄	C ₂₈ H ₁₉ N ₃ O ₄	Poudre	Jaune-orangé	64	120	461,14	73,05 (72,88)	4,21 (4,15)	9,02 (9,11)

Outre le point de fusion et l'analyse microélémentaire, les structures des quatre bases de Schiff ont été élucidées par la spectroscopie infrarouge, RMN-¹H, RMN-¹³C, la spectroscopie de masse et la spectroscopie électronique UV-visible.

3.1.3. Spectroscopiques infrarouge des bases de Schiff.

Les spectres infrarouges des bases de Schiff ont été enregistrés dans un domaine de 4000-450 cm⁻¹ et les principales bandes de vibration des différents groupements fonctionnels présents au sein de leurs structures sont présentées dans le tableau VI.

3.1.3.1. Spectroscopie infrarouge des bases de Schiff tridentées

Les figures 18 et 19 présentent les spectres FT-IR de la base de Schiff tridentées H₂L₁ et H₂L₂ dans lesquels sont assignées les principales bandes de vibration des différents groupements fonctionnels caractéristiques.

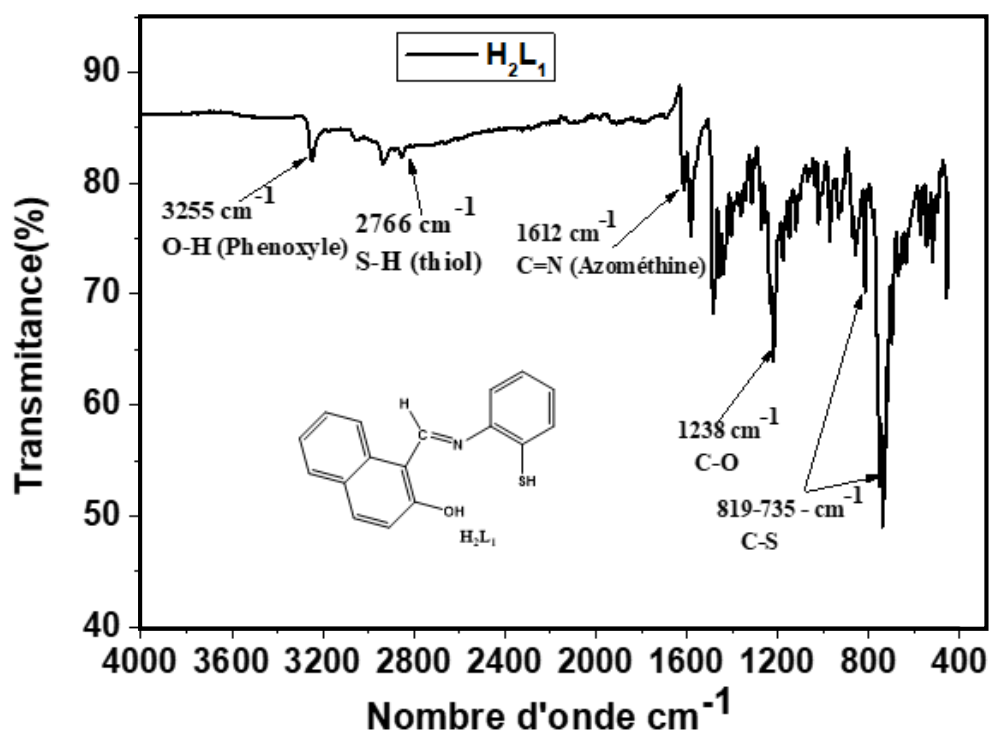


Figure 18. Spectre infrarouge de la base de Schiff tridentée H₂L₁

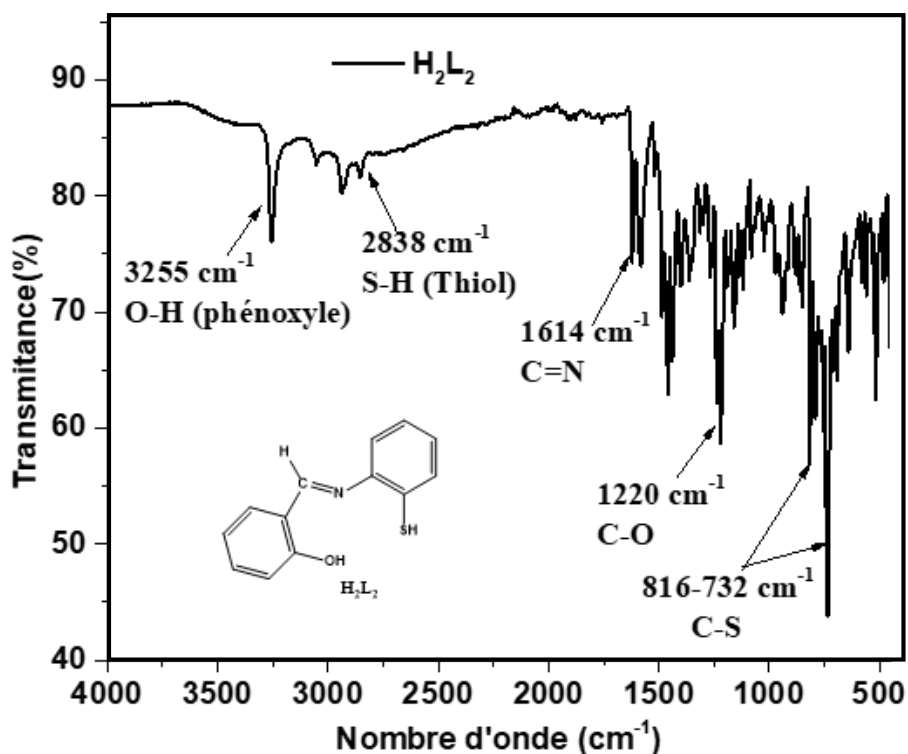


Figure 19. Spectre infrarouge de la base de Schiff tridentée H_2L_2

Dans ces spectres, les bandes d'absorption à 1612 cm^{-1} et 1614 cm^{-1} sont attribuables à la fonction azométhine $\nu_{(C=N)}$ dans les ligands H_2L_1 et H_2L_2 respectivement [205]. La présence de ces bandes et l'absence des vibrations $\nu_{(NH_2)}$ de la fonction amine et $\nu_{(C=O)}$ de la fonction aldéhyde, montre que les réactions de condensation ont eu lieu et les bases de Schiff ont été formées[205]. Par ailleurs, les vibrations de valence (stretchings) des groupements hydroxyle $\nu_{(O-H)}$ et thiol $\nu_{(S-H)}$, sont observées respectivement autour de 3255 cm^{-1} et $2766-2838\text{ cm}^{-1}$ sous forme de bandes moyennes et moins intenses, à cause des possibles interactions intramoléculaires entre l'hydrogène des groupe naphtolique et phénolique (ou thiol) et l'azote, du groupement azométhine ($C=N\dots H-O$)[74]. La présence des groupes hydroxyle $\nu_{(O-H)}$ et thiol $\nu_{(S-H)}$ se confirme par l'observation des bandes intenses autour de $1220-1238\text{ cm}^{-1}$ et $819-738\text{ cm}^{-1}$ attribuables respectivement aux vibrations $\nu_{(C-O)}$ et $\nu_{(C-S)}$ [205,220].

3.1.3.2. Spectroscopie infrarouge des bases de Schiff tétradentées

Les figures 20 et 21 présentent les spectres FT-IR de la base de Schiff tétradentées H_2L_3 et H_2L_4 dans lesquels sont assignées les principales bandes de vibration des différents groupements fonctionnels caractéristiques.

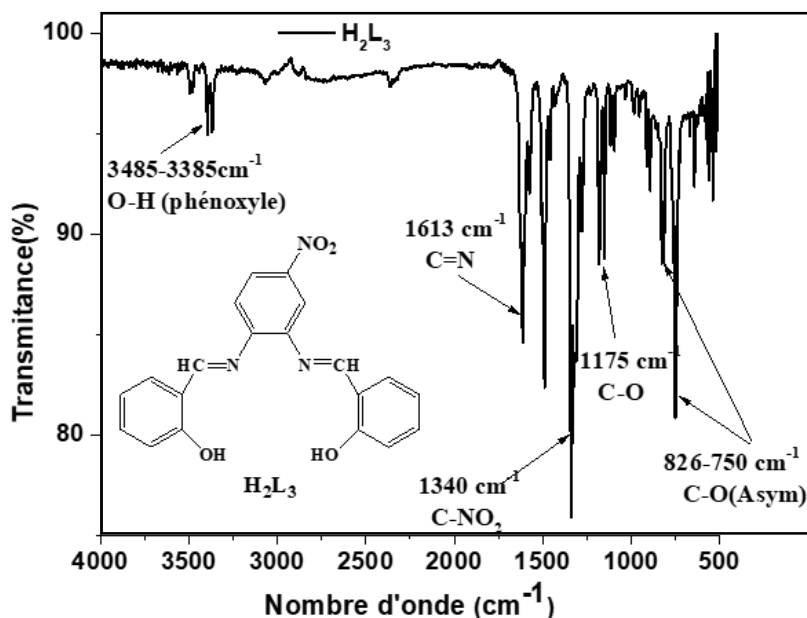


Figure 20. Spectre infrarouge de la base de Schiff tétradentée H_2L_3

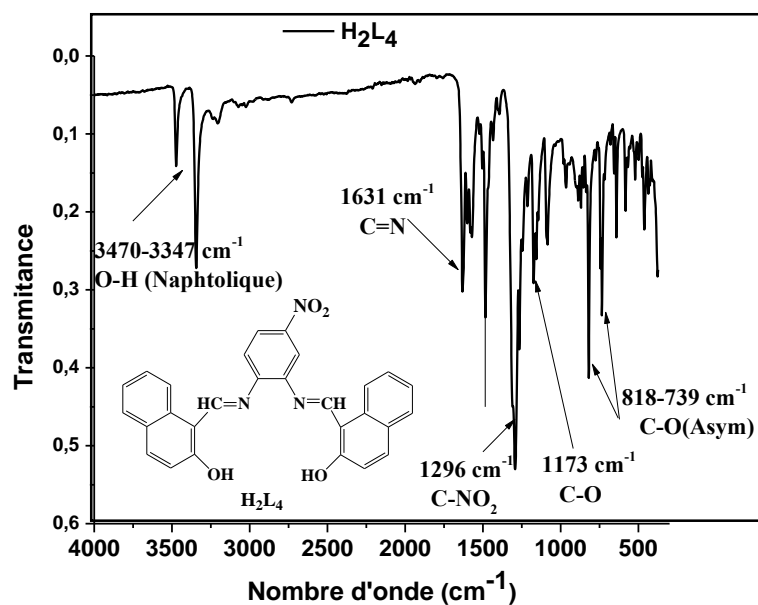


Figure 21. Spectre infrarouge de la base de Schiff tétradentée H_2L_4

Les bandes d'absorption très intenses et aigues à 1613 cm^{-1} et 1631 cm^{-1} respectivement dans les spectres des ligand H_2L_3 et H_2L_4 , sont attribuables aux fonctions azométhines $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ [205]. La présence de ces bandes et l'absence des bandes des fréquences de vibrations $\nu_{(\text{NH}_2)}$ de la fonction amine et $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ de la fonction aldéhyde, montre que les réactions de condensation ont eu lieu et que les bases de Schiff ont été formées[64]. De plus l'intensité élevée de cette bande accompagnée d'un épaulement seraient des preuves de l'existence d'une double fonction azométhines $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ [221]. Par ailleurs, les vibrations de valences (stretchings) des groupements phénoliques $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$, sont observées entre 3485-3347 cm^{-1} sous forme de bandes moyennes, moins intenses et dédoublées, à cause des possibles interactions intramoléculaires entre l'hydrogène du groupe phénolique ou naphtholique et l'azote, du groupement azométhine ($\text{C}=\text{N}\dots\text{H}-\text{O}-$)[74]. La présence des groupes phénoliques $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$ se confirme par l'observation des bandes intenses autour de 1175-1173 cm^{-1} et 826-750 cm^{-1} attribuables respectivement aux vibrations $\nu_{(\text{C}-\text{O})}$ et $\nu_{(\text{C}-\text{O}) \text{ asym}}$ [221]. Outre ces bandes, la bande intense à 1340 cm^{-1} est attribuable à la vibration de valence du groupe nitro $\nu_{(\text{NO}_2)}$ du cycle orthophénylène diamine [221].

Tableau VI : Les principales vibrations dans les bases de Schiff

Composés	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{S}}$	$\nu_{\text{C}-\text{S}} \text{ asym}$	$\nu_{\text{C}-\text{O} \text{ asym}}$	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	$\nu_{\text{S}-\text{H}}$	ν_{NO_2}
H₂L₁	1612	1238	738	817	-	3255	2943	-
H₂L₂	1614	1220	747	816	-	3255	2838	-
H₂L₃	1613	1175	-	-	826-750	-	-	1340
H₂L₄	1631	1173	-	-	818-739	-	-	1296

(-) : Signifie aucune fréquence observée.

3.1.4. Spectres RMN-¹H des bases de Schiff

Les spectres RMN-¹H des bases de Schiff ont été enregistrés dans un domaine de 0-16 ppm en utilisant le DMSO-d₆ comme solvant et standard interne à température ambiante. Les principaux déplacements chimiques des différents protons présents au sein des structures sont consignés dans le tableau VII.

3.1.4.1. Spectres RMN-¹H des bases de Schiff tridentée H₂L₁ et H₂L₂

Les figures 22 et 23 présentent les spectres RMN-¹H des bases de Schiff tridentées H₂L₁ et H₂L₂ dans lesquels sont assignés les principaux pics caractéristiques des différents protons.

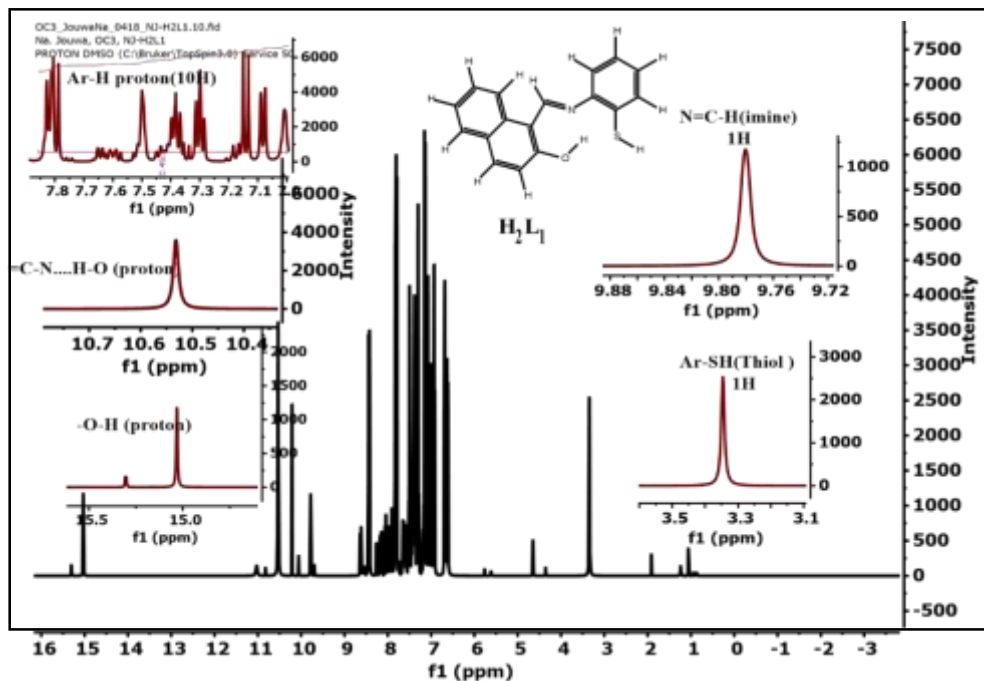


Figure 22. Spectre RMN-¹H de la base de Schiff tridentée H₂L₁

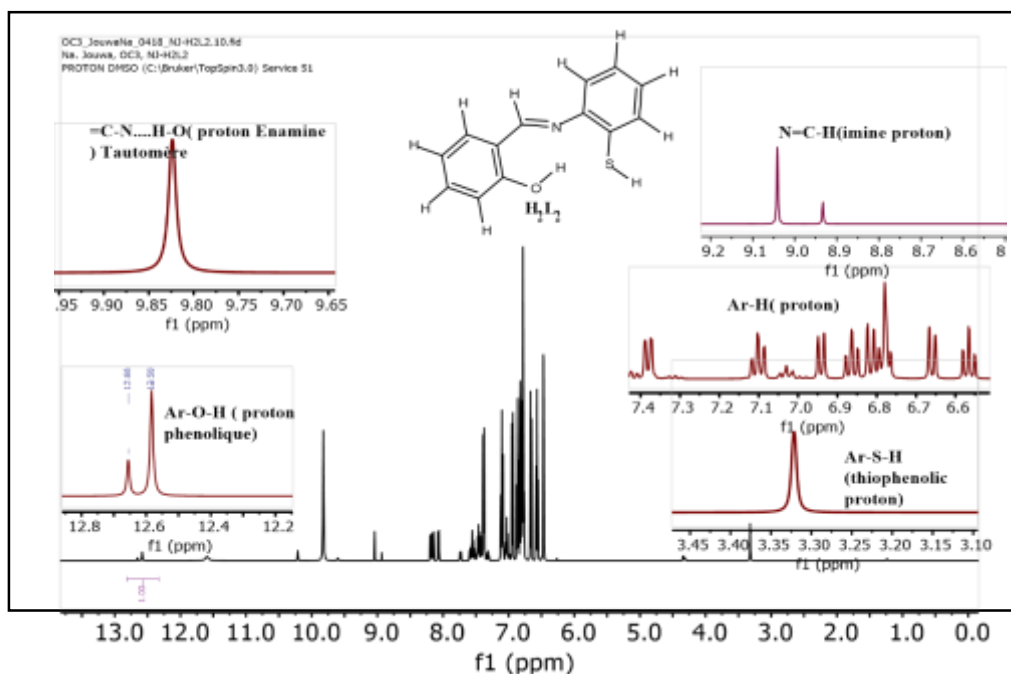


Figure 23. Spectre RMN-¹H de la base de Schiff tridentée H₂L₂

Les spectres obtenus présentent des signaux relatifs à quatre types de protons. les singulets situés entre 9,10 et 9,76 ppm, correspondant aux protons des groupes azométhine (H-C=N) [32,34]. D'autres singulets apparaissant au tour de 3,35-3,40 ppm et 15,01-12,60 ppm correspondant respectivement aux protons des groupements thiol (S-H), naphtholique et phénolique (O-H), alors que les pics entre 9,85-11,00 ppm sont attribuables aux protons énamine (=C-N-H) de la possible tautomérisation issue de la liaison hydrogène (-C=N.....H-O-)[73]. Le massif complexe dans la région 7,02 et 7,89 ppm, correspond à l'ensemble des protons aromatiques. Il est enfin à signaler que l'ensemble des déplacements chimiques obtenus ainsi que des intégrations correspondantes confirment la structure des bases tridentées de Schiff tridentées (H₂L₁ et H₂L₁) élaborés et s'avèrent en parfait accord avec ceux décrits dans la littérature à propos de composés analogues [205,206].

3.1.4.2. Spectres RMN-¹H des bases de Schiff tétradentées H₂L₃ et H₂L₄

Les figures 24 et 25 présentent les spectres RMN-¹H des bases de Schiff tétradentées H₂L₃ et H₂L₄ dans lesquels sont assignés les principaux pics caractéristiques des différents protons.

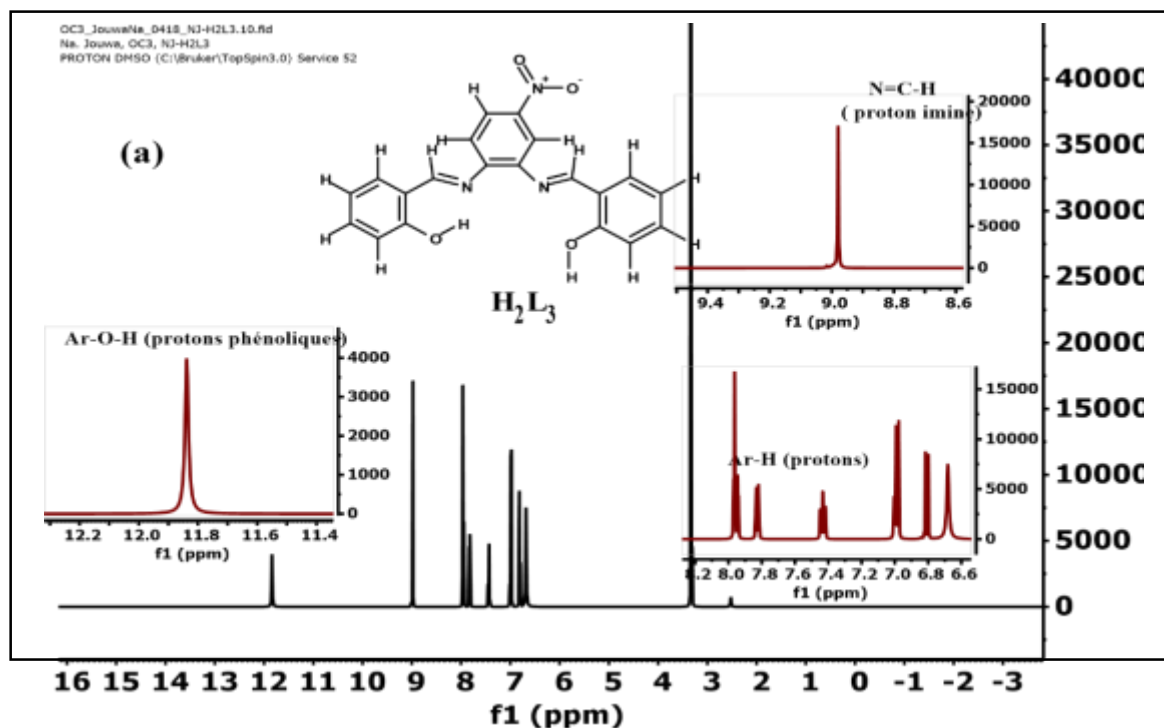


Figure 24. Spectre RMN-¹H de la base de Schiff tétradentée H₂L₃

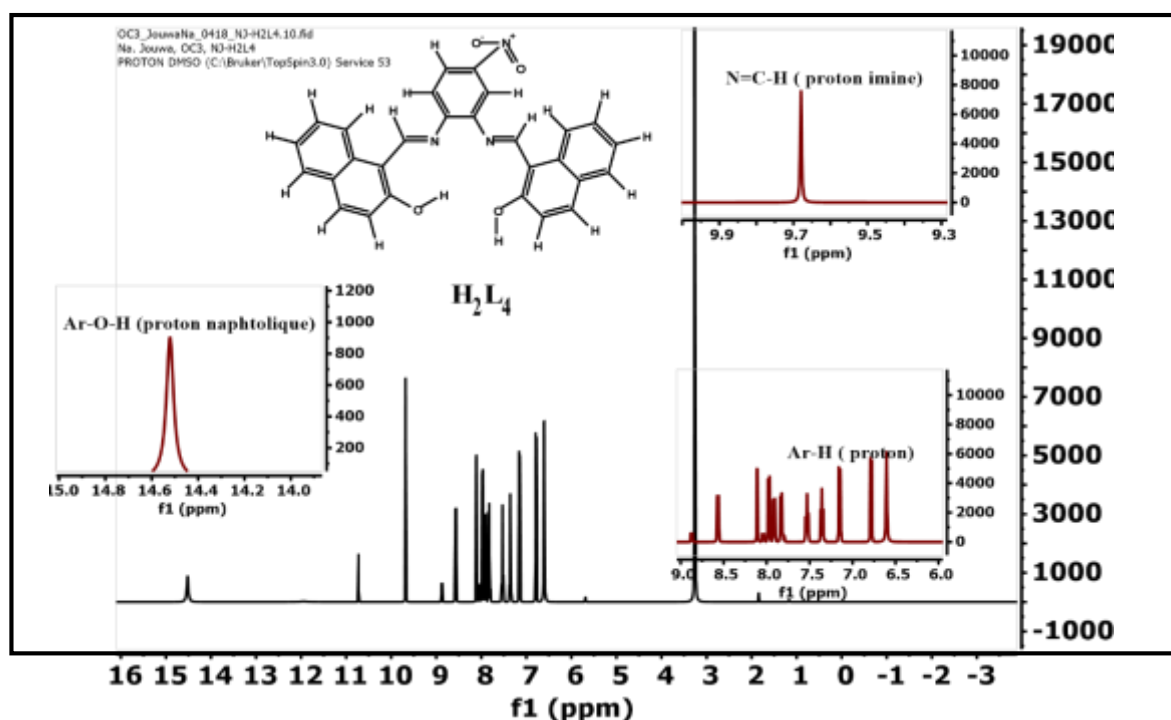


Figure 25. Spectre RMN-¹H de la base de Schiff tétradentée H₂L₄

Les spectres obtenus présentent des signaux relatifs à trois types de protons. des singulets (à 2H) respectivement à 8,98 ppm et 9,68 ppm dans les spectres des ligands H₂L₃ et H₂L₄, correspondant aux protons des groupes azométhine (H-C=N) [32,34]. Les singulets apparaissant respectivement à 11,84 ppm et 14,53 ppm correspondant aux protons (O-H) des groupes phénolique et naphtholique [32,34]. Mais le spectre du ligand H₂L₄ présente un pic à 10,72 ppm et attribuable au proton énamine (H-N-C=C) de la possible tautomérisation issue de la liaison hydrogène (-C=N⋯H-O-) [73]. Par ailleurs, le massif complexe dans la région 7,86 et 6,45 ppm, correspond à l'ensemble des protons aromatiques [205,206]. Il est à signaler que l'ensemble des déplacements chimiques obtenus ainsi que les intégrations correspondantes confirment la structure des bases de Schiff tétradentées (H₂L₃ et H₂L₄) élaborés et s'avèrent en parfait accord avec ceux décrits dans la littérature à propos de composés analogues [205,206].

Tableau VII : Données spectrales RMN-¹H des bases de Schiff

Composés	$\delta_{(O-H)}$	$\delta_{(=C-N-H)}$	$\delta_{(N=C-H)}$	$\delta_{(Ar-H)}$
H₂L₁	15,01 ppm (s, 1H)	10,60-10,50 ppm (s, 1H)	9,78 ppm (s, 1H)	7,89-7,02 ppm (m, 10H)
H₂L₂	12,60 ppm (s, 1H)	9,85-9,80 ppm (s, 1H)	9,83 ppm (s, 1H)	7,40-6,50 ppm (m, 8H)
H₂L₃	11,84 ppm (s, 2H)	8,98 ppm (s, 2H)	-	7,86 – 6,42 ppm (m, 11H)
H₂L₄	14,53 ppm (s, 2H)	9,68 ppm (s, 2H)	11-10,5 ppm (s, 1H)	8,58 – 6,60 ppm (m, 15H)

(-) : Signifie aucun déplacement chimique observé.

3.1.5. Spectres RMN-¹³C des bases de Schiff tétradentées H₂L₃ et H₂L₄.

Les spectres RMN-¹³C des bases de Schiff tétradentées ont été enregistrés entre 70 et 210 ppm en utilisant le DMSO comme solvant.

Dans le spectre de la base de Schiff tétradentée H₂L₃, les principaux déplacements chimiques des différents carbones observés sont donnés en ppm. Ainsi on a : δ_{C-O} (160,05), $\delta_{C=N}$ (163,07), $\delta_{C(arom)}$ (150,46; 136,64; 134,25; 133,95; 132,40; 124,72; 120,67; 119,74; 116,98; 115,00 ; 113,67). Les pics dans le spectre confirment le nombre d'atomes de carbone dans la structure moléculaire du ligand comme il est représenté dans la figure 26.

Concernant la base de Schiff tétradentée H₂L₄, les principaux déplacements chimiques des différents carbones observés sont donnés en ppm. Ainsi on a : δ_{C-O} (193,32), $\delta_{C=N}$ (163,60), $\delta_{C(arom)}$ (161,30; 149,98; 136,92; 136,02; 133,24; 133,09; 129,40; 128,52; 127,83; 124,63 ; 124,20 ; 122,68 ; 121,75 ; 119,92 ; 116,48 ; 113,86 ; 110,50). Les pics dans le spectre confirment le nombre d'atomes de carbone dans la structure moléculaire du ligand comme il est représenté dans la figure 27.

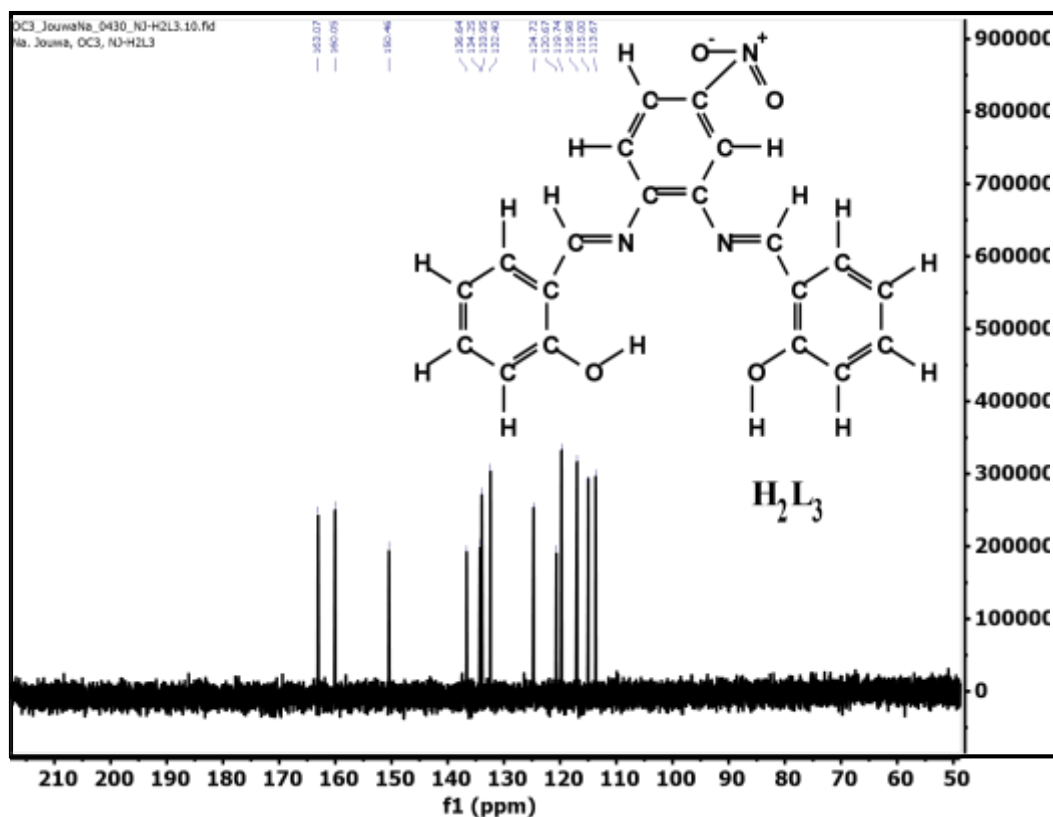


Figure 26. Spectre RMN- ^{13}C de la base de Schiff tétradentée H_2L_3

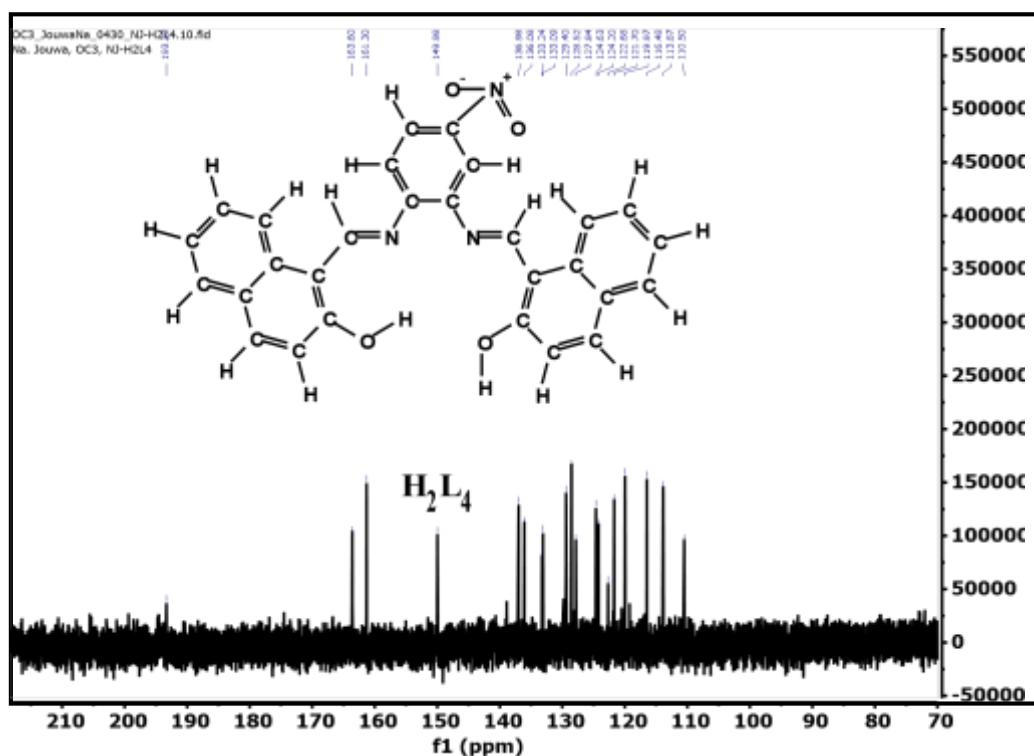


Figure 27. Spectre RMN- ^{13}C de la base de Schiff tétradentée H_2L_4

3.1.6. Spectres de masse des bases de Schiff

Les pics correspondant aux masses moléculaires des bases de Schiff synthétisées sont mis en évidence par spectrométrie de masse (SM) en mode MALDI-TOF en utilisant le DMSO comme solvant et le dithranol comme matrice de support. Il faut rappeler que l'analyseur TOF (Time Of Flight: Temps de Vol) est très adapté à ce genre de composé, c'est une technique facile et rapide de mise en œuvre, la précision de masse est meilleure pour les grande masse moléculaire.

3.1.6.1. Spectres de masse des bases de Schiff tridentées H₂L₁ et H₂L₂

Les figures 28 et 29 représentent les spectres de masse des bases de Schiff tridentées H₂L₁ et H₂L₂. Dans ces spectres, les pics à $m/z = 279,2$ et $m/z = 230,0$ correspondent aux masses moléculaires calculées $[M]^+$ et $[M + H]^+$ des bases de Schiff tridentées H₂L₁ et H₂L₂ respectivement. En ce qui concerne le ligand H₂L₁, les pics à $m/z = 280,1$; $m/z = 302,1$ et $m/z = 315,1$ correspondent aux valeurs calculées $[M + H]^+$, $[M + Na]^+$ et $[M + Cl]^+$. Tandis que pour le ligand H₂L₂, le pic parent à $m/z = 252,0$ correspond à la valeur calculée $[M + Na]^+$.

3.1.6.2. Spectres de masse des bases de Schiff tétradentées H₂L₃ et H₂L₄

Les figures 30 et 31 représentent les spectres de masse des bases de Schiff tétradentées H₂L₃ et H₂L₄. Dans ces spectres, les pics à $m/z = 360,4$ et $m/z = 496,2$ correspondent aux masses moléculaires calculées $[M-H]^+$ et $[M + Cl]^+$ des bases de Schiff tridentées H₂L₃ et H₂L₄ respectivement [75,205]. Les pics parents à $m/z = 280,1$ et $m/z = 330,2$ correspondent aux demi unités des ligands $[M_1 + Na]^+$ et $[M_0 + Na]^+$ respectivement pour H₂L₃ et H₂L₄ [75,205]. En ce qui concerne le ligand H₂L₃, le pic $m/z = 339,2$ et correspond à la valeur calculée d'un autre fragment $[M_2 + Na]^+$. Tandis que pour le ligand H₂L₄, on observe plusieurs fragments à $m/z = 301,2$ $[M_1 + H]^+$; $m/z = 317,1$ $[M_2 + H]^+$; $m/z = 339,2$ $[M_3 + 3Li]^+$; $m/z = 360,4$ $[M_3 - H]^+$; $m/z = 408,4$ $[M_4 - Li]^+$; $m/z = 413,3$ $[M_4 + 2H]^+$; $m/z = 437,3$ $[M_4 + 2Na]^+$ et $m/z = 469,4$ $[M + 3Li]^+$. L'ensemble de ces résultats concorde avec ceux révélés par l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge ainsi qu'aux travaux de la littérature en relation avec celui-ci [75,205].

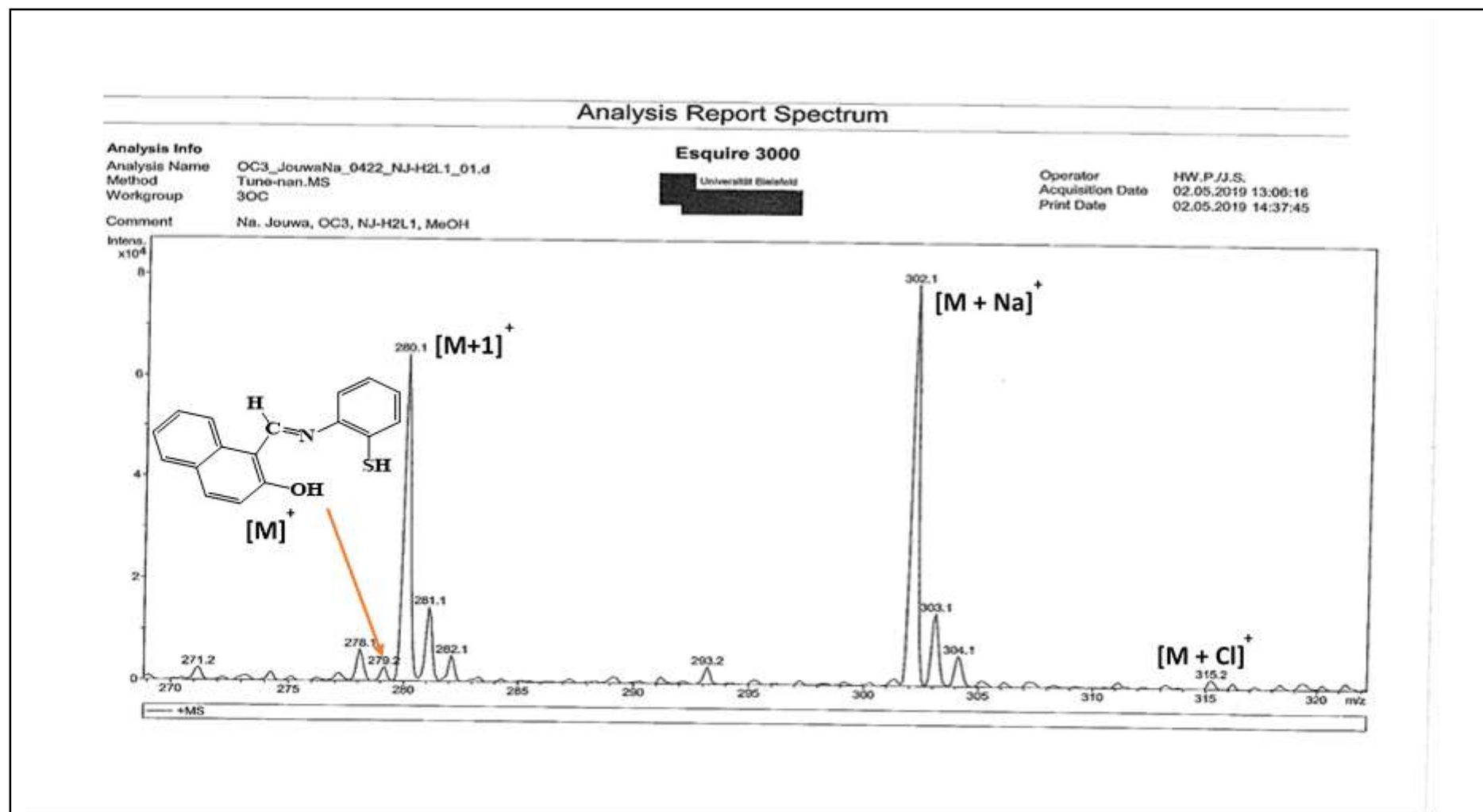
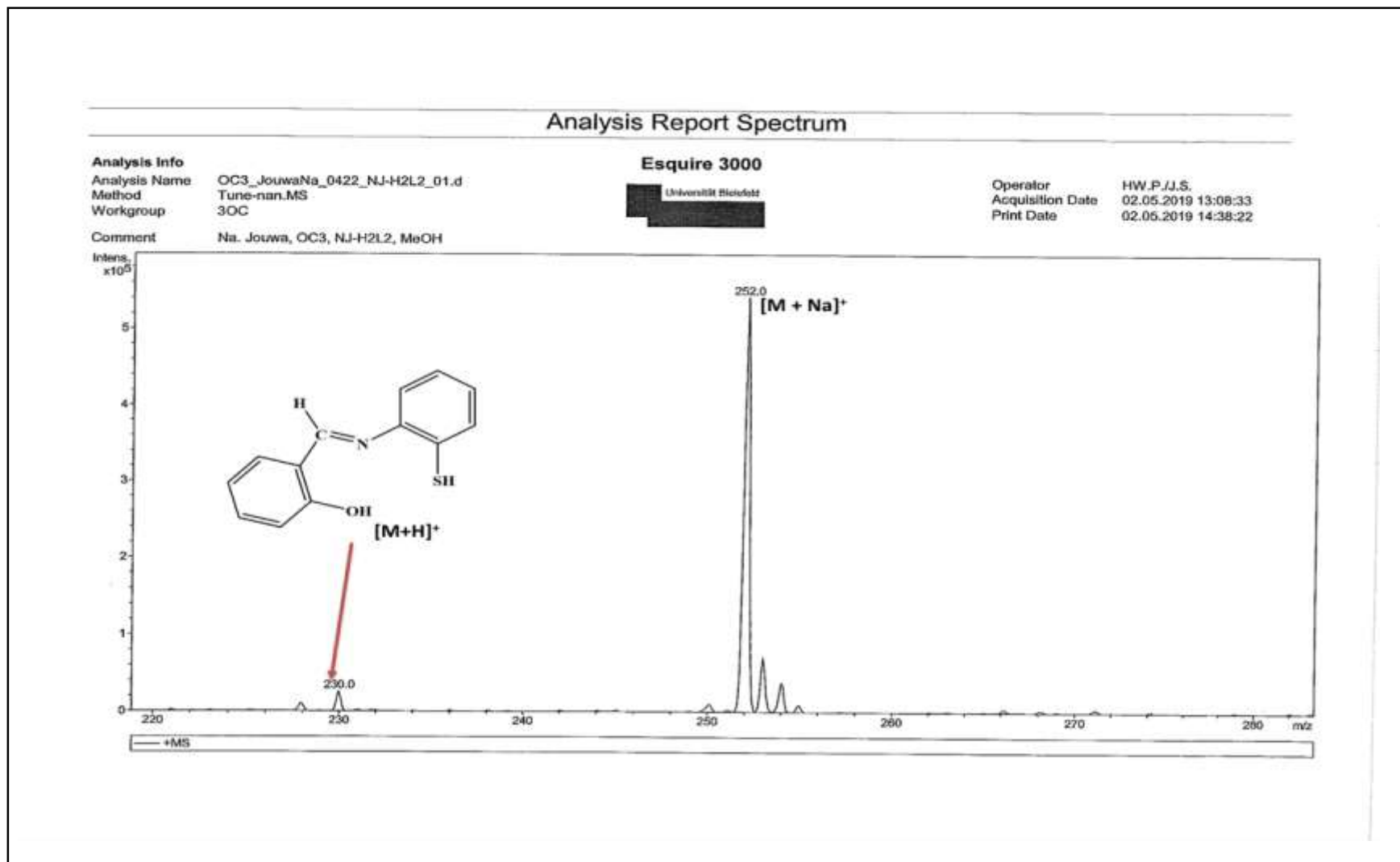


Figure 28. Spectre de masse de la base de Schiff tridentée H_2L_1



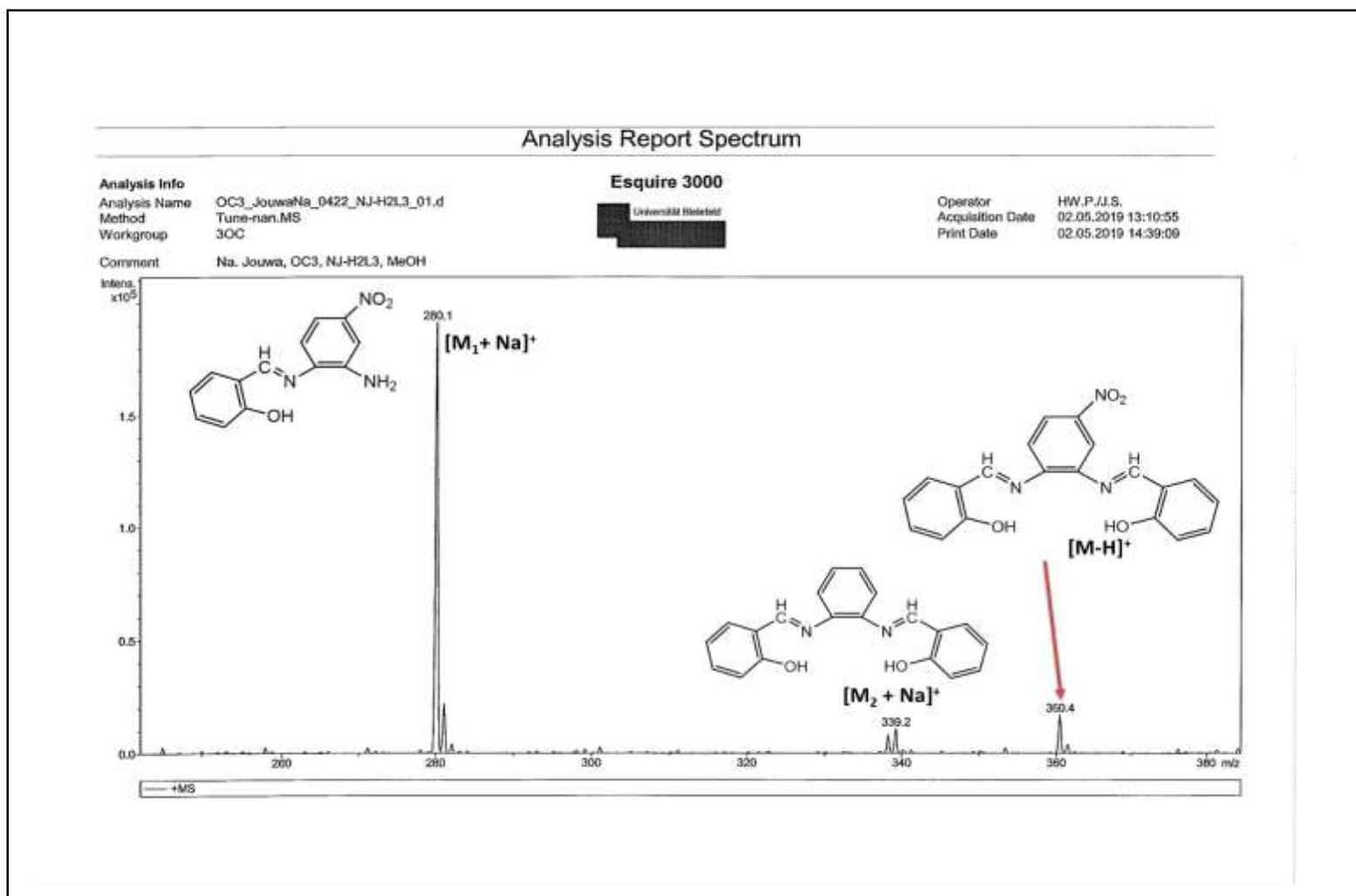


Figure 30. Spectre de masse de la base de Schiff tétradentée H₂L₃

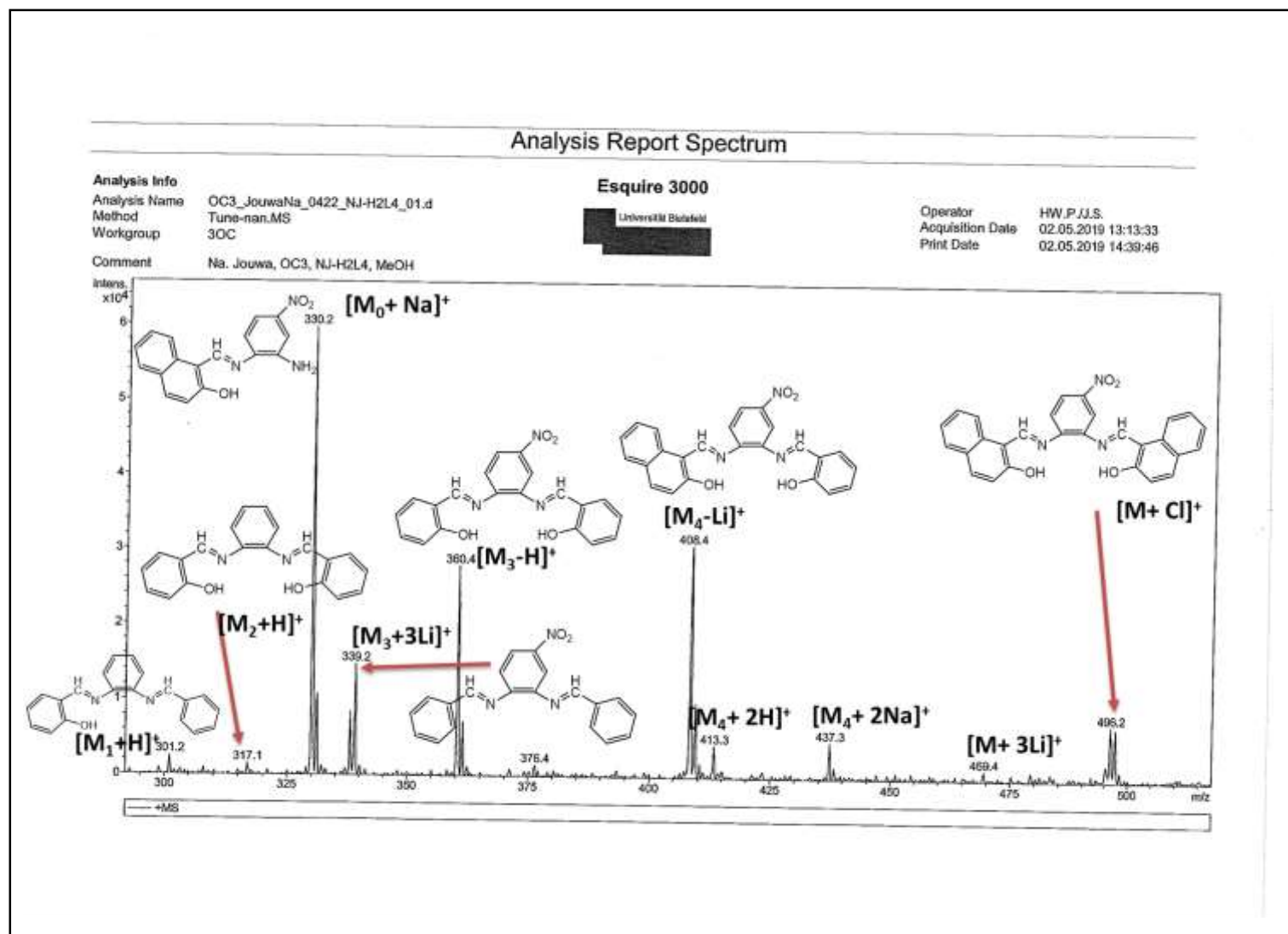


Figure 31. Spectre de masse de la base de Schiff tétradentée H₂L₄

3.1.7. Spectroscopie UV-Visible des bases de Schiff

Les spectres électroniques ont été enregistrés dans l'intervalle de 300 à 900 nm. Les spectres électroniques donnent une confirmation supplémentaire sur les types de transitions dans les ligands tridentés et tétradentés synthétisés.

Les spectres UV-vis des bases de Schiff présentent des bandes d'absorptions intenses à 362 nm pour les ligands tridentés H_2L_1 ; H_2L_2 et à 320 nm et 318 nm respectivement pour les ligands H_2L_3 et H_2L_4 . Ces bandes peuvent être attribuables aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ [204,222]. Par ailleurs les spectres des ligands H_2L_2 ; H_2L_3 et H_2L_4 présentent une autre bande respectivement à 465 nm, 391 nm et 395 nm, attribuables aux transitions $n \rightarrow \pi^*$. La figure 32 présente alors les spectres UV-visibles des bases de Schiff.

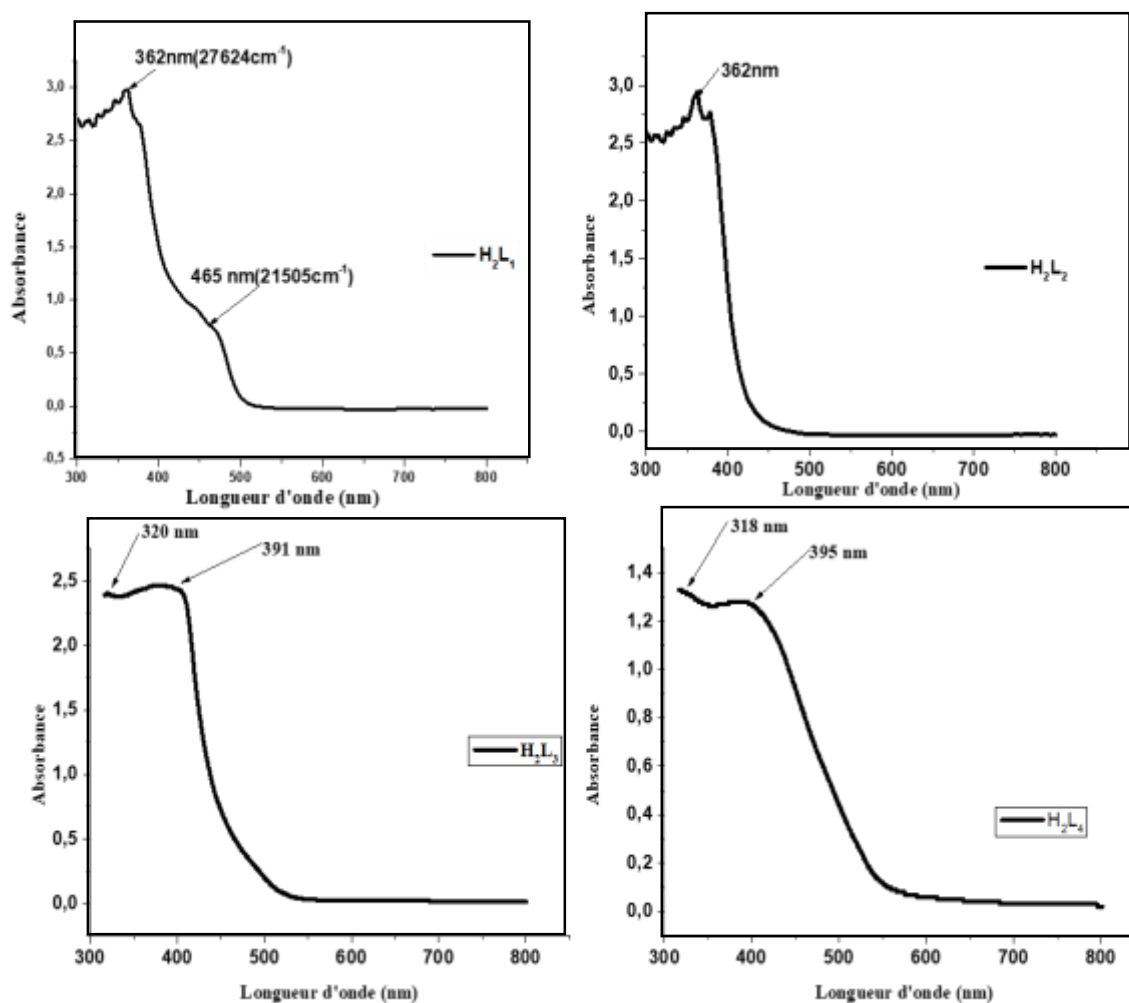


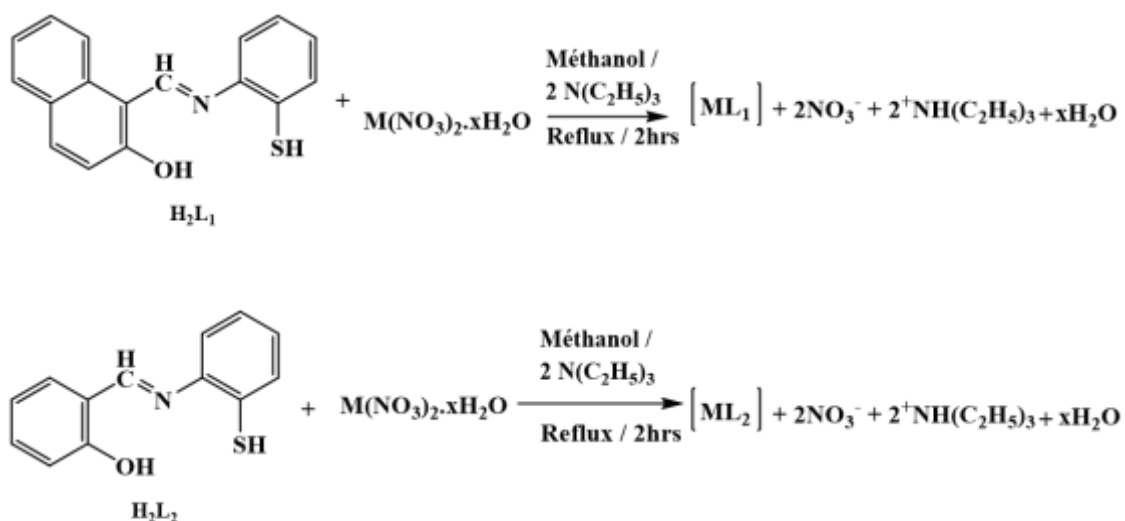
Figure 32. Spectres UV-Visibles des bases de Schiff

3.2. Synthèses et caractérisations des complexes des bases de Schiff tridentées

L'utilisation des bases de Schiff tridentées en chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition. En effet, le caractère chélatant des bases de Schiff tridentées leur permet de se coordiner aux métaux à travers les atomes N, O- et S-donneurs, formant ainsi des complexes stables [220].

3.2.1. Synthèse des complexes des bases de Schiff tridentées.

Les complexes des bases de Schiff tridentées ont été synthésés suivant le ratio 1:1 (M-L) entre les bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 et trois sels de nitrates hydratés $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, et $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (équation 12). Le chauffage à reflux est la méthode utilisée et les complexes ont été obtenus avec des rendements compris entre 60-76 %.



avec M : Cu, Co et Ni

Équation 12 : Réaction de synthèse des complexes avec les H_2L_1 et H_2L_2

3.2.2. Test de solubilité des complexes des bases de Schiff tridentées.

Le test de la solubilité permet d'évaluer dans quels solvants les complexes sont solubles afin de poursuivre les caractérisations qui s'effectuent en solution. La solubilité des complexes a été testée dans des solvants protiques polaires (l'eau distillée, l'éthanol, le méthanol) solvants aprotiques polaires (l'acétone et le dichlorométhane) et les solvants aprotiques et peu polaire (le DMSO et le DMF).

Le tableau VIII regroupe le comportement des bases de Schiff et celui des complexes dans les solvants tests.

Tableau VIII: Solubilité des complexes des bases de Schiff tridentées

Composés	Solvants protiques polaires			Solvants aprotiques polaires			
	Eau $\epsilon=80$	Ethanol $\epsilon=24$	Méthanol $\epsilon=24,3$	Acétone $\epsilon=21$	Dichlorométhane $\epsilon=9,1$	DMF $\epsilon=37$	DMSO $\epsilon=46,7$
[CuL ₁] ₂	INS	TPS	TPS	S	PS	S	S
[CoL ₁] ₂	INS	TPS	TPS	S	SP	S	S
[NiL ₁] ₂	INS	TPS	TPS	S	SP	S	S
[CuL ₂] ₂	INS	TPS	TPS	S	PS	S	S
[CoL ₂] ₂	INS	TPS	TPS	S	SP	S	S
[NiL ₂] ₂	INS	TPS	TPS	S	SP	S	S

INS : Insoluble ; **TPS** : Très peu soluble ; **PS** : Peu soluble ; **S** : Soluble

Il en ressort de ce tableau que les composés synthétisés sont solubles dans les solvants aprotiques tels que l'acétone, le DMSO et le DMF, partiellement soluble dans le dichlorométhane, très peu soluble dans l'éthanol, le méthanol et insoluble dans de l'eau. L'insolubilité des ligands et des complexes dans de l'eau est un signe prévisible de leurs caractères moléculaires cela pourra être confirmé à travers les résultats de la mesure de la conductivité électrique.

3.2.3. Propriétés physiques et données analytiques des complexes des bases de Schiff tridentées.

L'ensemble des propriétés physiques et les données analytiques des complexes des bases de Schiff (H₂L₁ et H₂L₂) sont regroupés dans le tableau IX.

De ce tableau, il en ressort que les valeurs théoriques et expérimentales de l'analyse microélémentaire sont proches. La bonne concordance entre les valeurs théoriques et celles expérimentales permettent d'envisager des formules brutes pour les complexes et par conséquent les masses molaires approchées. La légère différence entre ces valeurs peut s'expliquer par l'incertitude sur le nombre exact de molécule d'eau dans les complexes [219].

Tableau IX : Propriétés physiques et données analytiques des complexes des bases de Schiff H₂L₁ et H₂L₂

Composés	Formules brutes proposées	Aspect physique	Couleur	Rendement (%)	Point de fusion des produits de la décomposition des complexes (°C)	Conductance molaire (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Masses molaires (g.mol ⁻¹)	Pourcentages en masse des éléments % expérimentales (% calculées)			
								C	H	N	S
[CuL ₁] ₂	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ S ₂ Cu ₂	Poudre	Vert sombre	61,7	>360	2,05	681,77	61,34 (59,90)	3,03 (3,25)	4,07 (4,11)	/
[CoL ₁] ₂	C ₃₄ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₂ Co ₂	Poudre	Marron sombre	65,5	>360	1,20	672,55	59,47 (59,14)	3,42 (3,50)	3,96 (4,06)	/
[NiL ₁] ₂	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ S ₂ Ni ₂	Poudre	Rouge brique	64,4	>360	0,80	672,07	60,31 (60,76)	3,48 (3,30)	4,24 (4,17)	9,15 (9,54)
[CuL ₂] ₂	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ Cu ₂	Poudre	Vert	60,0	>360	0,20	581,65	52,93 (53,69)	3,24 (3,12)	4,93 (4,82)	11,44 (11,03)
[CoL ₂] ₂	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ Co ₂	Poudre	Noir	65,0	>360	1,00	572,43	53,89 (54,55)	3,46 (3,17)	5,46 (4,89)	11,55 (11,20)
[NiL ₂] ₂	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ Ni ₂	Poudre	Rouge brique	64,2	>360	0,20	571,95	53,24 (54,60)	3,31 (3,17)	5,03 (4,90)	11,46 (11,21)

Nous devons également noter que le rapprochement entre les valeurs théoriques et expérimentales des données de l'analyse microélémentaire, montre que les rapports stœchiométriques des synthèses sont 1:1 (M : L). La binucléation de des complexes des bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 pourrait être la conséquence d'une dimérisation lors des réactions de complexation [219].

Les rendements des complexes variant entre 60,0- 66,0 %, montre que la synthèse est quantitative et que le chauffage à reflux est une méthode appropriée. Les couleurs des complexes sont toutes différentes de celles des bases de Schiff, cela nous permet de dire à priori que des réactions ont eu lieu. Les points de fusion des produits de la décomposition des complexes sont supérieurs à 360 °C limite de l'appareil utilisé lors de la mesure du point de fusion. Cela confirme une fois de plus que des réactions ont eu lieu et les produits obtenus sont stables à température ambiante [202].

Les valeurs des conductances molaires des complexes sont relativement très faibles (inférieures à $3 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$), cela indique un caractère moléculaire (non électrolytique) des complexes synthétisés ainsi que l'absence d'anion à l'extérieure de la sphère de coordination [170,223].

3.2.4. Spectroscopie infrarouge des complexes des bases de Schiff tridentées H_2L_1 et H_2L_2 .

Les spectres infrarouges des complexes des bases de Schiff tridentées ont été enregistrés dans un domaine de $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ et les principales bandes de vibration des différents groupements fonctionnels présents au sein de la structure sont présentées dans le tableau X. Le spectre IR du ligand est comparé à celui des complexes afin de mettre en évidence les modes de coordination du ligand vis-à-vis du métal.

3.2.4.1. Spectres infrarouge des complexes $[CuL_1]_2$, $[CoL_1]_2$, $[NiL_1]_2$

Les figures 33, 34 et 35 présentent les spectres superposés de la base de Schiff H_2L_1 et de chacun de ses complexes.

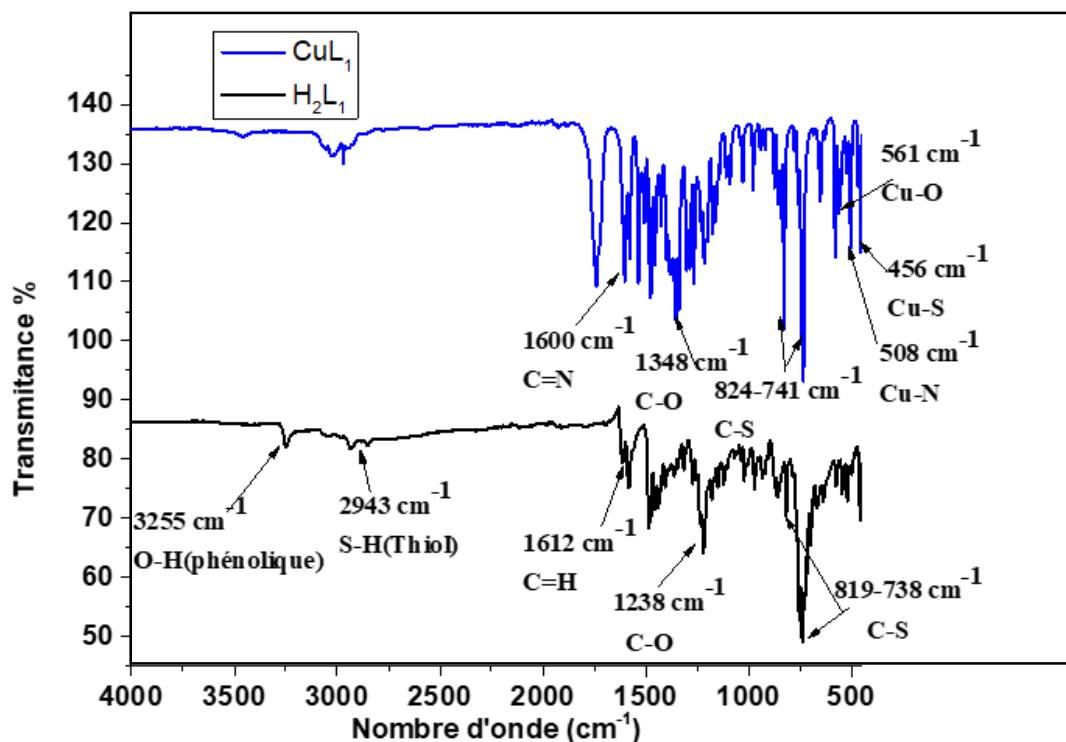


Figure 33. Spectres infrarouges de la base de Schiff tridentée H_2L_1 et du complexe de $[CuL_1]_2$

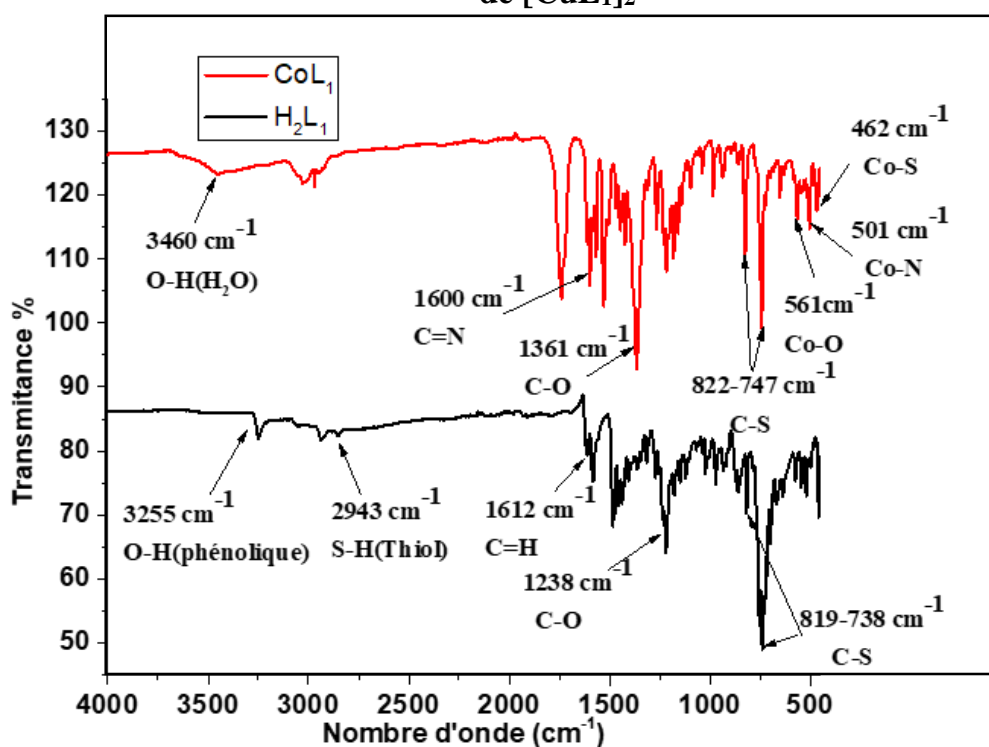


Figure 34. Spectres infrarouges de la base de Schiff tridentée H_2L_1 et du complexe de $[CoL_1]_2$

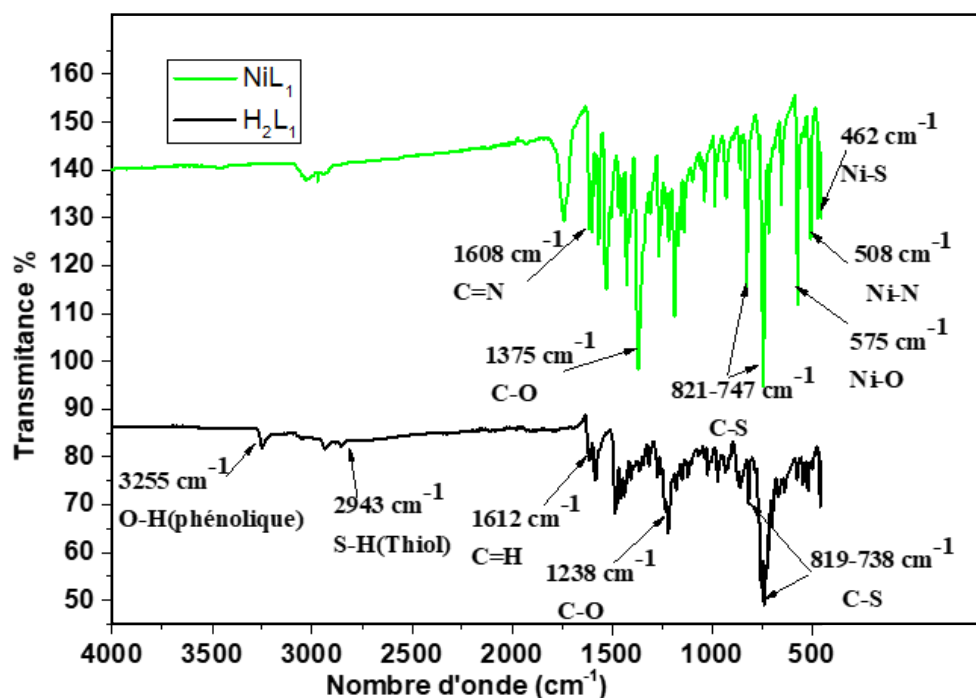


Figure 35. Spectres infrarouges de la base de Schiff tridentée H_2L_1 et du complexe de $[NiL_1]_2$

Dans ces spectres, nous constatons principalement la disparition des bandes de vibrations des liaisons O-H (naphtolique) et S-H (thiophénolique). Ce qui suggère que la base de Schiff H_2L_1 se serait coordonnée au métal à travers les atomes d'oxygène et de soufre sous leurs formes déprotonnées formant ainsi des complexes neutres[220]. Cette affirmation est confirmée par un déplacement vers des fréquences plus grandes (déplacement hypsochrome) des bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C-O)}$ et $\nu_{(C-S)}$ puis par la présence de deux nouvelles bandes dans les spectres des complexes, entre $575-555\text{ cm}^{-1}$ et $468-454\text{ cm}^{-1}$ attribuables aux vibrations $\nu_{(M-O)}$ et $\nu_{(M-S)}$ respectivement [205,206].

Outre cette disparition de certaines bandes, on observe aussi un déplacement des bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C=N)}$ vers des fréquences plus petites (déplacement bathochrome). Ce déplacement des bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C=N)}$ suggère que la base de Schiff H_2L_1 se serait également coordonnée aux métaux à travers l'atome d'azote du groupe Azomethine. Cela se confirme par la présence d'une autre nouvelle bande dans les spectres des complexes, entre $501-508\text{ cm}^{-1}$ attribuable à la vibration $\nu_{(M-N)}$ [32,64,223]. Ces déplacements s'expliquent par la fragilisation de la liaison C=N

entraînant la diminution de sa constante de raideur et le renforcement de cette constante pour les liaisons C-O et C-S qui reçoivent une densité électronique supplémentaire à travers le métal ce qui explique la métallation des ligands [32,223].

3.2.4.2. Spectre infrarouge des complexes $[\text{CuL}_2]_2$, $[\text{CoL}_2]_2$, $[\text{NiL}_2]_2$

Les figures 36; 37 et 38 présentent les spectres superposés de la base de Schiff H_2L_2 et de chacun de ses complexes.

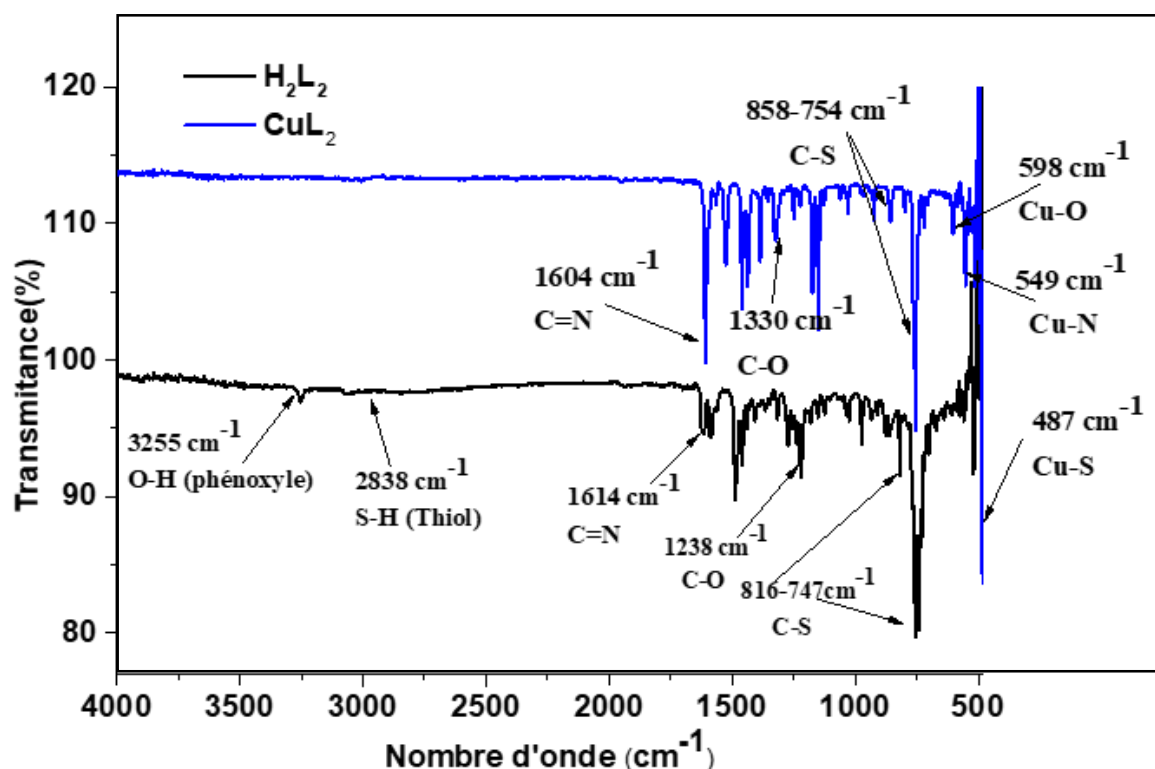


Figure 36. Spectres infrarouges de la base de Schiff tridentée H_2L_2 et du complexe de $[\text{CuL}_2]_2$

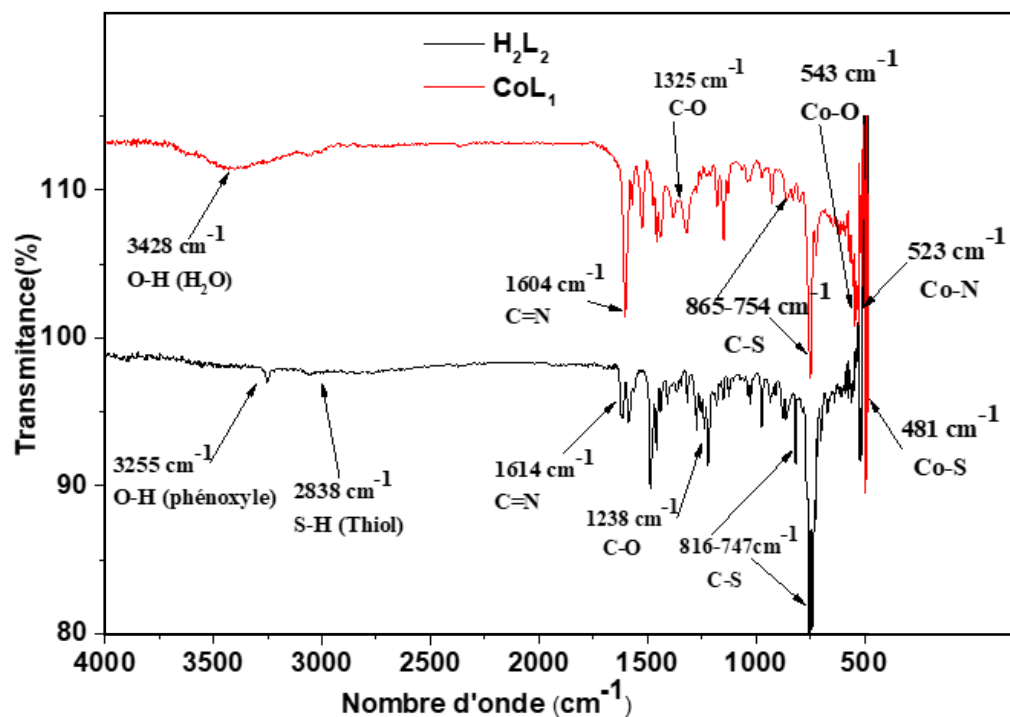


Figure 37. Spectres infrarouges de la base de Schiff tridentée H_2L_2 et du complexe de $[CoL_2]_2$

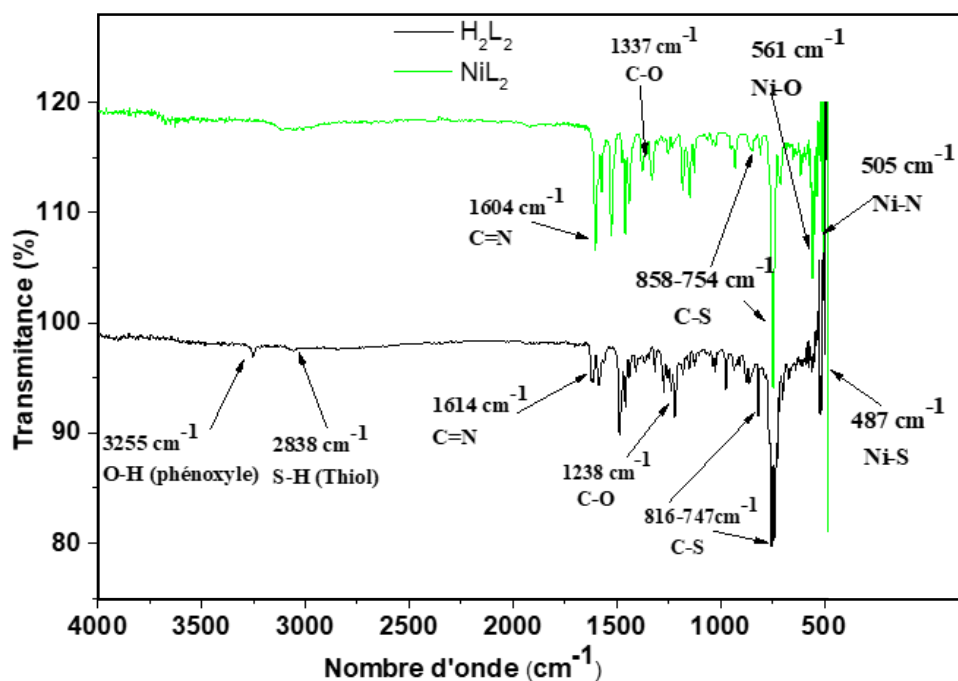


Figure 38. Spectres infrarouges de la base de Schiff tridentée H_2L_2 et du complexe de $[NiL_2]_2$

Dans ces spectres, nous constatons principalement la disparition des bandes de vibrations des liaisons O-H (phénolique) et S-H (thiophénolique). Ce qui suggère que la base de Schiff H_2L_2 se serait coordonnée au métal à travers les atomes d'oxygène et de soufre sous leurs formes déprotonnées formant ainsi des complexes neutres [220]. Cette affirmation se confirme par un déplacement vers des fréquences plus grandes (déplacement hypsochrome) des bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C-O)}$ et $\nu_{(C-S)}$ [205,220] puis par la présence de deux nouvelles bandes dans les spectres des complexes, entre $598-543\text{ cm}^{-1}$ et $481-487\text{ cm}^{-1}$ attribuables aux vibrations $\nu_{(M-O)}$ et $\nu_{(M-S)}$ respectivement [205,206].

Outre cette disparition de certaines bandes, on observe aussi un déplacement de la bande de vibration d'élongation $\nu_{(C=N)}$ vers des fréquences plus petites (déplacement bathochrome) puis le déplacement des bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C=N)}$ suggère que la base de Schiff H_2L_2 se serait également coordonnée aux métaux à travers l'atome d'azote du groupe azométhine. Cela se confirme par la présence d'une nouvelle bande dans les spectres des complexes, à $505-549\text{ cm}^{-1}$ attribuable à la vibration $\nu_{(M-N)}$ [32,64,223]. Ces déplacements s'expliquent par la fragilisation de la liaison C=N par la diminution de sa constante de raideur et le renforcement de cette constante pour les liaisons C-O et C-S qui reçoivent une densité électronique supplémentaire à travers le métal ce qui explique la métallation des ligands par les complexes [32,223].

Tableau X : Les principaux pics des vibrations dans les complexes des bases de Schiff tridentées

Composés	$\nu_{C=N}$	ν_{C-O}	ν_{C-S}	ν_{C-S} asym	ν_{O-H}	ν_{S-H}	ν_{M-N}	ν_{M-O}	ν_{M-S}	ν_{H_2O}
H_2L_1	1612	1238	738	817	3255	2943	-	-	-	-
$[CuL_1]_2$	1600	1348	741	824	-	-	522	561	456	-
$[CoL_1]_2$	1600	1360	747	837	-	-	501	555	468	3452
$[NiL_1]_2$	1608	1375	746	821	-	-	508	575	454	-
H_2L_2	1614	1220	747	816	3255	2838	-	-	-	-
$[CuL_2]_2$	1604	1330	754	758	-	-	549	598	487	-
$[CoL_2]_2$	1604	1325	754	865	-	-	523	543	481	3428
$[NiL_2]_2$	1604	1337	754	858	-	-	505	561	487	-

(-) : Signifie aucune fréquence observée.

3.2.5. Spectroscopie RMN-¹H des complexes des bases de Schiff tridentées

Les spectres RMN-¹H des complexes des bases de Schiff tridentées H_2L_1 et H_2L_2 ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre BRUKER top spin 3.0 avec une fréquence de 500 MHz, dans un domaine de 0-16 ppm. Le DMSO-d₆ est utilisé comme solvant et un standard interne à température ambiante et les principaux déplacements chimiques des différents protons présents au sein de la structure sont présentés dans le tableau XI.

Une étude comparative des spectres du ligand et des complexes vient argumenter les affirmations issues de la spectroscopie infrarouge sur les modes de coordination des bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 [205,206].

Ces spectres montrent une absence de pics entre 16-12 ppm et 4-3,5 ppm, cela suggère que la base de Schiff s'est coordonnée aux métaux à travers les atomes d'oxygène et de soufre des groupes naphtholique et thiol sous la forme déprotonée [64,204,224]. On peut également noter un déplacement d'ensemble, vers des déplacements chimiques plus petits, des pics correspondant aux protons azométhines (H-C=N-) et aromatiques (Ar-H) [204]. Ce déplacement d'ensemble des signaux des protons azométhines (H-C=N-) est une preuve que la base de Schiff s'est également coordonnée aux métaux à travers l'atome d'azote du groupe azométhine (H-C=N-)[204,222]. Cela corrobore avec l'affirmation selon laquelle la base de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 seraient tridentées de type

N-, O- et S-donneurs. Le figure 44 présente les spectres RMN-¹H des complexes [CuL₁]₂, [CoL₁]₂, [NiL₁]₂, [CuL₂]₂, [CoL₂]₂ et [NiL₂]₂.

Tableau XI : Données spectrales RMN-¹H des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes

Composés	$\delta_{(O-H)}$	$\delta_{(=C-N-H)}$	$\delta_{(N=C-H)}$	$\delta_{(S-H)}$	$\delta_{(Ar-H)}$	$\delta_{(H_2O)}$
H₂L₁	15,01 ppm (s, 1H)	10,60-10,50 ppm (s, 1H)	9,78 ppm (s, 1H)	3,35ppm (s, 1H)	7,89-7,02 (m, 10H)	-
[CuL ₁] ₂	-	-	8,09 ppm (s, 1H)	-	7,25-6,45 (m, 10H)	-
[CoL ₁] ₂	-	-	8,36 ppm (s, 1H)	-	7,59-6,69 (m, 10H)	3.34 ppm (s, 2H)
[NiL ₁] ₂	-	-	8,31 ppm (s, 1H)	-	7,78-6,69 (m, 10H)	-
H₂L₂	12,60 ppm (s, 1H)	9,85-9,80 ppm (s, 1H)	9,83 ppm (s, 1H)	3,34 ppm (s, 1H)	7,40-6,50 (m, 8H)	-
[CuL ₂] ₂	-	-	Massif indéfini	-	Massif indéfini	-
[CoL ₂] ₂	-	-	Massif indéfini	-	Massif indéfini	-
[NiL ₂] ₂	-	-	Massif indéfini	-	Massif indéfini	-

(-) : Signifie aucun déplacement chimique observé.

3.2.6. Spectroscopie UV-Visible des complexes des bases de Schiff tridentées

Les spectres électroniques ont été enregistrés dans l'intervalle de 300 à 900 nm dans le DMSO pour certains complexes et dans le DMF pour d'autres. Pour les deux séries de complexes, les principales bandes d'absorption sont résumées dans le tableau XII. La spectroscopie UV-Visible des complexes nous donne d'une part, les informations sur les modes de coordinations du ligand vis-à-vis du métal central et d'autre part elle justifie la coloration prise par les complexes synthétisés. Cela s'explique par les différentes transitions dans les complexes, qui donnent aussi des informations sur l'environnement géométrique autour du centre métallique.

Dans les spectres des complexes, on observe des bandes d'absorptions entre 475-750 nm attribuables aux transitions *d-d* dans les différents complexes. La présence de ces bandes justifie les colorations prise par les complexes synthétisés et confirme que les ligands se sont effectivement coordonnés aux métaux, cela à travers les transitions

métal-ligands. Les figures 39 et 40 présentent les spectres comparés de chaque ligand et de ses complexes.

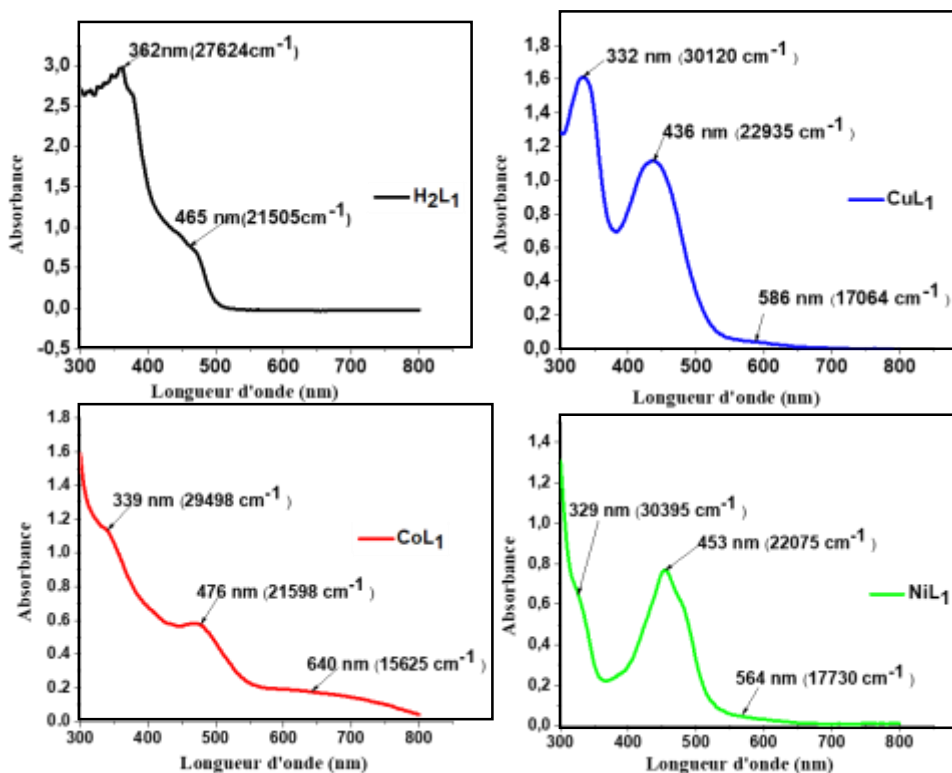


Figure 39. Spectres UV-Visibles de la base de Schiff H₂L₁ et de ces complexes

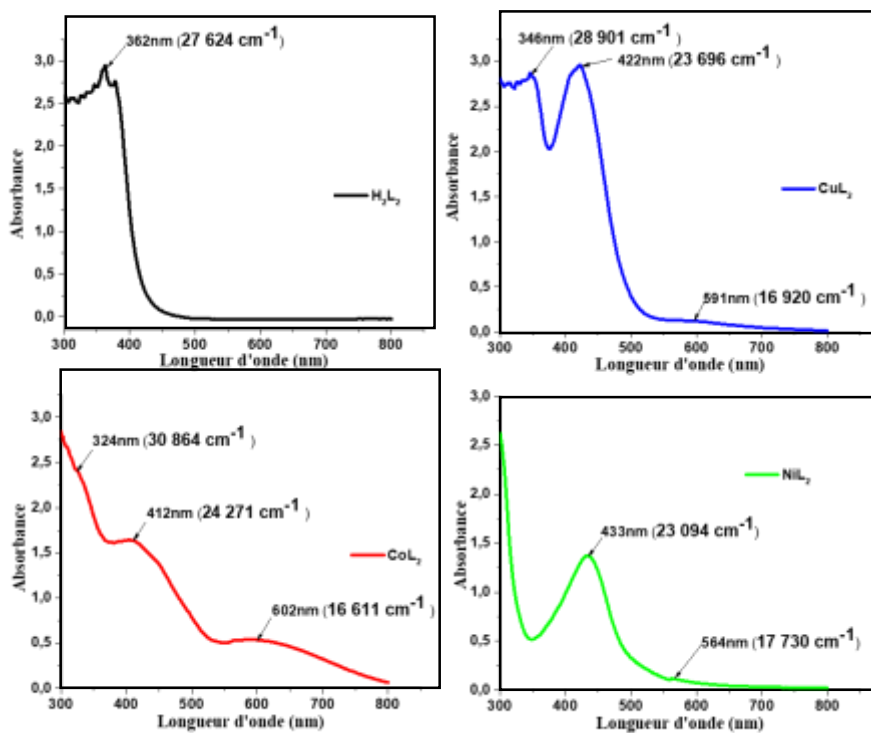


Figure 40. Spectres UV-Visibles de la base de Schiff H₂L₂ et de ces complexes

Tableau XII. Données spectrales UV-vis des ligands H₂L₁ et H₂L₂ et de leurs complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II) correspondant

Composés	λ nm (ν cm ⁻¹)	ϵ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)	Types de transitions	Structure proposées
H₂L₁	362 nm (27 624 cm ⁻¹)	2 901	$\pi \rightarrow \pi^*$	/
	465 nm (21 505 cm ⁻¹)	740	$n \rightarrow \pi^*$	/
CuL₁	332 nm (30 120 cm ⁻¹)	1 610	Chromophore de H ₂ L ₁ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Plan carré
	436 nm (22 935 cm ⁻¹)	1 113	Transfert de charge (M \rightarrow L)	
	586 nm (17 064 cm ⁻¹)	40	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$	
CoL₁	339 nm (29 498 cm ⁻¹)	1 137	Chromophore de H ₂ L ₁ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Tétraédrique
	476 nm (21 598 cm ⁻¹)	578	Transfert de charge (M \rightarrow L)	
	640 nm (15 625 cm ⁻¹)	176	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	
NiL₁	329 nm (30 395 cm ⁻¹)	626	Chromophore de H ₂ L ₁ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Tétraédrique
	453 nm (22 075 cm ⁻¹)	772	Transfert de charge (M \rightarrow L)	
	564 nm (17 730 cm ⁻¹)	46	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$	
H₂L₂	362 nm (27 624 cm ⁻¹)	2952	$\pi \rightarrow \pi^*$	/
CuL₂	346 nm (28 901 cm ⁻¹)	2 852	Chromophore de H ₂ L ₂	Plan carré
	422 nm (23 696 cm ⁻¹)	2 946	Transfert de charge (M \rightarrow L)	
	591 nm (16 920 cm ⁻¹)	131	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$	
CoL₂	324 nm (30 864 cm ⁻¹)	2 410	Chromophore de H ₂ L ₂	Tétraédrique
	412 nm (24 272 cm ⁻¹)	1 648	Transfert de charge (M \rightarrow L)	
	602 nm (16 611 cm ⁻¹)	546	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	
NiL₂	433nm (23094 cm ⁻¹)	1 384	Transfert de charge (M \rightarrow L)	Tétraédrique
	564nm (17730 cm ⁻¹)	128	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$	

Il en ressort de ce tableau que, en plus des bandes d'absorptions correspondants aux chromophores des ligands et aux transferts de charges, les complexes de nickel(II) avec les bases de Schiff H₂L₁ et H₂L₂ présentent dans leurs spectres électroniques des bandes d'absorptions à 564 nm (17 730 cm⁻¹) attribuables à la transition ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$ d'un système d^8 . Ces bandes, qui apparaissent comme des épaulements, sont indicatrices d'un environnement tétraédrique autour de l'ion Ni²⁺ [10,49].

Pour ce qui est des complexes de cobalt(II) avec les bases de Schiff H₂L₁ et H₂L₂, les bandes d'absorption correspondantes aux transitions $d-d$ apparaissent à 640 nm (15 625 cm⁻¹) et 602 nm (16 611 cm⁻¹) respectivement pour les complexes CoL₁ et CoL₂, sont attribuables à transitions ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ caractéristique d'un environnement tétraédriques autour de l'ion Co²⁺ [32,124].

Due à l'effet Jahn-Teller dans un système d^9 , les complexes de cuivre(II) avec les bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 , présentent des bandes larges et moins intenses à 586 nm ($17\,064\text{ cm}^{-1}$) et 591 nm ($16\,920\text{ cm}^{-1}$) respectivement pour les complexes CuL_1 et CuL_2 [10,210]. Ces bandes peuvent être attribuables à la transition ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ qui est caractéristique d'une distorsion plan carré autour de l'ion Cu^{2+} [10,210]. Nous pouvons noter que l'ensemble de ces résultats corroborent avec les affirmations faites à l'issue des autres analyses qui, présentent les bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 comme des ligands tridentés se coordonnant aux métaux à travers les atomes N, O et S-donneurs.

3.2.7. Analyse thermogravimétrique des complexes des bases de Schiff tridentées

L'étude du comportement thermique des complexes de cobalt (II), nickel(II) et de cuivre(II) dérivés des bases de Schiff tridentées (H_2L_1 et H_2L_2) synthétisés a été réalisée par analyse thermogravimétrique ATG, entre 20 et 700°C, avec une vitesse de 10°C/min, sous atmosphère inerte. Les résultats d'une telle analyse auront pour objectif de compléter ceux établis par analyse élémentaire et par spectroscopies IR et UV-visible, afin d'avoir une certitude sur le nombre et le type de molécule d'eau présentes dans les complexes, cela dans l'optique de confirmer les structures probables proposées aux différents complexes et d'apprécier leur stabilité thermique. Les thermogrammes obtenus sont représentés aux figures 41 à 46. Les pertes de masse correspondant aux différents paliers reflétant la décomposition des complexes, ainsi que les gammes de températures correspondantes sont en outre résumées dans le tableau XIII.

3.2.7.1. Analyse thermogravimétrique des complexes du ligand H_2L_1

Les thermogrammes des complexes $[CuL_1]_2$, $[CoL_1]_2$ et $[NiL_1]_2$ sont représentés aux figures 41 ; 42 et 43.

Le thermogramme du complexe $[CuL_1]_2$ (figure 41) présente un palier de décomposition à 385°C, qui serait une perte de masse de 72,11% (calc. 72,56%). Cette décomposition correspondrait à la perte de 2 moles de la partie organique ($C_{17}H_{13}NO$) du complexe, cela laisserait supposer l'absence de toutes molécules d'eau (d'hydratation ou de coordination) ou d'ion nitrate dans la structure de ce complexe [181]. Un tel résultat a déjà été établi par analyse élémentaire de ce même complexe,

excluant la présence de toute entité autre que l'ion métallique ou le ligand lui-même dans le complexe. Au-delà de 600°C, nous avons des résidus de 23,03 % (calc. 23,34 %) qui correspondraient au cuivre (I) sulfure Cu_2S [207,210,225].

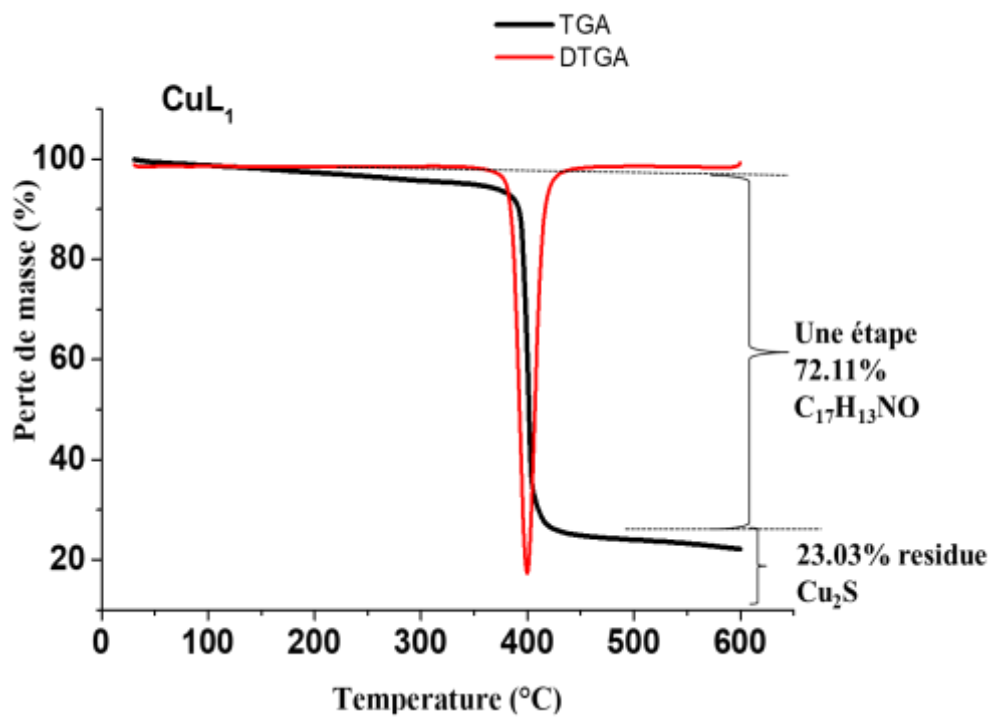


Figure 41. Thermogrammes ATG et ATGD du complexe $[\text{CuL}_1]_2$

Le thermogramme du complexe $[\text{CoL}_1]_2$ (figure 42) présente deux paliers de décomposition dont le premier palier à 220 °C correspondant à une perte de masse de 15,12% (calc. 15,11%) reflétant la disparition d'une portion de la partie organique ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NS}$, 1 mole) et d'hydratation. Le deuxième palier de décomposition entre 400-556 °C attribuable à une perte de masse de 44,05 % (calc. 44,10 %) reflétant la disparition des autres portions de la partie organique ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}$, 2 moles) et ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NS}$, 1 mole) [207,210,225]. La perte des 3/4 de molécules d'eau entre 40-50°C, montre qu'il s'agit des molécules d'eau d'hydratation dans la structure de ce complexe, résultat déjà établi par analyse élémentaire de ce complexe et excluant la présence de toute entité autre que l'ion métallique ou le ligand lui-même dans le complexe. Au-delà de 600°C, nous avons les résidus 40,12 % (calc. 41,52 %) correspondants au cobalt(II) sulfure CoS et au cobalt(III) oxyde Co_2O_3 [207,210,225].

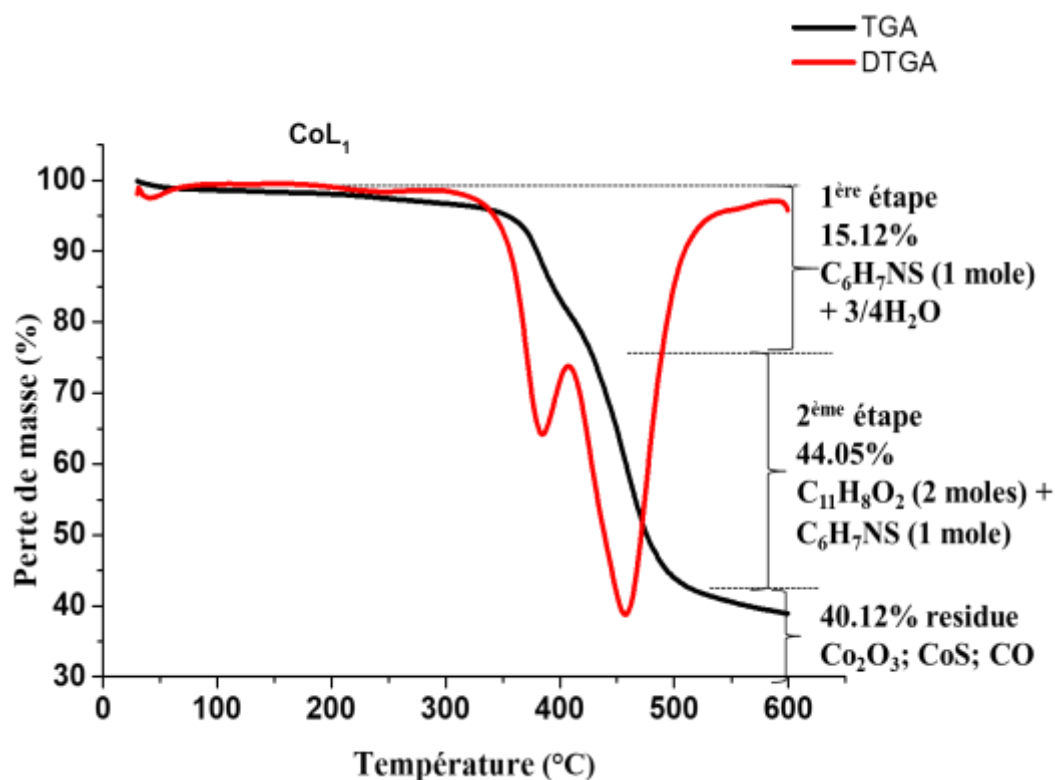


Figure 42. Thermogrammes ATG et ATGD du complexe $[CoL_1]_2$

Le thermogramme du complexe $[NiL_1]_2$ (figure 43) présente un palier de décomposition à $385^\circ C$, correspondant à une perte de masse de 68,36 % (calc. 68,55 %) et reflétant la perte de 2 moles de la partie organique ($C_{17}H_{13}NS$) du complexes, cela laisse supposer l'absence de toutes molécules d'eau (d'hydratation ou de coordination) ou d'ion nitrate dans la structure de ce complexe. Un tel résultat a été déjà établi par analyse élémentaire de ce complexe, excluant la présence de toute entité autre que l'ion Ni^{2+} ou le ligand lui-même dans le complexe. Au-delà de $600^\circ C$, l'on aurait des résidus de 30,91 % (calc. 30,96 %) correspondants au nickel(II) oxyde de Ni_3O_2 [207,210,225].

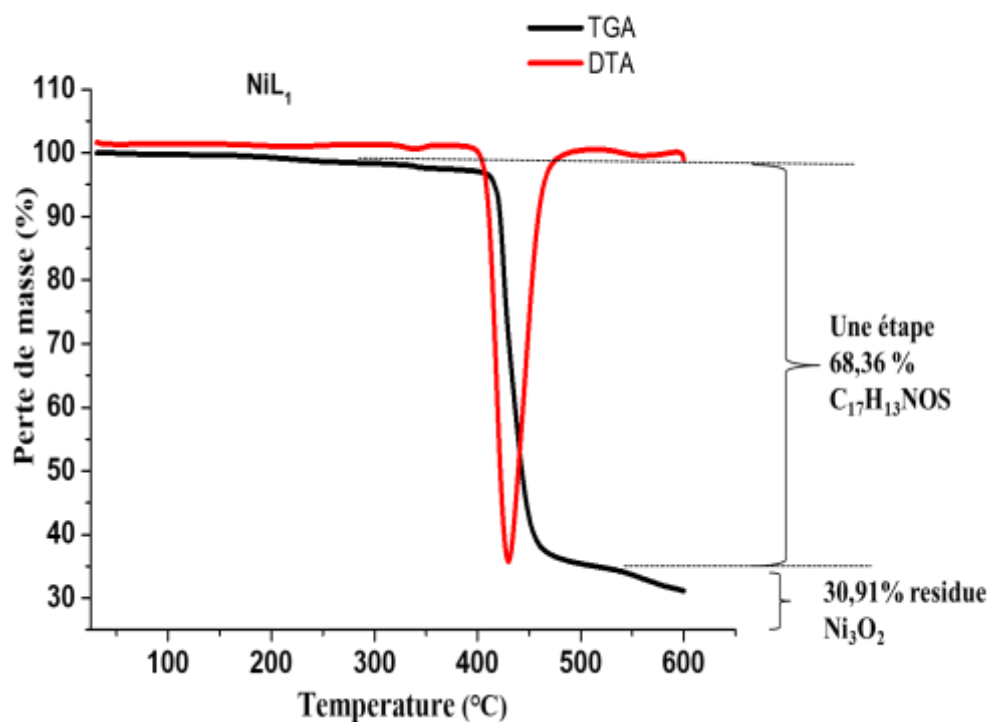


Figure 43. Thermogrammes ATG et ATGD du complexe $[NiL_1]_2$

3.2.7.2. Analyse Thermogravimétrique des complexes du ligand H_2L_2

Les thermogrammes des complexes $[CuL_2]_2$, $[CoL_2]_2$ et $[NiL_2]_2$ sont représentés aux figures 44 ; 45 et 46.

Le thermogramme du complexe $[CuL_2]_2$ (figure 44) présente un premier palier de décomposition entre 290-366°C, correspondant à une perte de masse de 17,75% (calc. 18,31%). Cette décomposition correspondrait à la perte d'un fragment de la partie organique (C_7H_9N) dans le complexe [207,210,225]. Le second palier de décomposition à 420°C serait dû à une perte de masse de 42,33% (calc. 43,98%), reflète la perte du second fragment de la partie organique ($C_{19}H_{19}N$) [207,210,225]. Tout ce qui précède nous laisse supposer l'absence de toutes molécules d'eau (d'hydratation ou de coordination) ou d'ion nitrate dans la structure de ce complexe. Un tel résultat a été déjà établi par analyse élémentaire de ce même complexe, excluant la présence de toutes entités autre que l'ion Cu^{2+} ou le ligand lui-même dans le complexe [207,210,225]. Au-delà de 440°C, nous avons des résidus de 39,92% (calc. 38,98%) attribuables à la formation du cuivre(I) sulfure Cu_2S et du cuivre(I) oxyde Cu_2O [207,210,225].

La courbe DSC présente un pic exothermique à 420°C et attribuable à la fusion des résidus de la décomposition du complexe. Cet autre résultat confirme le fait que les intermédiaires fondent à des températures supérieures à 360°C, limite du thermomètre utilisé pour le point de fusion [35,208,226]. Nous pouvons noter une augmentation de masse de 2,65% à 274°C, qui pourrait être dû à la fixation de deux moles d'hélium au cours de l'analyse.

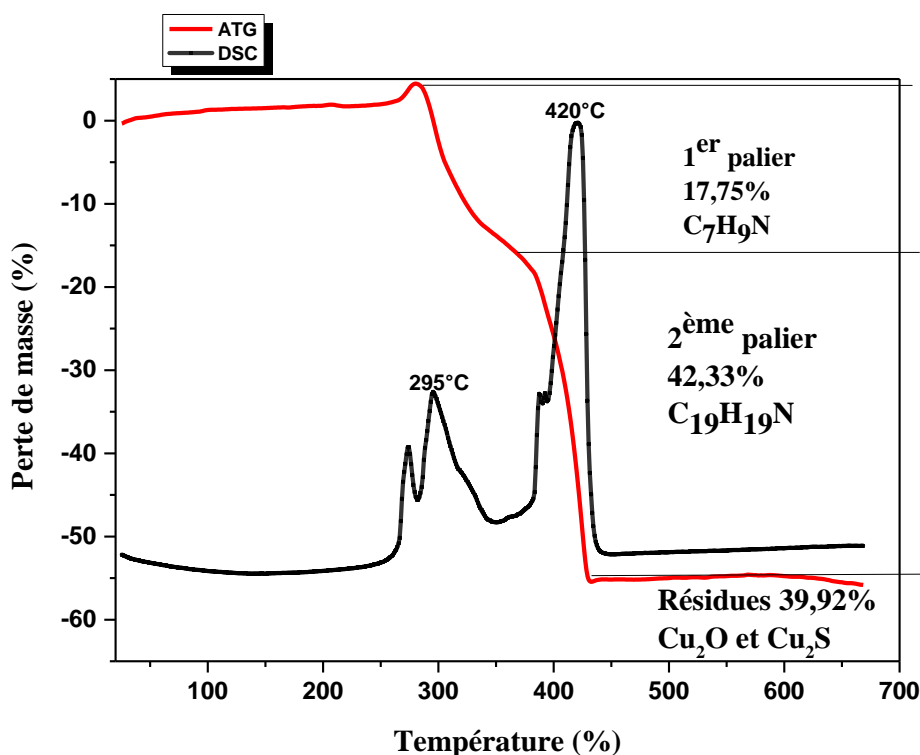


Figure 44. Thermogrammes ATG et DSC du complexe [CuL₂]₂

Le thermogramme du complexe [CoL₂]₂ (figure 45) présente deux paliers de décomposition dont le premier palier entre 95-470°C correspondant à une perte de masse de 33,48 % (calc. 34,56 %) et reflèterait la disparition d'un fragment de la partie organique (C₁₃H₁₃NO) [207,210,225]. Le deuxième palier de décomposition entre 500-505°C serait causé par une perte de masse de 30,65% (calc. 31,77%) qui reflète la disparition d'un autre fragment de la partie organique (C₁₃H₁₃N). Ces pertes de masse nous laisserait supposer l'absence de toutes molécules d'eau (d'hydratation ou de coordination) ou d'ion nitrate dans la structure de ce complexe [35,208,226]. En connexion avec les résultats présentée par l'analyse micro élémentaire de ce même complexe, qui excluent la présence de toute entité autre que l'ion Co²⁺ ou le ligand lui-

même dans le complexe. Au-delà de 540°C, nous avons un résidu de 36,35% (calc. 37,11%) qui correspondraient au cobalt(II) sulfure Co_2S_3 [35,208,226].

La courbe DSC présente un pic exothermique à 504°C et serait attribuable à la fusion des produits de la décomposition du complexe. Cet autre résultat confirme le fait que les produits de la décomposition fondent à des températures supérieures à 360 °C, limite du thermomètre utilisé pour le point de fusion [35,208,226].

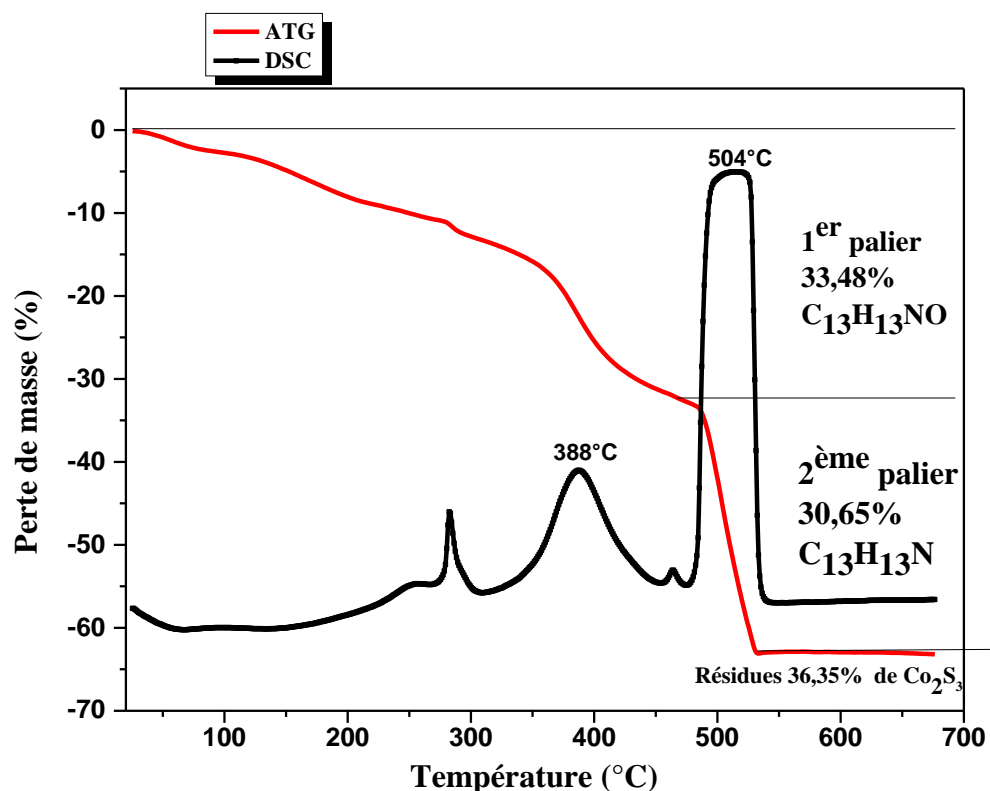


Figure 45. Thermogrammes ATG et DSC du complexe $[\text{CoL}_2]_2$

Le thermogramme du complexe $[\text{NiL}_2]_2$, (figure 46) présente deux paliers de décomposition dont le premier entre 100-475°C, correspondant à une perte de masse de 37,97% (calc. 37,29%) et reflèterait une perte de 1 mole de la partie organique ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NS}$) dans le complexes [35,208,226]. Tandis que le deuxième palier entre 475-590°C, correspondant à une perte de masse de 33,37% (calc. 34,48%) serait attribuable à la disparition d'une autre mole de la partie organique ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$) dans le complexe. Au vu de ce qui précède, on peut supposer l'absence de toutes molécules d'eau (d'hydratation ou de coordination) ou d'ion nitrate dans la structure de ce complexe

[207,210,225]. Ce résultat, en accord avec l'analyse micro élémentaire de ce complexe, exclurait la présence de toute entité autre que l'ion Ni^{2+} ou le ligand lui-même dans le complexe. Au-delà de 600°C , nous avons les résidus 28,66% (calc. 28,92%) correspondants à une mole de nickel(II) oxyde de (NiO) et à une mole de nickel(II) sulfure (NiS) [207,210,225].

La courbe DSC présente un pic exothermique à 490°C et attribuable à la fusion des produits de la décomposition du complexe. Cet autre résultat confirme le fait que les résidus de la décomposition du complexe fondent à des températures supérieures à 360°C , limite du thermomètre utilisé pour le point de fusion [208,225].

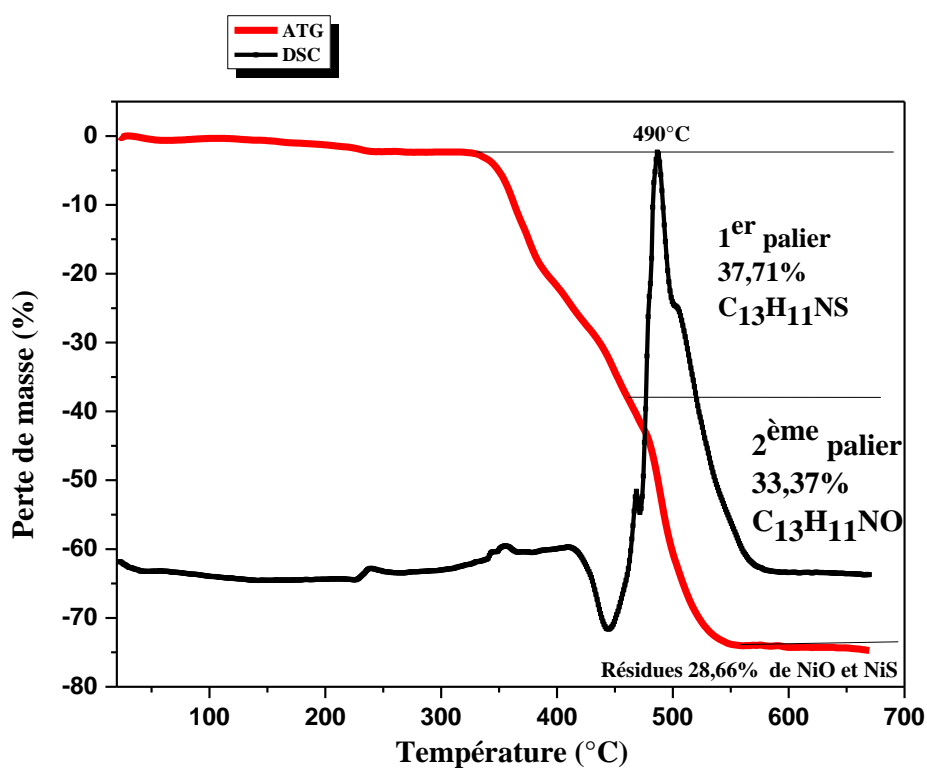


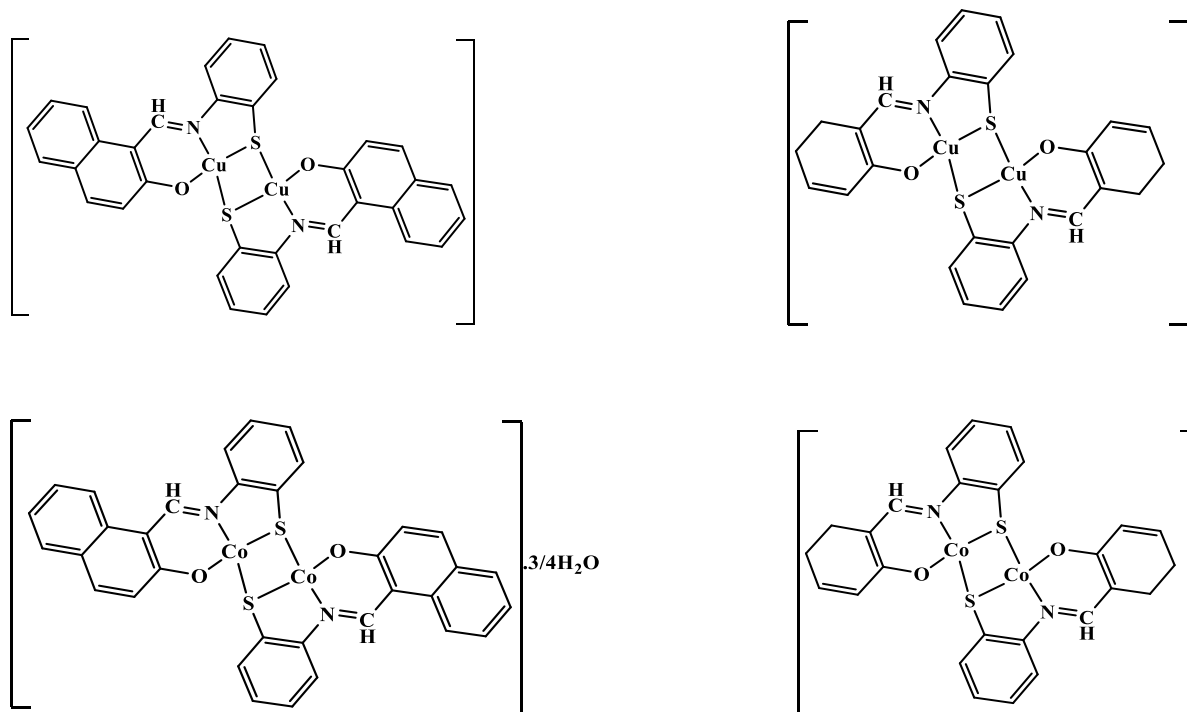
Figure 46. Thermogrammes TGA, DTG et DSC du complexe $[\text{NiL}_2]_2$

Tableau XIII: Données thermogravimétriques des complexes des bases de Schiff tridentées H₂L₁ et H₂L₂

Composés	Étapes	Température ATG (°C)	Température DTA (°C)	Pertes de masses (%)		Fragments perdus	Résidus
				Exp	Calc		
[CuL ₁] ₂	Une seule étape	385	400	72,11	72,56	C ₁₇ H ₁₃ NO (H ₂ L ₁) (2 moles)	Cu ₂ S
	Résidu	>600	(Endothermique)	23,03	23,34		
[CoL ₁] ₂	1	220	384 (Endothermique)	15,12	15,11	C ₆ H ₇ NS (H ₂ L ₁) (1 mole) + 3/4H ₂ O	Co ₂ O ₃ ; CoS
	2	400-556	457 (Endothermique)	44,05	44,10	C ₁₁ H ₈ O ₂ (2 moles) + C ₆ H ₇ NS (1 mole)	
[NiL ₁] ₂	Une seule étape	428	430 (Endothermique)	68,36	68,55	C ₁₇ H ₁₃ NS (H ₂ L ₂) (2 moles)	Ni ₃ O ₂
	Résidu	>600		30,91	30,96		
[CuL ₂] ₂	1	290-366	420 (Endothermique)	17,75	18,31	C ₇ H ₉ N	CuS et CuO
	2	420		42,33	43,98	C ₁₉ H ₁₉ N	
[CoL ₂] ₂	Résidu	> 440		39,92	38,09		
	1	95-470	503 (Endothermique)	33,48	34,56	C ₁₃ H ₁₃ NO	Co ₂ S ₃
2	500-517		30,65	31,77	C ₁₃ H ₁₃ N		
[NiL ₂] ₂	Résidu	> 570		36,35	37,11		
	1	100-475	490 (Endothermique)	37,97	37,29	C ₁₃ H ₁₁ NS	NiO et NiS
2	475-590		33,37	34,48	C ₁₃ H ₁₁ NO		
	Résidu	> 600		28,66	28,92		

3.2.8. Proposition des structures schématiques des complexes des bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2

La spectroscopie infrarouge a montré que les bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 sont tridentées et se coordinent aux métaux à travers les atomes d'azote des groupes azométhines (-HC=N-), les atomes d'oxygènes des groupes phénoliques et naphtholique déprotonés puis les atomes de soufre des groupes thiophénolique. L'analyse micro élémentaire confirme les informations données par l'IR et indique également une dimérisation des complexes obtenus. La spectroscopie UV-visible quant à elle indique un environnement plan carré autour de l'ion Cu^{2+} et un environnement tétraédrique autour des ions Co^{2+} et Ni^{2+} . Les faibles valeurs de conductances molaires des complexes ont mis en évidence la nature moléculaire des complexes tandis que l'analyse thermogravimétrique a montré $\frac{3}{4}$ de molécules d'eau d'hydratation pour le complexe de cobalt (II) avec la base de Schiff H_2L_1 . La figure 47 présente les structures schématiques proposées pour les complexes de cobalt(II), nickel(II) et cuivre(II) avec les bases de Schiff tridentées H_2L_1 et H_2L_2 [176].



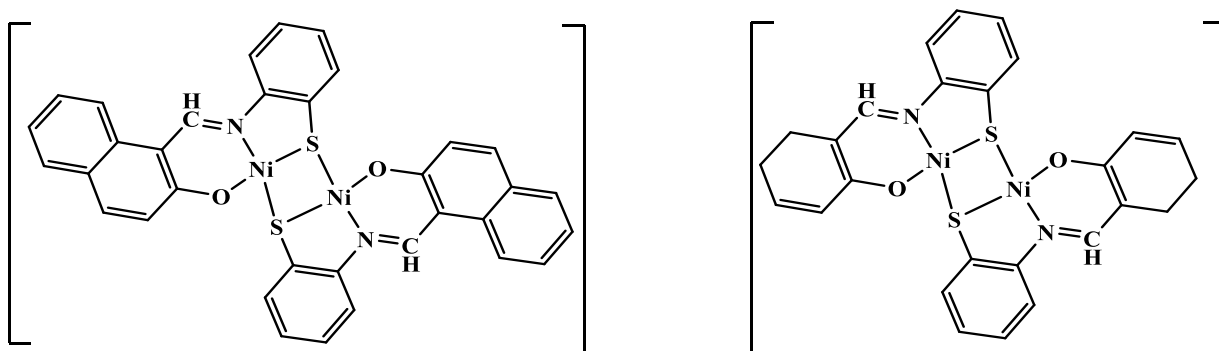


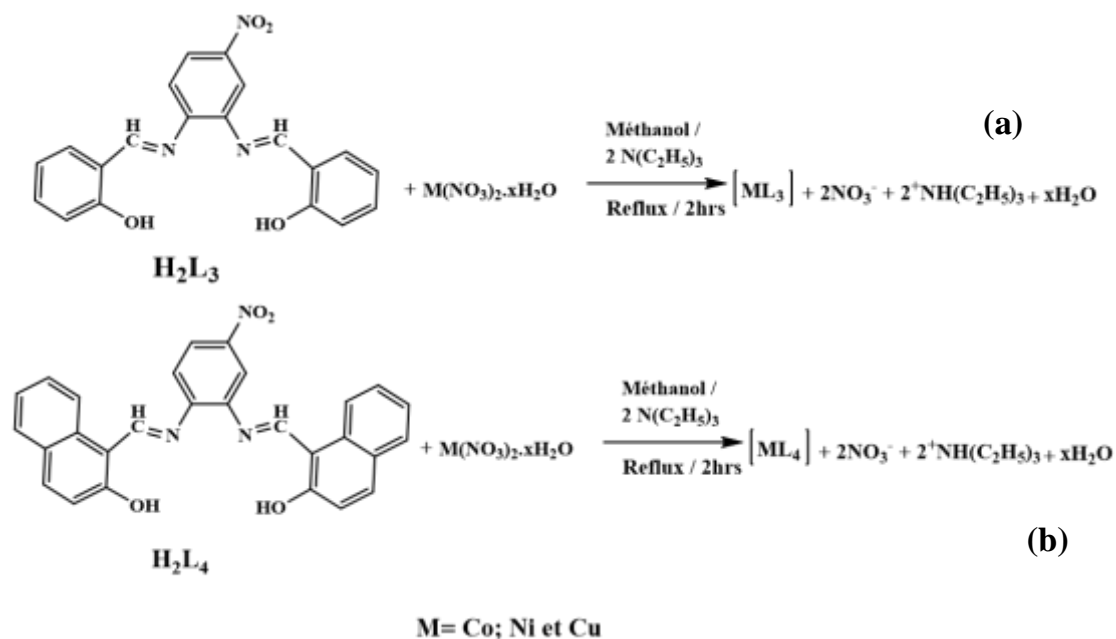
Figure 47. Proposition des structures schématiques des complexes avec les bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2

3.3. Synthèses et caractérisations des complexes des bases de Schiff tétradentées

La stabilité des complexes étant un paramètre très recherché au cours de l'élaboration de ces composés, il est donc nécessaire de faire un choix judicieux des ligands [64,226]. L'utilisation des bases de Schiff tétradentées en chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition. En effet, le caractère chélatant des bases de Schiff tétradentées leur permet de ce coordiner aux métaux comme une pince à travers les atomes NNOO-donneurs, formant ainsi des complexes stables [64,226].

3.3.1. Synthèse des complexes des bases de Schiff tétradentées H_2L_3 et H_2L_4

Les complexes des bases de Schiff tétradentées ont été synthétisés suivant le ratio 1:1 (M-L) entre les bases de Schiff H_2L_3 et H_2L_4 et trois sels de nitrates hydratés $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, et $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (équation 13). Le chauffage à reflux est la méthode utilisée et les complexes ont été obtenus avec des rendements compris entre 60-76%.



Équation 13 : Réactions de synthèse des complexes ML₃ (a) et ML₄ (b)

3.3.2. Test de solubilité des complexes des bases de Schiff tétradentées

La solubilité des complexes a été testée dans des solvants protiques polaires (l'eau distillée, l'éthanol, le méthanol) solvants aprotiques polaires (l'acétone et le dichlorométhane) et les solvants aprotiques et peu polaires (le DMSO et le DMF). Le tableau XIV regroupe le comportement des bases de Schiff et celui des complexes dans les solvants tests

Tableau XIV: Solubilité des complexes des bases de Schiff tétradentées

Composés	Solvants protiques polaires			Solvants aprotiques polaires			
	Eau ε=80	Éthanol ε=24	Méthanol ε=24,3	Acétone ε=21	Dichlorométhane ε=9,1	DMF ε=37	DMSO ε=46,7
[CuL ₃]	INS	TPS	TPS	S	PS	S	S
[CoL ₃]	INS	TPS	TPS	S	PS	S	S
[NiL ₃]	INS	TPS	TPS	S	PS	S	S
[CuL ₄]	INS	TPS	TPS	S	PS	S	S
[CoL ₄]	INS	TPS	TPS	S	PS	S	S
[NiL ₄]	INS	TPS	TPS	S	PS	S	S

INS : Insoluble ; TPS : Très peu soluble ; PS : Peu soluble ; S : Soluble

Il en ressort de ce tableau que les composés synthétisés sont solubles dans les solvants aprotiques tels que l'acétone, le DMSO et le DMF, partiellement soluble dans le dichlorométhane, très peu soluble dans l'éthanol, le méthanol et insoluble dans de l'eau. L'insolubilité des ligands et des complexes dans de l'eau est un signe prévisible de leurs caractères moléculaires cela sous réserve des résultats de la mesure de la conductivité électrique.

3.3.3. Propriétés physiques et données analytiques des complexes des bases de Schiff tridentées

L'ensemble des propriétés physiques et les données analytiques des complexes des bases de Schiff (H_2L_1 et H_2L_2) sont regroupés dans le tableau IX.

De ce tableau, il en ressort que les valeurs théoriques et expérimentales de l'analyse micro élémentaire sont proches. La bonne concordance entre les valeurs théoriques et celles expérimentales permettent d'envisager des formules brutes pour les complexes et par conséquent les masses molaires approchées. La légère différence entre ces valeurs peut s'expliquer par l'incertitude sur le nombre exact de molécule d'eau dans les complexes [219].

Tableau XV : Propriétés physiques et données analytiques des complexes des bases de Schiff tétradentés H₂L₃ et H₂L₄

Composés	Formules brutes	Aspect physique	Couleur	Rendement (%)	Point de fusion des produits de la décomposition des complexes (°C)	Conductance molaire (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Masses molaires (g.mol ⁻¹)	Pourcentages en masse des éléments % expérimentales (% calculés)		
								C	H	N
[CuL ₃]	C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O ₄ Cu	Poudre	Marron	75,1	>300	2,05	485,90	50,42 (49,44)	3,49 (2,90)	12,34 (11,53)
[CoL ₃]	C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O ₄ Co	Poudre	Rose sombre	69,3	>300	1,20	418,27	57,07 (57,43)	3,24 (3,13)	10,11 (10,05)
[NiL ₃]	C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O ₄ Ni	Poudre	Rouge brique	65,5	>300	0,80	481,05	49,34 (49,94)	3,61 (2,93)	11,18 (11,65)
[CuL ₄]	C ₂₈ H ₁₇ N ₃ O ₄ Cu	Poudre	Marron	65,6	>300	0,20	586,02	57,60 (57,39)	3,47 (3,10)	9,37 (9,56)
[CoL ₄]	C ₂₈ H ₁₇ N ₃ O ₄ Co	Poudre	Rose sombre	74,2	>300	1,00	581,41	57,07 (57,84)	3,24 (3,12)	9,47 (9,64)
[NiL ₄]	C ₂₈ H ₁₇ N ₃ O ₄ Ni	Poudre	Rouge brique	70,5	>300	0,20	581,17	58,41 (57,87)	3,98 (3,12)	9,89 (9,64)

Nous devons également noter que le rapprochement entre les valeurs théoriques et expérimentales des données de l'analyse microélémentaire, confirment que les rapports stœchiométriques des synthèses sont 1:1 (M : L) [219].

Les rendements des complexes variant entre 60-76%, montre que la synthèse est quantitative et que le chauffage à reflux est une méthode appropriée la synthèse de ces complexes. Les couleurs des complexes sont toutes différentes de celles des bases de Schiff, cela nous permet de dire à priori que des réactions ont eu lieu. Les points de fusion des résidus de la décomposition des complexes sont supérieurs à 300°C limite du thermomètre utilisé par l'appareil lors de la mesure du point de fusion. Cela confirme une fois de plus que des réactions ont eu lieu et les produits obtenus sont stables à température ambiante [202].

Les valeurs des conductances molaires des complexes sont relativement très faibles (inférieures à $3 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$), cela indique un caractère moléculaire (non électrolytique) des complexes synthétisés ainsi que l'absence d'anion à l'extérieure de la sphère de coordination [4,170,223].

3.3.4. Spectroscopie infrarouge des complexes des bases de Schiff tétradentées H_2L_3 et H_2L_4 .

Les spectres infrarouges des complexes des bases de Schiff tétradentées ont été enregistrés dans un domaine de $4000\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ et les principales bandes de vibration des différents groupements fonctionnels présents au sein de la structure sont présentées dans le tableau XVI. Le spectre IR du ligand est comparé à celui des complexes afin de mettre en évidence les modes de coordination du ligand vis-à-vis du métal.

3.3.4.1. Spectres infra-Rouge des complexes $[\text{CuL}_3]$, $[\text{CoL}_3]$, $[\text{NiL}_3]$

Les figures 48, 49 et 50 présentent les spectres superposés de la base de Schiff H_2L_3 et de chacun de ses complexes.

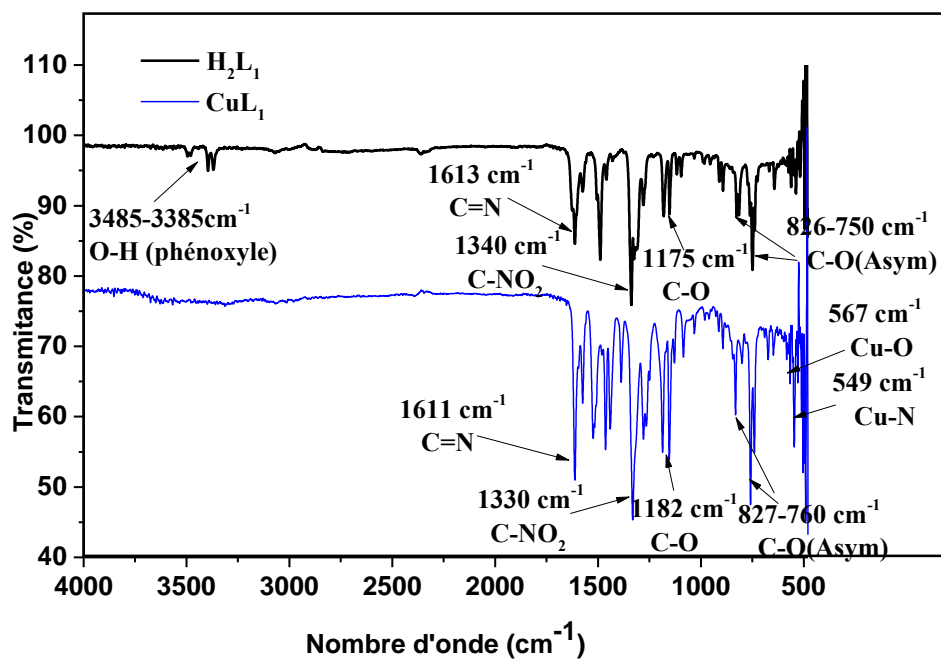


Figure 48. Spectres infrarouges de la base de Schiff tétradentée H_2L_3 et du complexe $[CuL_3]$

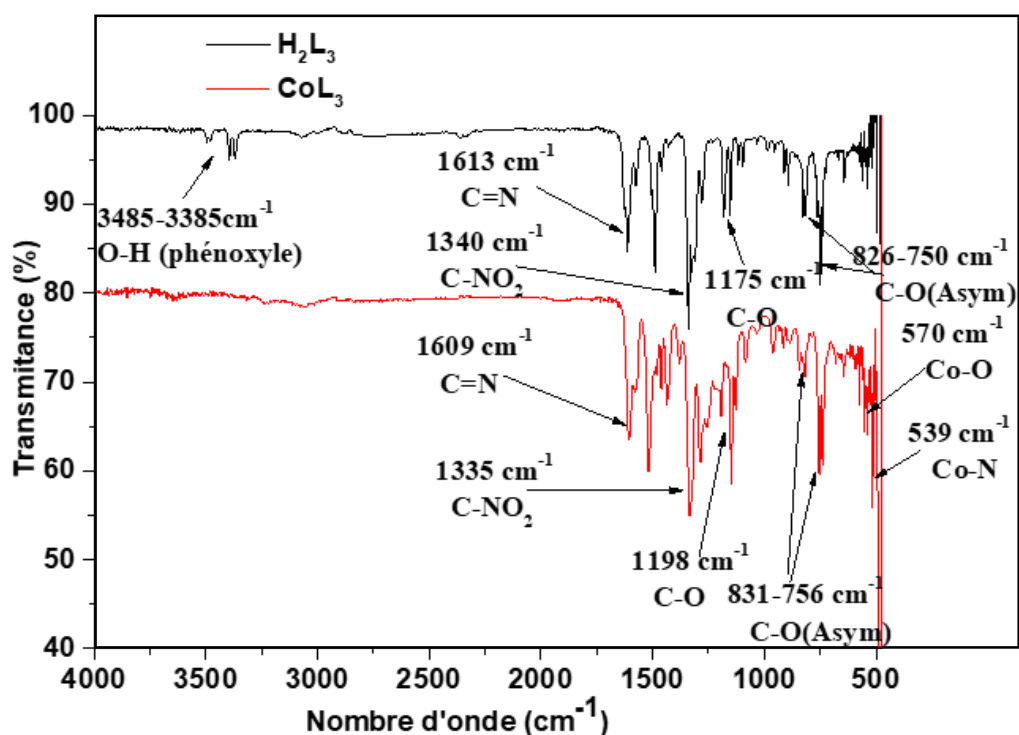


Figure 49. Spectres infrarouges de la base de Schiff tétradentée H_2L_3 et du complexe $[CoL_3]$

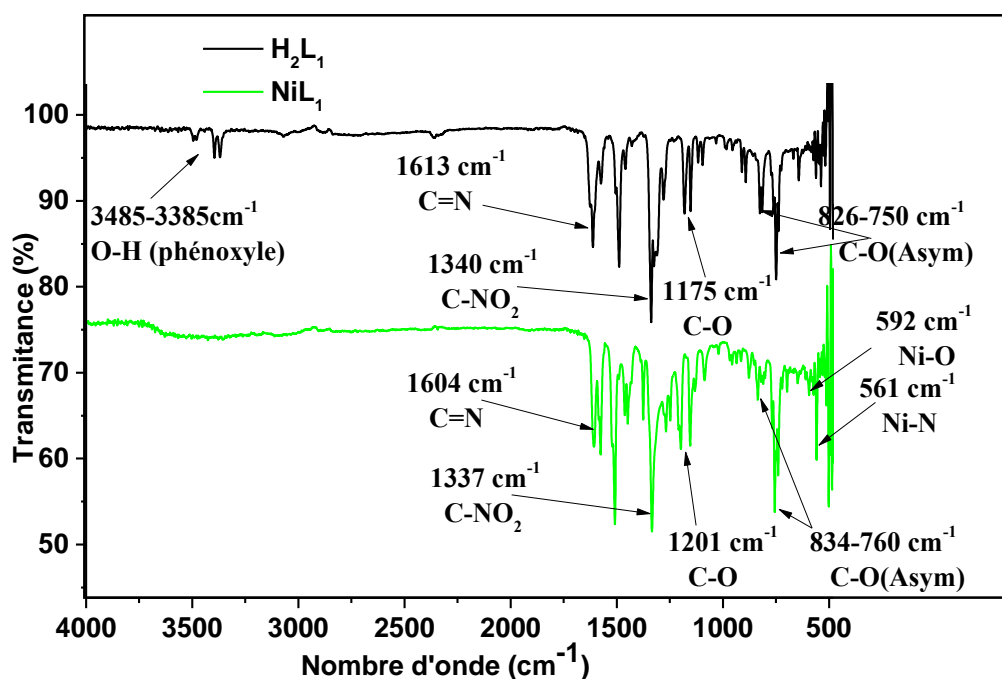


Figure 50. Spectres infrarouges de la base de Schiff tétradentée H_2L_3 et du complexe $[NiL_3]$

Nous constatons principalement la disparition des bandes de vibrations des liaisons O-H (phénolique). Ce qui suggère que la base de Schiff H_2L_3 s'est coordonnée aux ions métalliques à travers les atomes d'oxygène sous formes déprotonnée pour former des complexes neutres. Cette affirmation est confirmée par la présence d'une nouvelles bandes intense dans les spectres des complexes, située entre $570-549\text{ cm}^{-1}$ et attribuables aux vibrations $\nu_{(M-O)}$ [205,206,226].

Outre cette disparition des bandes, on observe aussi un déplacement de la bande de vibration d'élongation $\nu_{(C=N)}$ et $\nu_{(NO_2)}$ vers des fréquences plus petites (déplacement bathochrome) et un déplacement vers des fréquences plus grandes (déplacement hypsochrome) des bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C-O)}$. Le déplacement des bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C=N)}$ suggère que la base de Schiff H_2L_3 s'est également coordonnée aux métaux à travers les atomes d'azote des groupes Azomethines. Cela se confirme par la présence d'une autre nouvelle bande dans les spectres des complexes, à $513-505\text{ cm}^{-1}$ attribuable aux vibration $\nu_{(M-N)}$ [32,64,223].

Ces déplacements s'expliquent par la fragilisation de la liaison C=N qui diminue sa constante de raideur ainsi que celle de la liaison C-NO₂ et renforce la constante des liaisons C-O qui reçoivent une densité électronique supplémentaire à travers le métal ce qui explique la métallation des ligands par les complexes [32,223].

3.3.4.2. Spectres infra-Rouge des complexes [CuL₄], [CoL₄], [NiL₄]

Les figures 51 ; 52 et 53 présentent les spectres superposés de la base de Schiff H₂L₄ et de chacun de ses complexes.

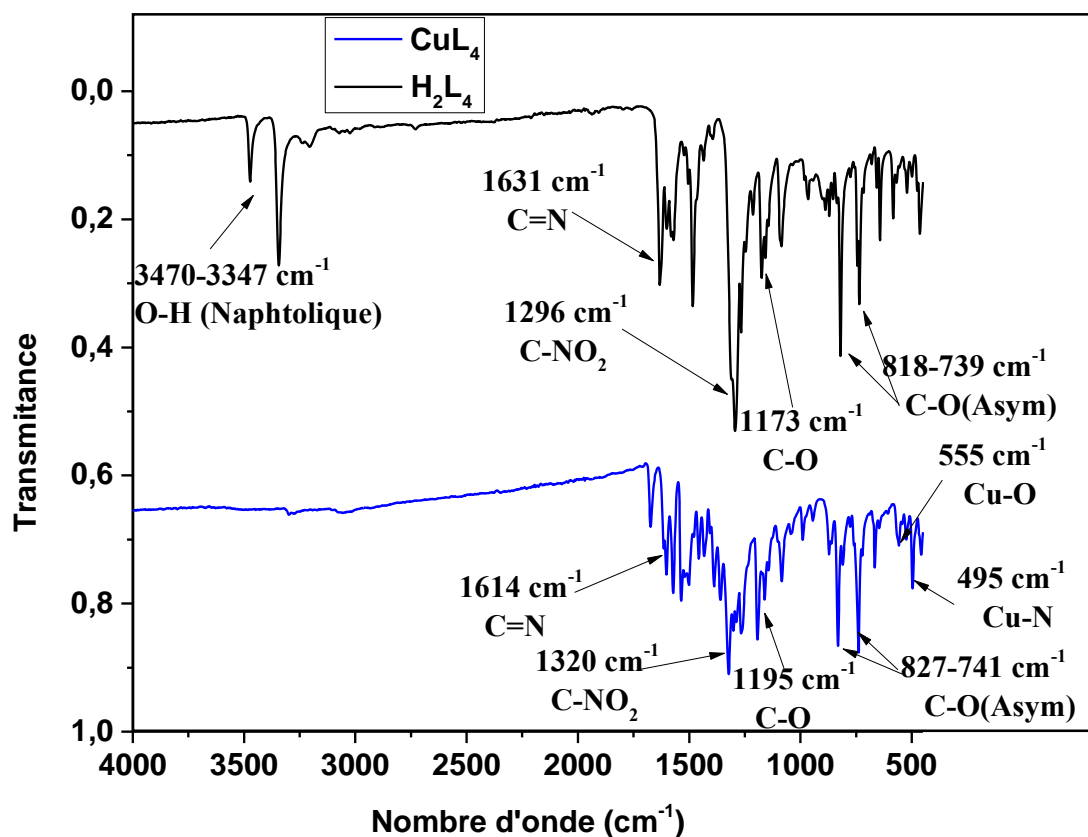


Figure 51. Spectres infrarouges de la base de Schiff tétradentée H₂L₄ et du complexe [CuL₄]

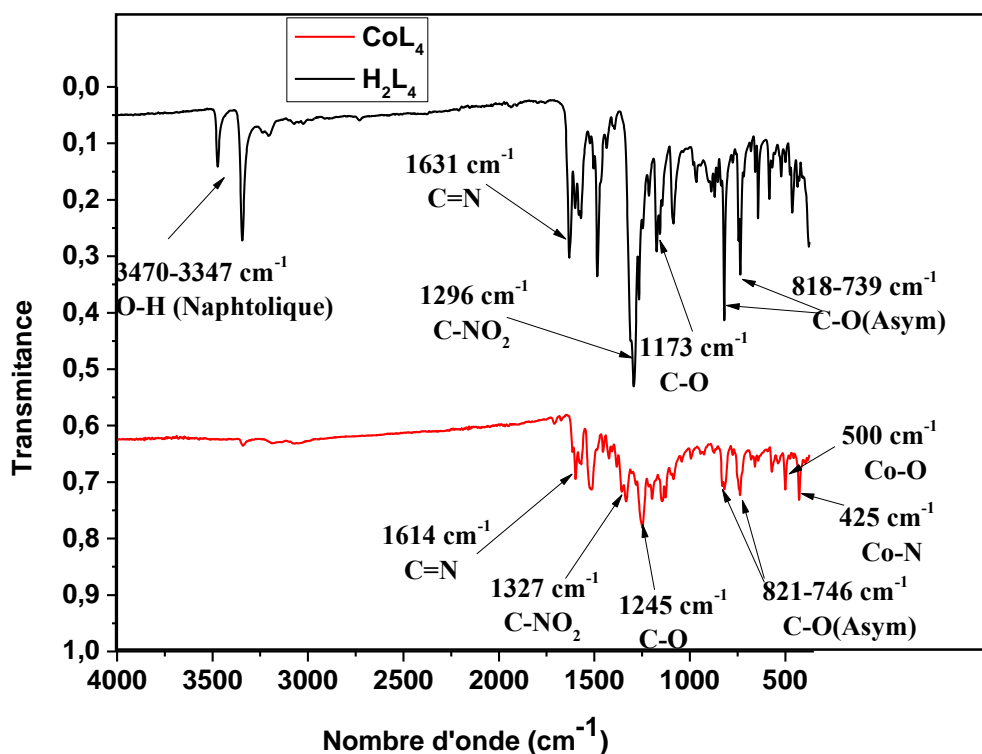


Figure 52. Spectres infrarouges de la base de Schiff tétradentée H_2L_4 et du complexe $[CoL_4]$

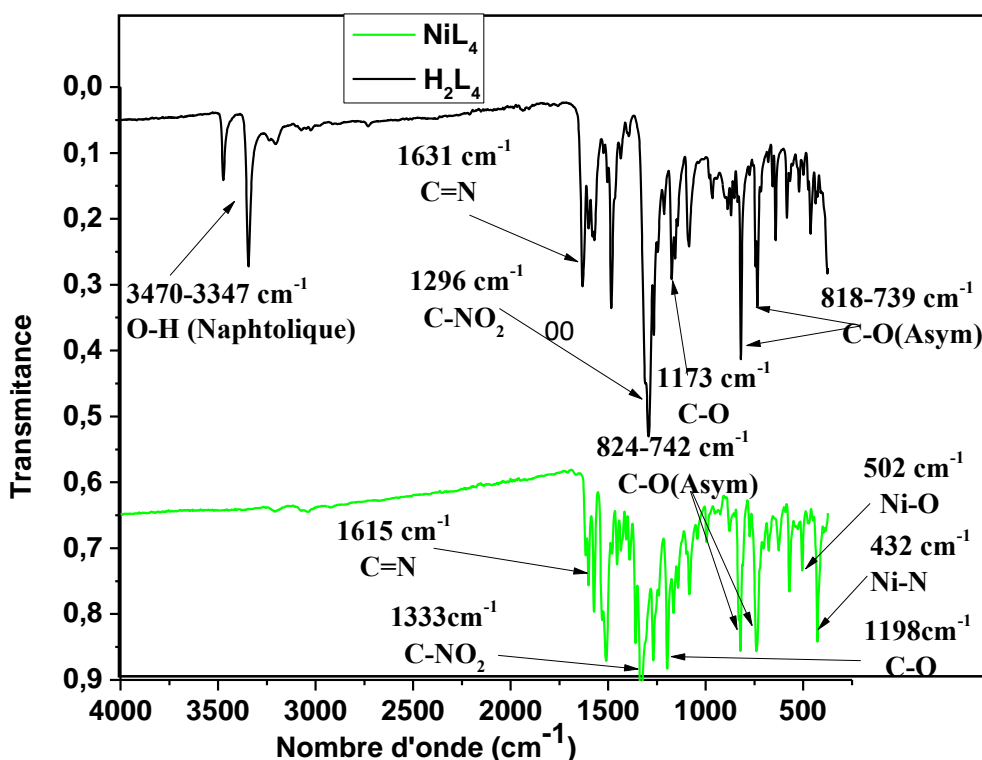


Figure 53. Spectres infrarouges de la base de Schiff tétradentée H_2L_4 et du complexe $[NiL_4]$

Nous constatons principalement la disparition des bandes de vibrations des liaisons O-H (naphtholique). Ce qui suggère que la base de Schiff H_2L_4 s'est coordonnée aux ions métalliques à travers les atomes d'oxygène sous formes déprotonée pour former des complexes neutres. Cette affirmation est confirmée par la présence d'une nouvelles bandes intense dans les spectres des complexes, située entre $555-572\text{ cm}^{-1}$ et attribuables aux vibrations $\nu_{(M-O)}$ [205,206].

Outre cette disparition des bandes, on observe aussi un déplacement de la bande de vibration d'élongation $\nu_{(C=N)}$ et $\nu_{(NO_2)}$ vers des fréquences plus petites (déplacement bathochrome) et un déplacement vers des fréquences plus grandes (déplacement hypsochrome) des bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C-O)}$. Le déplacement des bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C=N)}$ suggère que la base de Schiff H_2L_4 s'est également coordonnée aux métaux à travers les atomes d'azote des groupes Azomethines. Cela se confirme par la présence d'une autre nouvelle bande dans les spectres des complexes, à $504-430\text{ cm}^{-1}$ attribuable aux vibration $\nu_{(M-N)}$ [32,64,223]. Ces déplacements s'expliquent par la fragilisation de la liaison C=N qui diminue sa constante de raideur ainsi que celle de la liaison C-NO₂ et renforce la constante des liaisons C-O qui reçoivent une densité électronique supplémentaire à travers le métal ce qui explique la métallation des ligands par les complexes [32,223].

Tableau XVI : Les principales fréquences de vibration des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes

Composés	$\nu_{C=N}$	ν_{NO_2}	ν_{C-O}	$\nu_{C-O\text{ asym}}$	ν_{O-H}	ν_{M-N}	ν_{M-O}
H_2L_3	1613	1340	1175	826-750	3455-3385	-	-
[CuL ₃]	1604	1330	1182	827-760	-	549	567
[CoL ₃]	1602	1335	1198	831-756	-	539	570
[NiL ₃]	1604	1337	1201	834-760	-	561	592
H_2L_4	1631	1296	1173	818-739	3470-3347	-	-
[CuL ₄]	1614	1320	1195	827-741	-	495	555
[CoL ₄]	1614	1327	1245	821-746	-	425	500
[NiL ₄]	1615	1333	1198	824-742	-	502	502

3.3.5. Spectres RMN-¹H des complexes des bases de Schiff tétradentées

Les spectres RMN-¹H des complexes des bases de Schiff tétradentées H₂L₃ et H₂L₄ ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre BRUKER top spin 3.0 avec une fréquence de 500 MHz, dans un domaine de 0-16 ppm. Le DMSO-d₆ est utilisé comme solvant et comme standard interne à température ambiante. Les principaux déplacements chimiques des différents protons présents au sein des structures sont présentés dans le tableau XVII et l'annexe 2 présente les spectres RMN-¹H des complexes dans lesquels sont assignés les principaux pics caractéristiques des protons azométhines.

Ces spectres montrent une absence de pics entre 16-12 ppm, cela suggère que la base de Schiff s'est coordonnée aux métaux à travers les atomes d'oxygènes des groupes naphtholique sous la forme déprotonée. Les spectres des complexes présentent des pics très faibles, cela pourrait être dû à la présence des métaux qui perturbent les signaux des protons. Cependant, nous pouvons remarquer un déplacement des pics correspondants aux protons azométhines (H-C=N-) et aromatiques (Ar-H) vers des déplacements chimiques plus petits. Ce qui suggère que la base de Schiff se serait coordonnée aux métaux à travers ses atomes d'azotes des groupes azométhines (H-C=N-). Les protons azométhines sont déblindés par rapport aux protons aromatiques comme il est indiqué dans la littérature, cela est dû à la redistribution de la densité électronique dans les complexes. Il est à noter que les pics entre 3-2 ppm dans les spectres des complexes, pourraient être attribuables aux protons des probables molécules d'eau dans la structure des complexes. Ces résultats corroborent avec ceux issus de l'étude spectroscopique infrarouge, présentant les bases de Schiff H₂L₃ et H₂L₄ comme tétradentée de type NNOO-donneurs [205,206].

Tableau XVII : Données spectrales RMN-¹H des complexes des bases de Schiff tétradentées

Composés	$\delta_{(O-H)}$	$\delta_{(N=C-H)}$	$\delta_{(=C-N-H)}$	$\delta_{(Ar-H)}$
H₂L₃	11,84 ppm (s, 2H)	8,98 ppm (s, 2H)	-	7,86 – 6,42 ppm (m, 11H)
[CuL₃]	-	8,76-8,46 ppm (d, 2H)	-	7,45 – 6,12 ppm (m, 11H)
[CoL₃]	-	8,20 ppm (s, 2H)	-	7,62 – 5,74 ppm (m, 11H)
[NiL₃]	-	8,86 ppm (s, 2H)	-	7,78 – 5,84 ppm (m, 7H)
H₂L₄	14,53 ppm (s, 2H)	9,68 ppm (s, 2H)	11-10,5 ppm (s, 1H)	8,58 – 6,60 ppm (m, 15H)
[CuL₄]	-	8,88 ppm (s, 2H)	-	8,01 – 5,72 ppm (m, 15H)
[CoL₄]	-	9,57 ppm (s, 2H)	-	7,85 – 5,65 ppm (m, 15H)
[NiL₄]	-	8,69-870 ppm (d, 2H)	-	7,83 – 6,33 ppm (m, 15H)

(-) : Signifie aucun déplacement chimique n'est observé.

3.3.6. Spectroscopie UV-Visible des complexes des bases de Schiff tétradentées

Les spectres électroniques ont été enregistrés dans l'intervalle de 300 à 900 nm dans le DMSO pour certain complexes et dans le DMF pour d'autres. Pour les deux séries de complexes, les principales bandes d'absorption sont résumées dans le tableau XVIII. La spectroscopie UV-Visible des complexes nous donne d'une part, les informations sur les modes de coordinations du ligand vis-à-vis du métal central et d'autre part elle justifie la coloration prise par les complexes synthétisés. Cela s'explique par les différentes transitions dans les complexes, qui donnent aussi des informations sur l'environnement géométrique autour du centre métallique.

Dans les spectres des complexes, on observe des bandes d'absorptions entre 475-750 nm attribuables aux transitions *d-d* dans les différents complexes. La présence de ces bandes justifie les colorations prise par les complexes synthétisés et confirme que les ligands se sont effectivement coordonnés aux métaux, cela à travers les transitions métal-ligands. Les figures 54 et 55 présentent les spectres comparés de chaque ligand H₂L₃ et H₂L₄ et de ses complexes.

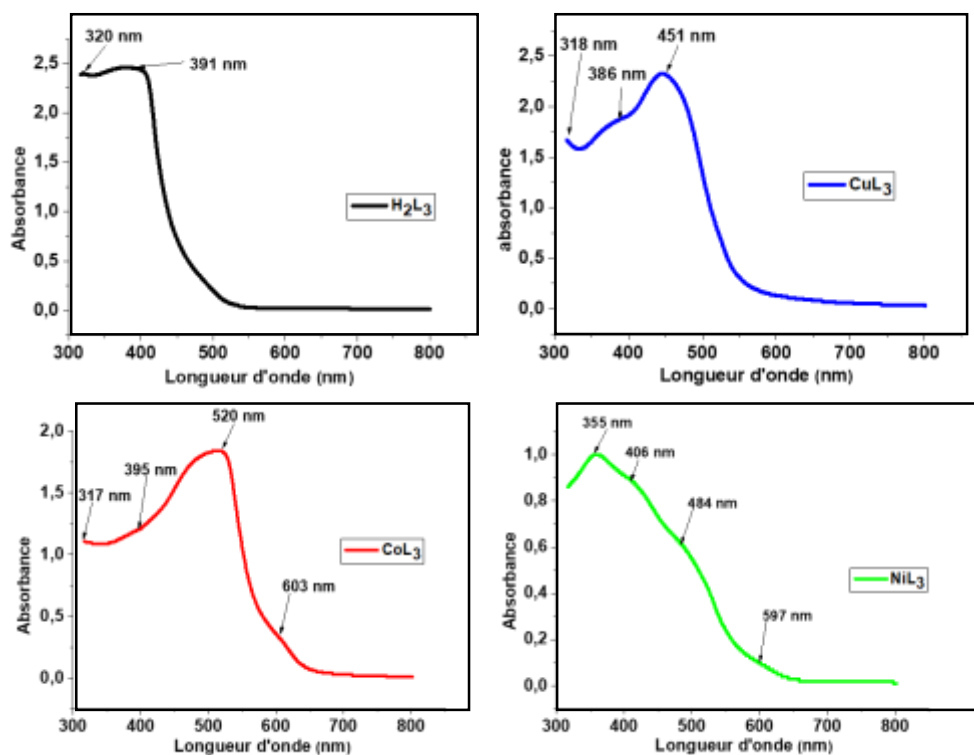


Figure 54. Spectres UV-Visibles de la base de Schiff H_2L_3 et de ces complexes

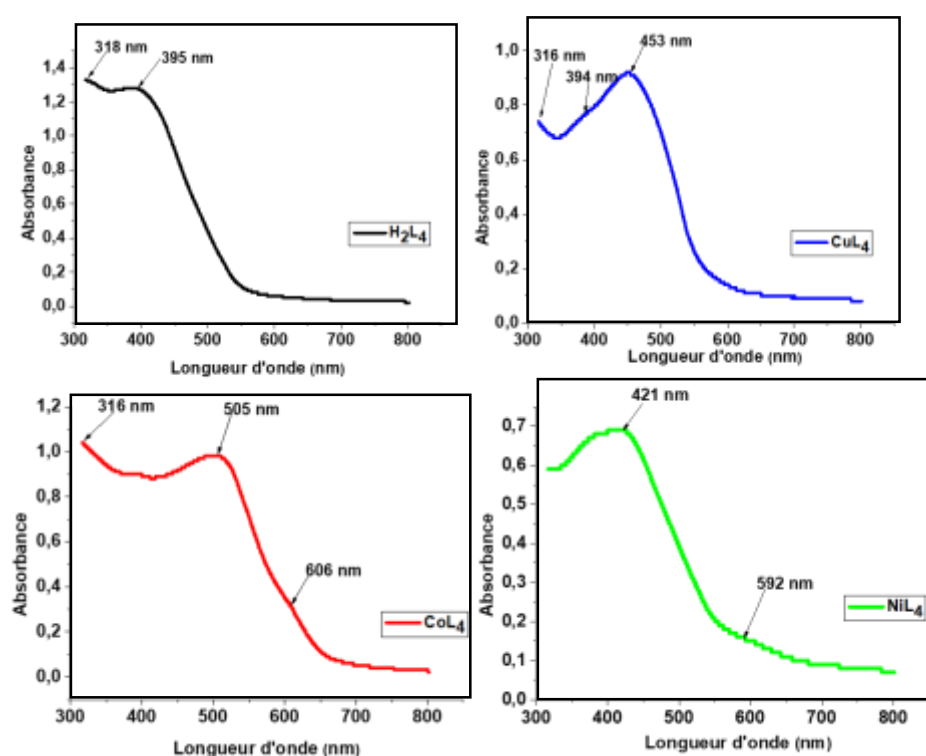


Figure 55. Spectres UV-Visibles de la base de Schiff H_2L_4 et de ces complexes

Tableau XVIII. Données spectrales UV-vis des ligands H₂L₃ et H₂L₄ et de leurs complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II) correspondant

Composés	λ nm (ν cm ⁻¹)	Types de Transitions	Structures proposées
CuL₃	318 nm (31 446 cm ⁻¹)	Chromophore de H ₂ L ₃ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Plan carré
	386 nm (25 906 cm ⁻¹)	Transfert de charge (M \rightarrow L)	
	451 nm (22 172 cm ⁻¹)	$^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$	
CoL₃	317 nm (31 545 cm ⁻¹)	Chromophore de H ₂ L ₃ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Tétraédrique
	395 nm (25 316 cm ⁻¹)	Transfert de charge (M \rightarrow L)	
	520 nm (19 230 cm ⁻¹)	$^4T_1(P) \rightarrow ^4T_2(F)$	
	603 nm (16 583 cm ⁻¹)	$^4T_1(F) \rightarrow ^4A_2(F)$	
NiL₃	355 nm (28 169 cm ⁻¹)	Chromophore de H ₂ L ₃ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Tétraédrique
	406 nm (24 630 cm ⁻¹)	Transfert de charge (M \rightarrow L)	
	484 nm (20 661 cm ⁻¹)	$^3T_1(P) \rightarrow ^3A_2(F)$	
	597 nm (16 750 cm ⁻¹)	$^3T_1(F) \rightarrow ^3A_2(F)$	
CuL₄	316 nm (31 645 cm ⁻¹)	Chromophore de H ₂ L ₄ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Plan carré
	394 nm (25 380 cm ⁻¹)	Transfert de charge (M \rightarrow L)	
	453 nm (22 075 cm ⁻¹)	$^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$	
CoL₄	316 nm (31 645 cm ⁻¹)	Chromophore de H ₂ L ₄ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Tétraédrique
	397 nm (25 188 cm ⁻¹)	Transfert de charge (M \rightarrow L)	
	505 nm (19 801 cm ⁻¹)	$^4T_1(P) \rightarrow ^4T_2(F)$	
	606 nm (16 501 cm ⁻¹)	$^4T_1(F) \rightarrow ^4A_2(F)$	
NiL₄	421 nm (23 752 cm ⁻¹)	Transfert de charge (M \rightarrow L)	Tétraédrique
	592 nm (16 891 cm ⁻¹)	$^3T_1(F) \rightarrow ^3A_2(F)$	

Les spectres électroniques des complexes de cuivre(II) avec les bases de Schiff H₂L₃ et H₂L₄ présentent un même aspect, traduisant ainsi un comportement et des modes de coordinations identiques. En dehors des bandes d'absorptions correspondantes aux chromophores des ligands, on observe une bande d'absorption très intense et faible longueur d'onde 453 nm (22 075 cm⁻¹) et 451 nm (22 172 cm⁻¹) respectivement pour les complexes CuL₃ et CuL₄. Ces bandes pourraient être caractéristiques de la coordinance cinq du cuivre(II) attribuable à la transition $^2B_1 \rightarrow ^2E_1$ dans un système d^9 , qui est caractéristique d'une distorsion plan carré [205,206,226].

Les spectres électroniques des complexes de cobalt(II) avec les bases de Schiff H₂L₃ et H₂L₄ présentent un même aspect, traduisant ainsi un comportement et des modes de coordinations identiques. En dehors des bandes d'absorptions correspondantes aux

chromophores des ligands, on observe deux bandes d'absorption dont l'une est très intense 520 nm ($19\,230\text{ cm}^{-1}$) et 505 nm ($19\,801\text{ cm}^{-1}$) $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2g}$ et l'autre apparaissant comme un épaulement 603 nm ($16\,583\text{ cm}^{-1}$) et 606 nm ($16\,501\text{ cm}^{-1}$) respectivement pour les complexes CoL_3 et CoL_4 , attribuable à la transition $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$. Ces transitions pourraient être caractéristiques de la coordinance quatre du cobalt(II) dans un système d^7 , qui est caractéristique d'un environnement tétraédrique autour de l'ion Co^{2+} [205,206,226].

En ce qui concerne les complexes de nickel(II) avec les bases de Schiff H_2L_3 et H_2L_4 , leurs spectres électroniques présentent des bandes d'absorptions respectivement à 597 nm ($16\,750\text{ cm}^{-1}$) et 592 nm ($16\,891\text{ cm}^{-1}$) attribuables à la transition $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$ d'un système d^8 . Par ailleurs dans le spectre électronique du complexe NiL_3 , on observe une autre bande dans le visible à 484 nm ($20\,661\text{ cm}^{-1}$) attribuable à la transition $^1A_1 \rightarrow ^1B_2$. Ces bandes qui apparaissent comme des épaulements et l'ensemble des transitions correspondantes corroborent avec un environnement tétraédrique autour de l'ion Ni^{2+} [205,206,226]. Nous pouvons noter que l'ensemble de ces résultats corroborent avec les affirmations faites à l'issue des autres analyses qui, présentent les bases de Schiff H_2L_3 et H_2L_4 comme étant des ligands tétradentés se coordonnant aux métaux à travers les atomes NNOO-donneurs.

3.3.7. Analyse thermogravimétrique des complexes des bases de Schiff tétradentées

L'étude du comportement thermique des complexes de cobalt (II), nickel(II) et de cuivre(II) dérivés des bases de Schiff tétradentées H_2L_3 et H_2L_4 élaborés a été réalisée par analyse thermogravimétrique ATG, entre 20 et 700°C, avec une vitesse de 10°C/min, sous atmosphère inerte. Les résultats d'une telle analyse auront pour objectif de compléter ceux établis par analyse élémentaire et par spectroscopies IR et UV-visible, afin d'avoir une certitude sur le nombre et le type de molécule d'eau présentes dans les complexes, cela dans l'optique de confirmer les structures à proposer aux différents complexes.

3.3.7.1. Analyse thermogravimétrique des complexes du ligand H₂L₃

Les thermogrammes des complexes [CuL₃], [CoL₃] et [NiL₃] sont représentés aux figures 56 ; 57 et 58.

Le thermogramme du complexe [CuL₃] (figure 56) présente un palier de décomposition entre 320°C, correspondant à une perte de masse de 64,81% (calc. 65,10%). Cette décomposition correspondrait à la perte de la partie organique (C₂₀H₁₆N₂O₂) dans le complexe. Le second palier de décomposition entre 320-460 °C correspondant à une perte de masse de 9,49% (calc. 9,46%), reflèterait la perte du dioxyde d'azote (NO₂) provenant du ligand [207,210]. Au-delà de 460 °C, nous avons d'un résidu correspondant à une perte de masse de 25,70 % (calc. 25,83 %) qui, reflèterait la formation du cuivre (II) oxyde CuO [210,225]. Tout ce qui précède nous laisse supposer l'absence de toutes molécules d'eau (d'hydratation ou de coordination, résultat déjà établi par analyse micro élémentaire du même complexe, stipulant la présence de l'ion métallique et du ligand lui-même dans le complexe.

La courbe DSC présente des pics exothermiques à 320°C et 385 °C, attribuables à la dénaturation du complexe. Cet autre résultat confirme le fait que les composés sont thermiquement stable jusqu'à 320°C [207,210,225].

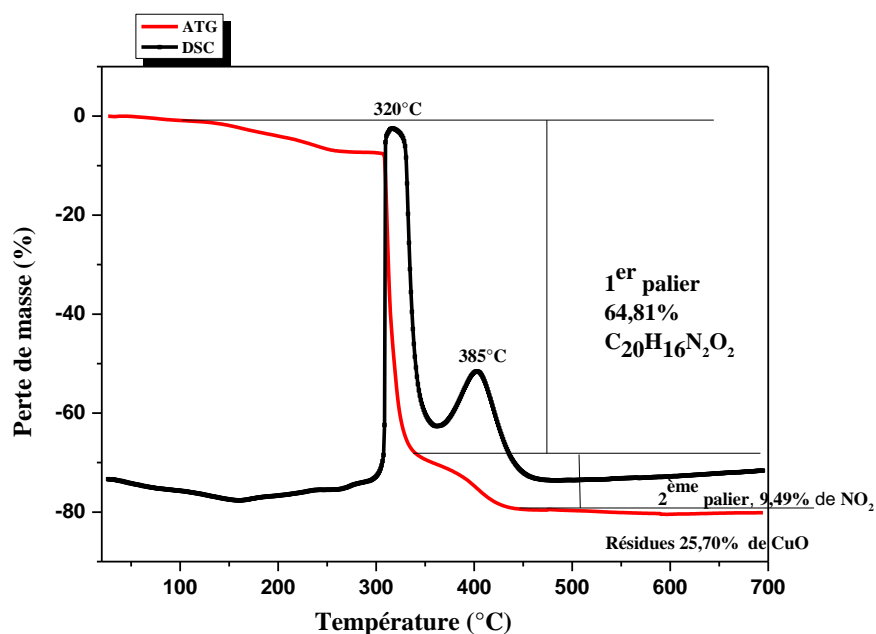


Figure 56. Thermogrammes ATG et DSC du complexe [CuL₃]

Le thermogramme du complexe [CoL₃] (figure 57) présente un palier de décomposition entre 120-478°C correspondant à une perte de masse de 53,28% (calc. 53,61%) et refléterait la disparition d'une portion de la partie organique (C₁₃H₁₀N₂O₂). Au-delà de 480 °C, nous avons des résidus de 46,72% (calc. 46,63%) qui correspondrait au cobalt(II) oxyde CoO et C₇H₇NO [35,208,226]. Ces pertes de masse nous laissent supposer l'absence de toutes molécules d'eau (d'hydratation ou de coordination) ou d'ion nitrate dans la structure de ce complexe. Résultat déjà établi par analyse micro élémentaire du même complexe et excluant la présence de toute entité autre que l'ion métallique ou le ligand lui-même dans le complexe [207,210,225].

La courbe DSC présente un pic exothermique à 360 °C et qui serait attribuable à la décomposition du complexe. Cet autre résultat confirme le fait que le complexes de cobalt(II) est thermiquement stable jusqu'à 360°C [207,210,225].

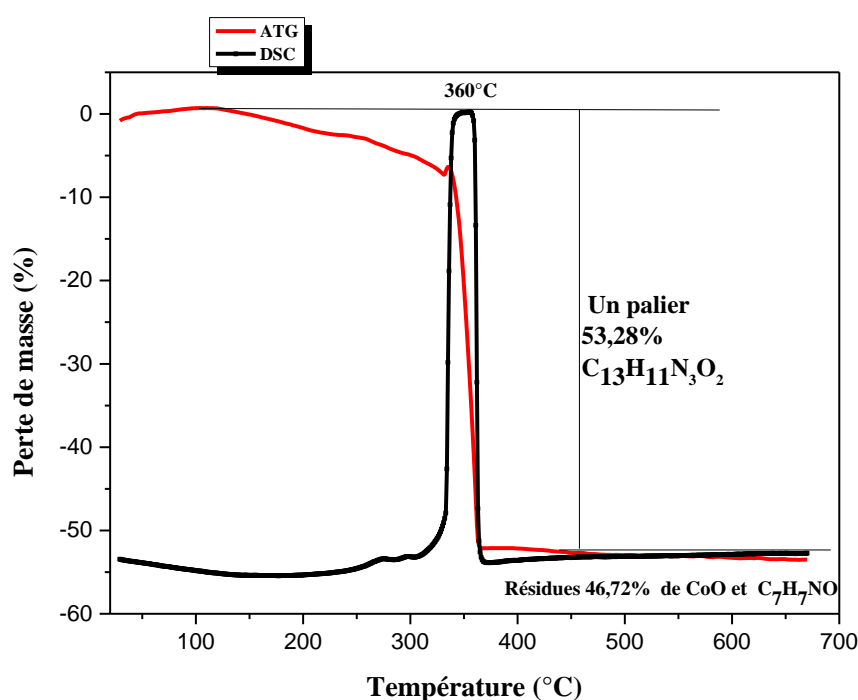


Figure 57. Thermogrammes ATG et DSC du complexe [CoL₃]

Le thermogramme du complexe [NiL₃], (figure 58) présente un palier de décomposition entre 373°C, correspondant à une perte de masse de 50,67% (calc. 50,27%) et qui refléterait la perte d'une portion de la partie organique (C₁₃H₁₀N₂O) dans le complexe. Au-delà de 440 °C, nous avons les résidus de 49,33% (calc. 50,41%) correspondants à un oxyde de nickel nickel(II) oxyde NiO et C₇H₉NO₂.

Au vu de ce qui précède, on peut supposer l'absence de toutes molécules d'eau (d'hydratation ou de coordination), résultat déjà établi par analyse micro élémentaire de ce même complexe, stipulant la seule présence de l'ion Ni^{2+} et le ligand lui-même dans le complexe [207,210,225].

La courbe DSC présente un pic exothermique à 373°C et attribuable à la décomposition du complexe. Cet autre résultat confirme la stabilité thermique de ce complexe jusqu'à la température 373°C [207,210,225].

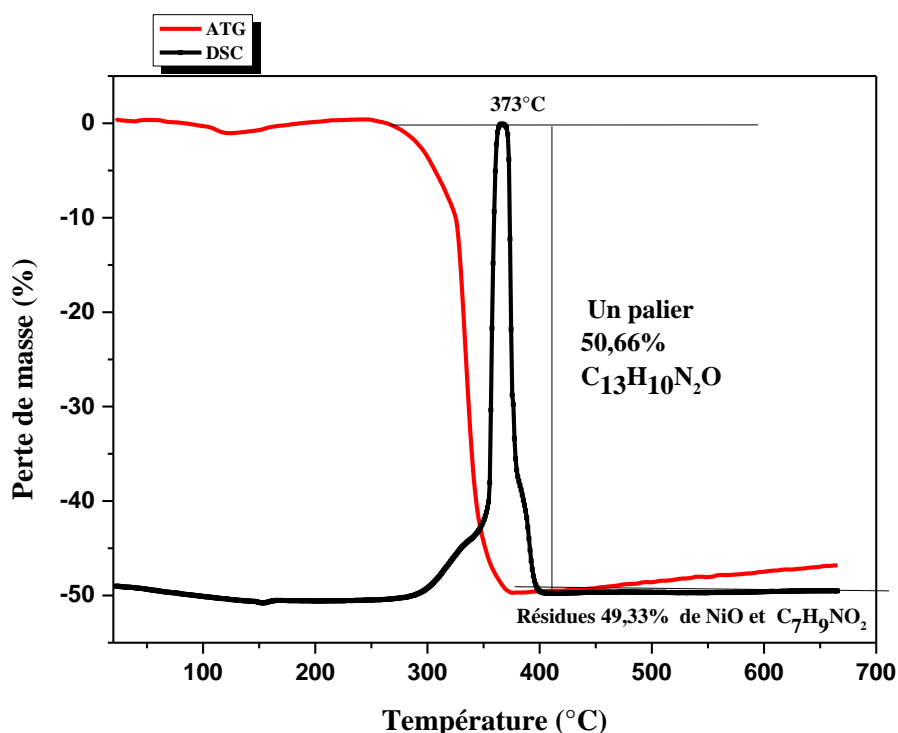


Figure 58. Thermogrammes ATG et DSC du complexe $[\text{NiL}_3]$

3.3.7.2. Analyse thermogravimétrique des complexes du ligand H_2L_4

Les thermogrammes des complexes $[\text{CuL}_4]$, $[\text{CoL}_4]$ et $[\text{NiL}_4]$ sont représentés aux figures 59 ; 60 et 61.

Le thermogramme du complexe $[\text{CuL}_4]$ (figure 59) présente un palier de décomposition entre $124\text{-}425^\circ\text{C}$, correspondant à une perte de masse de 77,83% (calc. 77,56%). Cette décomposition correspondrait à la perte de la partie organique ($\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_4$) dans le complexe. Au-delà de 425°C , nous avons les résidus correspondants à une perte de masse de 22,17% (calc. 22,27%) reflèterait à la formation de cuivre (II) oxyde de CuO [207,210,225]. En accord avec l'analyse micro élémentaire

de ce complexe, le résultat obtenu ici met en évidence la seule présence l'ion Cu^{2+} et le ligand lui-même dans le complexe.

La courbe DSC présente un pic exothermique à 307°C qui serait attribuable à la décomposition du complexe. Cet autre résultat confirme le fait que les composées fondent à des températures supérieures à 300°C , limite du thermomètre utilisé pour le point de fusion [207,210,225].

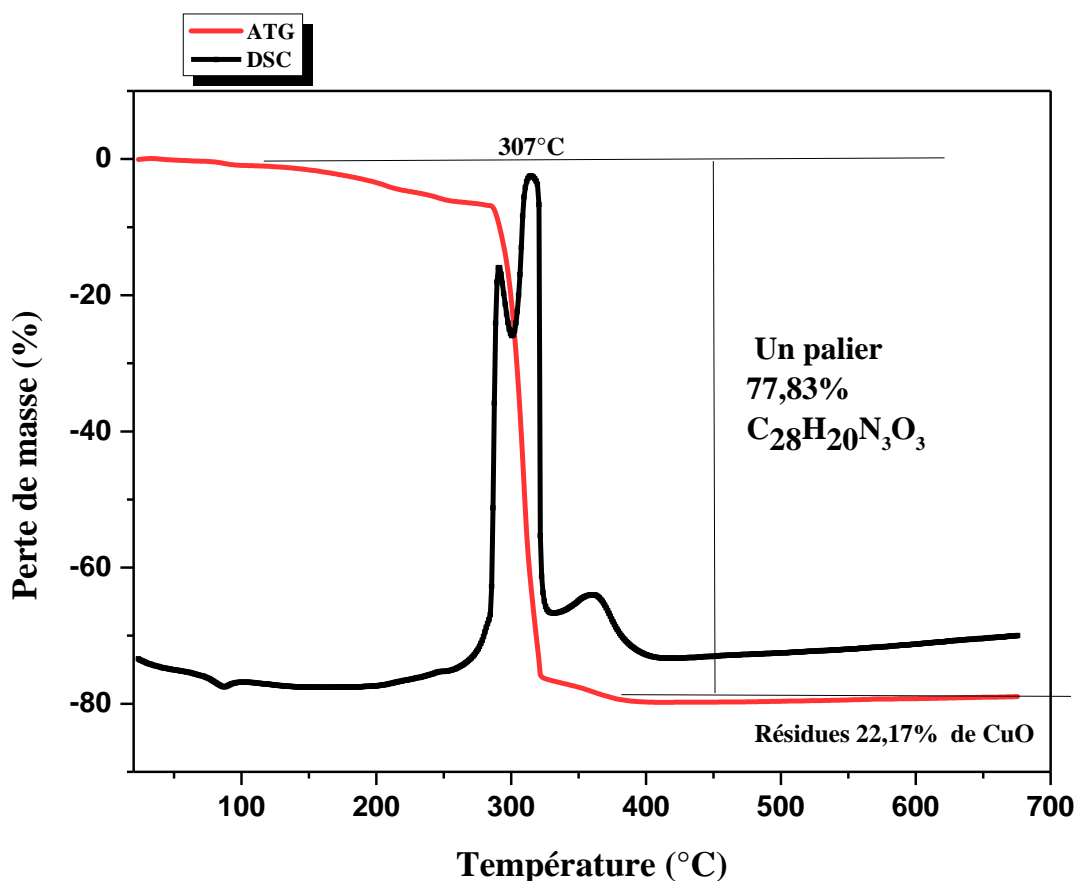


Figure 59. Thermogrammes ATG et DSC du complexe $[\text{CuL}_4]$

Le thermogramme du complexe $[\text{CoL}_4]$ (figure 60) présente un palier de décomposition entre $175\text{-}353^\circ\text{C}$ correspondant à une perte de masse de $61,16\%$ (calc. $61,59\%$) et qui reflèterait la disparition d'une portion de la partie organique ($\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$). Au-delà de 353°C , nous avons les résidus associés à un mélange de gaz $38,84\%$ (calc. $37,34\%$) qui correspondrait au cobalt(II) oxyde de CoO . Ces pertes de masse nous laissent supposer l'absence de toutes molécules d'eau (d'hydratation ou de coordination) dans la structure de ce complexe [207,210,225]. Un tel résultat a déjà été

établi par analyse micro élémentaire de ce même complexe, excluant la présence de toute entité autre que l'ion métallique ou le ligand lui-même dans le complexe.

La courbe DSC présente un pic exothermique à 353°C et serait attribuable à la fusion des résidus de la décomposition du complexe. Cet autre résultat confirme le fait que les composées fondent à des températures supérieures à 300°C, limite du thermomètre utilisé pour le point de fusion [207,210,225].

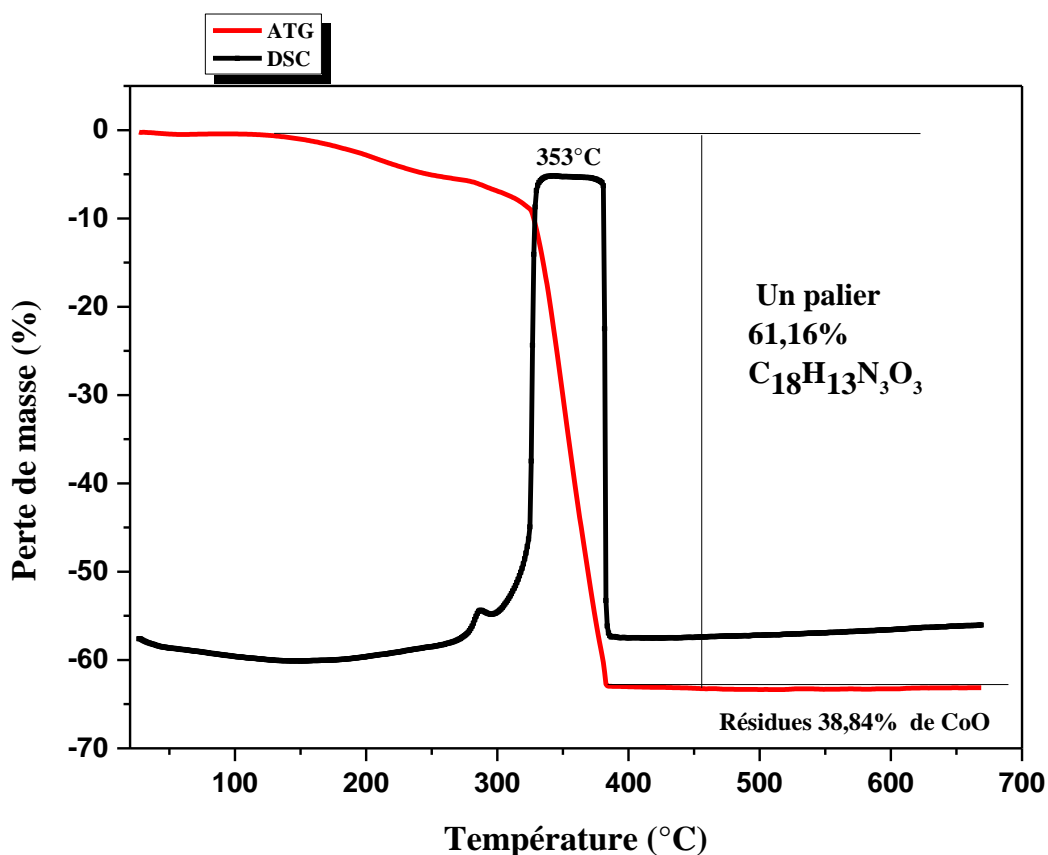


Figure 60. Thermogrammes ATG et DSC du complexe [CoL₄]

Le thermogramme du complexe [NiL₄NO₃], (figure61) présente un palier de décomposition entre 310-515°C, correspondant à une perte de masse de 73,14% (calc. 73,90%) et reflèterait la perte d'une portion de la partie organique (C₂₈H₁₉N₃O₂) dans le complexe. Au-delà de 515°C, nous avons les résidus de 26,86% (calc. 26,27%) qui correspondrait au nickel(II) oxyde de NiO [207,210,225]. Au vu de ce qui précède, on peut supposer l'absence de toutes molécules d'eau (d'hydratation ou de coordination) dans la structure du complexe. Un tel résultat a déjà été établi par analyse élémentaire

de ce même complexe, stipulant la présence de l'ion Ni^{2+} et du ligand lui-même dans le complexe [207,210,225].

La courbe DSC présente un pic exothermique à 515 °C et attribuable à la fusion du complexe. Cet autre résultat confirme le fait que les composées fondent à des températures supérieures à 300 °C, limite du thermomètre utilisé pour le point de fusion [207,210,225].

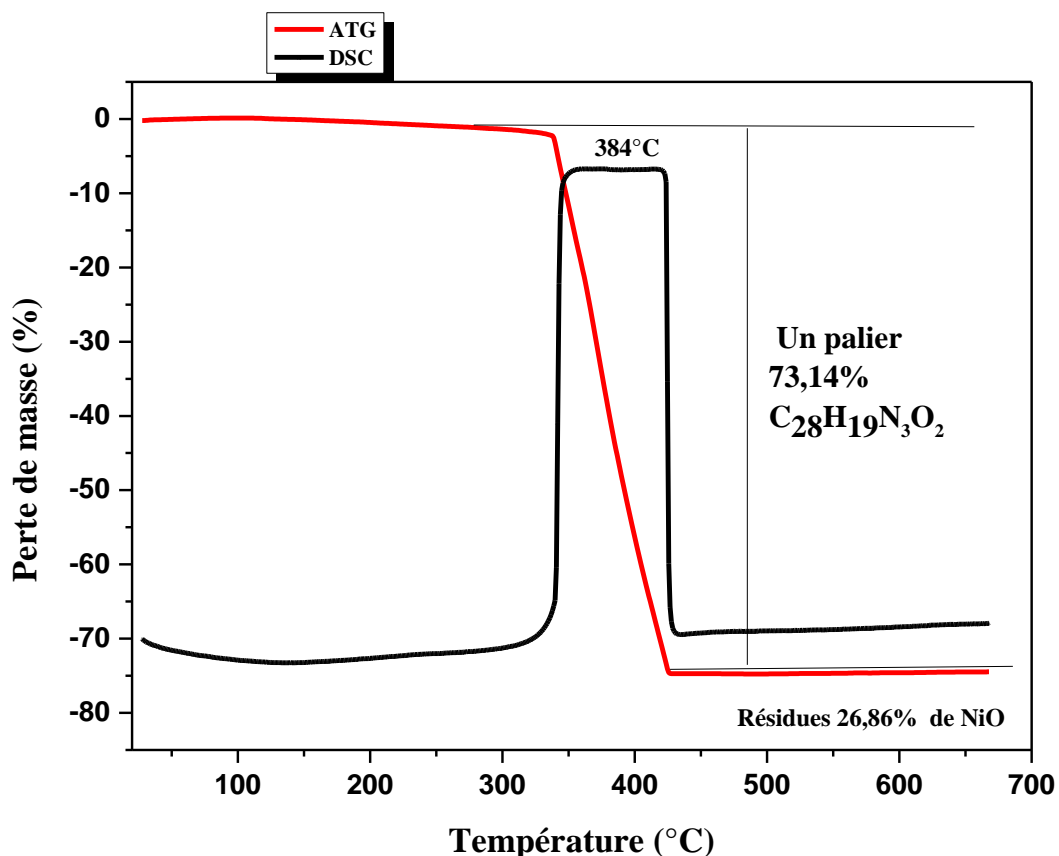


Figure 61. Thermogrammes ATG et DSC du complexe $[\text{NiL}_4]$

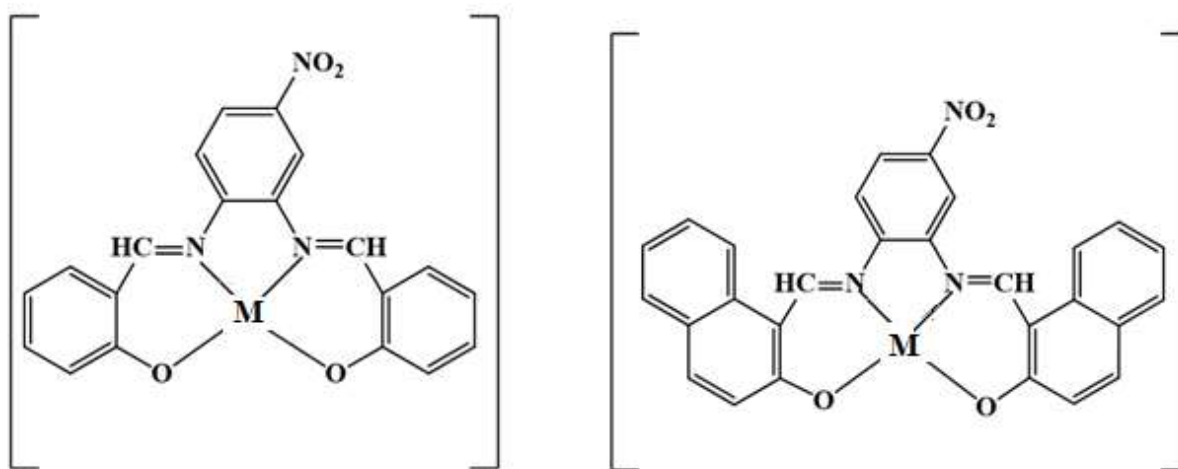
Les pertes de masse correspondant aux différents paliers reflétant la décomposition de nos complexes, ainsi que les gammes de températures correspondantes sont en outre résumées dans le tableau XIX.

Tableau XIX: Données de l'analyse thermogravimétrique des complexes des bases de Schiff tétradentées H₂L₃ et H₂L₄

Composés	Formules	Étape	Température ATG (°C)	Température DSC (°C)	Perte de masses (%)		Fragments perdus	Résidus
					Exp	Calc		
CuL ₃	C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O ₄ Cu	1	280	298 (Exothermique)	64,81	65,24	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂	-
		2	330	385 (Exothermique)	9,49	9,46	NO ₂ (gaz)	-
		Résidu	>460		25,70	25,84	-	CuO
CoL ₃	C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O ₄ Co	Une seule étape	273	360 (Exothermique)	53,28	53,61	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂	-
		Résidu	>480		46,72	46,63	-	CoO ; C ₇ H ₆ NO
NiL ₃	C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O ₄ Ni	Une seule étape	373	373 (Exothermique)	50,67	50,27	C ₁₃ H ₁₂ N ₃ O	-
		Résidu	>440		49,33	50,41	-	NiO; C ₇ H ₉ NO ₂
CuL ₄	C ₂₈ H ₁₇ N ₃ O ₄ Cu	Une seule étape	124-430	307 (Exothermique)	77,83	77,89	C ₂₈ H ₁₉ N ₃ O ₄	-
		Résidu	>450		22,17	22,27	-	CuO
CoL ₄	C ₂₈ H ₁₇ N ₃ O ₄ Co	Une seule étape	180-430	365 (Exothermique)	61,16	60,62	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O	-
		Résidu	>450		38,84	37,34	-	CoO
NiL ₄	C ₂₈ H ₁₇ N ₃ O ₄ Ni	Une seule étape	310-510	384 (Exothermique)	73,14	73,90	C ₂₈ H ₂₀ N ₃ O ₂	-
		Résidu	>520		26,86	26,57	-	NiO

3.3.8. Proposition de structure des complexes des bases de Schiff tétradentées H₂L₃ et H₂L₄

La spectroscopie infrarouge a montré que les bases de Schiff H₂L₃ et H₂L₄ sont tétradentées et se coordinent aux métaux à travers les atomes d'azote des groupes azométhines (-HC=N-) et d'oxygènes des groupes phénoliques et naphtholique déprotonés. La spectroscopie UV-visible quant à elle indique un environnement pyramidal à base carré autour des ions Cu²⁺ et Ni²⁺ mais un environnement plan carré autour des ions Co²⁺. Les faibles valeurs de conductances molaires des complexes ont mis en évidence la nature moléculaire des complexes tandis que l'analyse thermogravimétrique a montré des traces d'eau d'hydratation pour les complexes de cobalt(II) avec la base de Schiff H₂L₃. La figure 62 présente les structures proposées pour les complexes de cobalt(II), nickel(II) et cuivre(II) avec les bases de Schiff tétradentées H₂L₃ et H₂L₄.



M= Co(II) ; Ni(II) et Cu(II)

Figure 62. Proposition des structures schématiques des complexes avec les bases de Schiff H₂L₃ et H₂L₄

3.4. Voltammétrie cyclique des ligands et des complexes

L'étude électrochimique des composés a été menée par voltammétrie cyclique à variation linéaire de tension. Cette méthode permet notamment d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes rédox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées aux transferts d'électrons.

3.4.1. Voltammétrie cyclique des bases de Schiff tridentées H_2L_1 et H_2L_2

L'étude des comportements voltamétriques cycliques des ligands et des complexes a été menée dans une solution de DMF à 10^{-3} M du composé, contenant 5×10^{-2} M d'acide sulfurique, sous atmosphère d'azote et à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

3.4.1.1. Voltammétrie cyclique de la base de Schiff tridentées H_2L_1

La figure 63 présente le voltammogramme du ligand H_2L_1 . On remarque qu'au cours du balayage aller, nous observons trois vagues anodiques respectivement à $E_{pa1} = 587$ mV, $E_{pa2} = 897$ mV et $E_{pa3} = 1105$ mV.

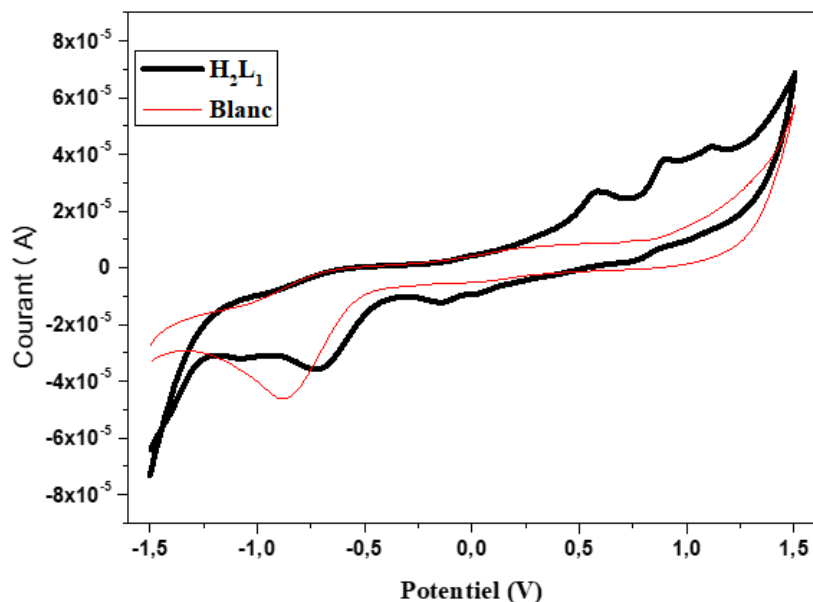
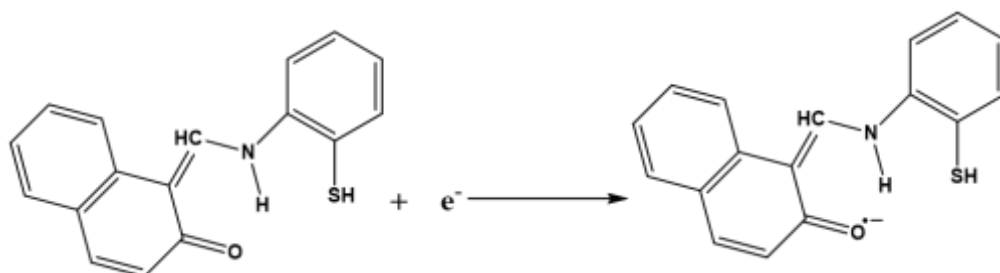
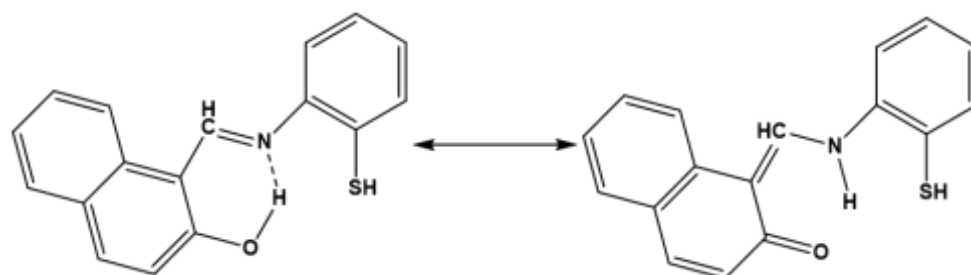


Figure 63. Voltammogramme cyclique de la base de Schiff H_2L_1

La première vague irréversible à $E_{pa1} = 587\text{mV}$, est attribuée à l'oxydation du groupement naphthone (Équation 14) [180]généralisé par l'équilibre tautomérique céto-énamine comme l'indique l'équation 15.



Équation 14 : Oxydation du groupe naphthone dans le ligand H_2L_1



Équation 15 : Équilibre tautomérique dans le ligand H_2L_1

Les deux autres vagues réversible à $E_{pa2} = 897\text{ mV}$ et $E_{pa3} = 1105\text{ mV}$, sont attribuées à l'oxydation des groupes thiophénoxyde et naphthoxyde [116,181].

Au cours du balayage retour, trois pics sont observés respectivement à $E_{pc1} = 748\text{ mV}$, $E_{pc2} = -141\text{ mV}$ et $E_{pc3} = -1075\text{ mV}$.

Les deux premiers pics à $E_{pc1} = 748\text{ mV}$, $E_{pc2} = -141\text{ mV}$, correspondent à la réduction de la forme oxydée des groupes thiophénoxyde et naphthoxyde respectivement [209]. Le troisième pic quant à lui, est dû à la réduction du groupement azométhine ($HC=N$) [209].

3.4.1.2. Voltammétrie cyclique de la base de Schiff tridentées H_2L_2

La figure 64 présente le voltammogramme du ligand H_2L_2 . On remarque qu'au cours du balayage aller, nous observons trois vagues anodiques respectivement à $E_{pa1} = 521\text{ mV}$, $E_{pa2} = 935\text{ mV}$ et $E_{pa3} = 1110\text{ mV}$.

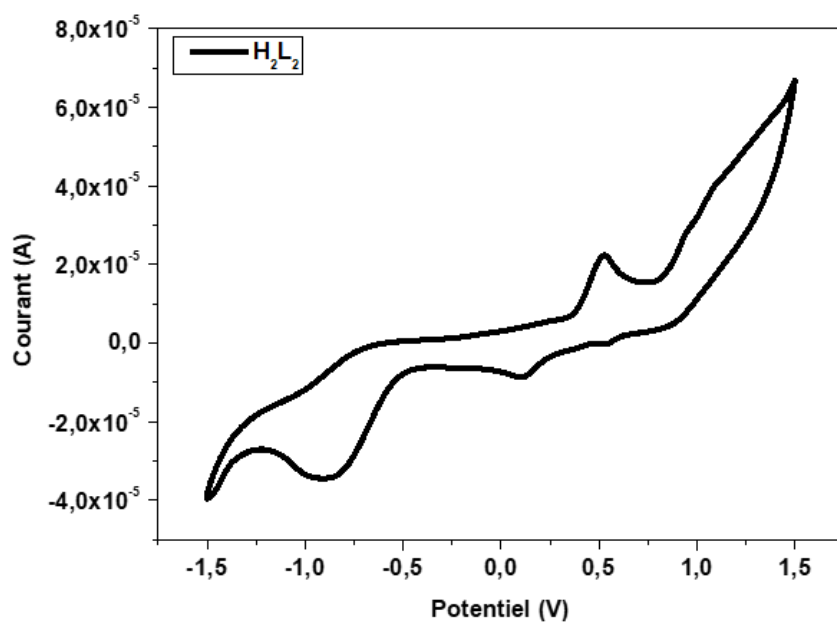
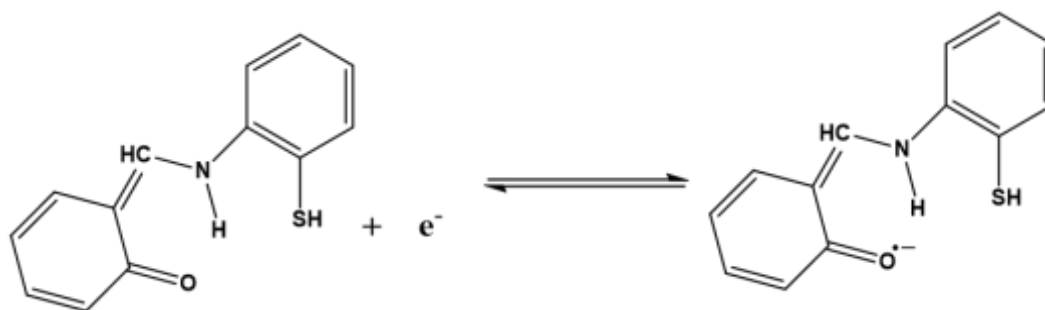
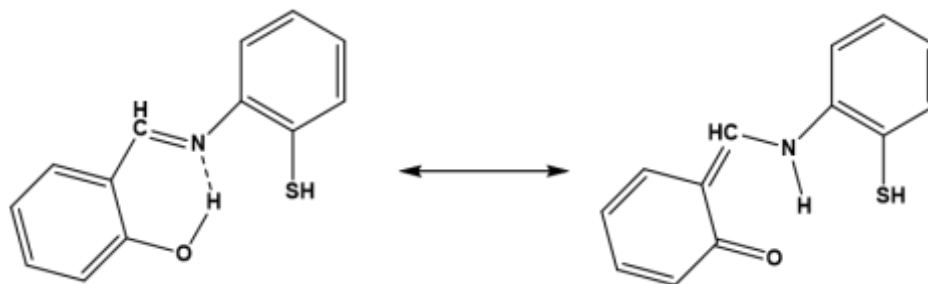


Figure 64. Voltammogramme cyclique de la base de Schiff H_2L_2

La première vague réversible à $E_{pa1} = 521$ mV, est attribuée à l'oxydation du groupement phénone (Équation 16) [209] généré par l'équilibre tautomérique céto-énamine comme l'indique l'équation 17.



Équation 16 : Oxydation du groupe phénone dans le ligand H_2L_2



Équation 17 : Équilibre tautomérique dans le ligand H_2L_2

Les deux autres vagues réversible à $E_{pa2} = 935$ mV et $E_{pa3} = 1085$ mV, sont attribuées à l'oxydation des groupes thiophénoxy (Ar-SH) et phénoxy (Ar-OH) [209].

Au cours du balayage retour, deux pics sont observés respectivement à $E_{pc1} = 108$ mV, $E_{pc2} = -926$ mV.

Le premier pic à $E_{pc1} = 108$ mV, correspondent à la réduction de la forme oxydée du groupe phénone tant dis que le deuxième pic à $E_{pc2} = -910$ mV est dû à la réduction du groupement azomethine (HC=N) [209].

3.4.2 Voltammétrie cyclique des complexes des ligands tridentés

L'étude des comportements voltamétriques cycliques des complexes a également été menée dans une solution de DMF à 10^{-3} M du composé, contenant 5×10^{-2} M d'acide sulfurique, sous atmosphère d'azote et à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Au cours de cette étude, les voltammogrammes des complexes sont superposées à ceux des ligands correspondants afin de mieux apprécier les éventuels déplacements des pics existant et l'apparition des nouveaux pics mettant en évidence l'oxydation ou la réduction du métal dans les complexes.

3.4.2.1. Voltammétrie cyclique des complexes de la base de Schiff H_2L_1

Les figures 65, 66 et 67 représentent les voltammogrammes des complexes de Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec la base de Schiff H_2L_1 . Chacun de ces voltammogrammes présente une nouveau pic d'oxydation anodique, initialement absent dans le voltammogramme du ligand et situé à $E_{pa} = 82$ mV ; $E_{pa} = 482$ mV ; $E_{pa} = 770$ mV pour les complexes $[CuL_1]_2$, $[CoL_1]_2$, $[NiL_1]_2$ respectivement. Ces vagues sont dues à l'oxydation de l'espèce Cu(I) à Cu(II) [209], l'oxydation de l'espèce Co(II) à Co(III) [178,209], et l'oxydation de l'espèce Ni(II) à Ni(III) [180]. Les pics cathodiques correspondants à la réduction des formes oxydées, sont observés au cours du balayage retour et situé à $E_{pc} = -346$ mV, $E_{pc} = -105$ mV et $E_{pc} = 527$ mV respectivement. Ces vagues sont dues à la réduction de l'espèce Cu(II) à Cu(I), la réduction de l'espèce Co(III) à Co(II) et la réduction de l'espèce Ni(III) à Ni(II) [180,209,211].

Lorsqu'on compare les voltammogrammes de la base de Schiff H_2L_1 à celui de ses complexes, on observe une augmentation du courant et du potentiel des pics de réduction

du groupe azométhine et d'oxydation des groupes thiophénoxy et naphthoxy[209]. Cela confirme que le ligand s'est coordonné au métal *via* les atomes d'oxygène, de soufre et d'azote. Le déplacement de ces pics vers des potentiels plus grands, pourrait être lié à la stabilité des liaisons de coordination [180,209,211].

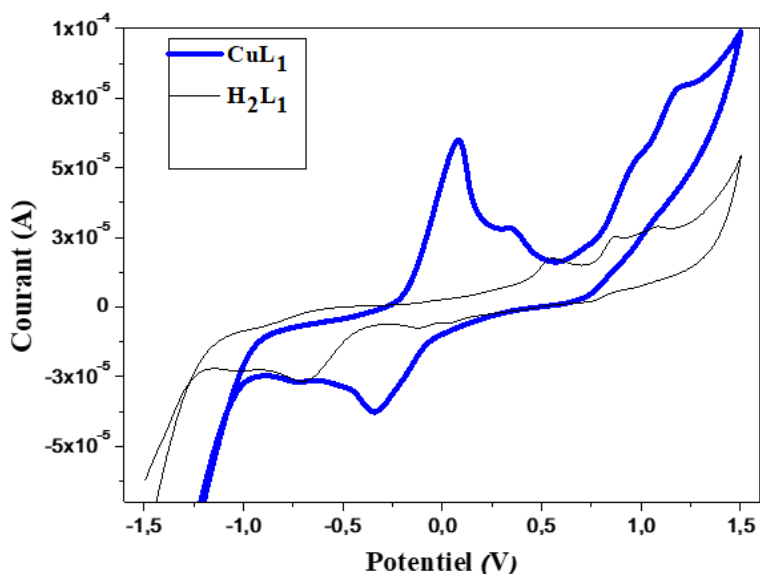


Figure 65. Voltammogrammes cycliques du complexe $[\text{CuL}_1]_2$ et de la base de Schiff H_2L_1

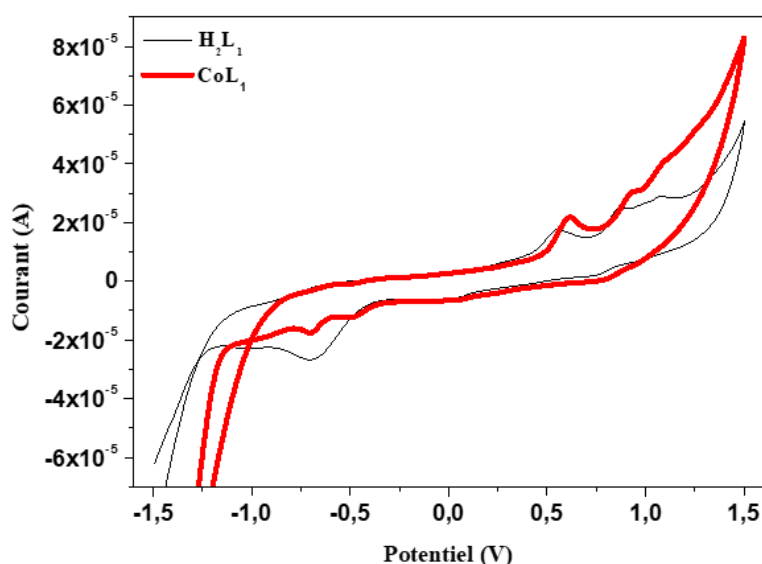


Figure 66. Voltammogrammes cycliques du complexe $[\text{CoL}_1]_2$ et de la base de Schiff H_2L_1

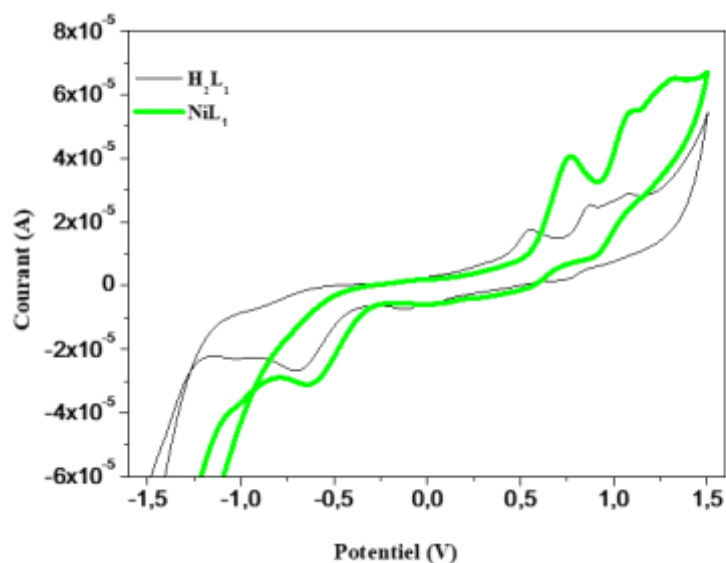


Figure 67. Voltammogrammes cycliques du complexe $[\text{NiL}_1]_2$ et de la base de Schiff H_2L_1

3.4.2.2. Voltammétrie cyclique des complexes de la base de Schiff H_2L_2

Les figures 68, 69 et 70 représentent les voltammogrammes des complexes de Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec la base de Schiff H_2L_2 . Chacun de ces voltammogrammes présente un nouveau pic d'oxydation anodique, initialement absent dans le voltammogramme du ligand et situé à $E_{pa} = 176 \text{ mV}$; $E_{pa} = 452 \text{ mV}$; $E_{pa} = -65 \text{ mV}$ pour les complexes $[\text{CuL}_2]_2$, $[\text{CoL}_2]_2$, $[\text{NiL}_2]_2$ respectivement. Ces vagues sont dues à l'oxydation de l'espèce Cu(I) à Cu(II) [209], l'oxydation de l'espèce Co(II) à Co(III) [178,209], et l'oxydation de l'espèce Ni(II) à Ni(III) [180]. Les pics cathodiques correspondants à la réduction des formes oxydées, sont observés au cours du balayage retour et situés à $E_{pc} = -437 \text{ mV}$, $E_{pc} = 45 \text{ mV}$ et $E_{pc} = -321 \text{ mV}$ respectivement. Ces vagues sont dues à la réduction de l'espèce Cu(II) à Cu(I), la réduction de l'espèce Co(III) à Co(II) et la réduction de l'espèce Ni(III) à Ni(II) [180,209,211].

Lorsqu'on compare les voltammogrammes de la base de Schiff H_2L_2 à celui de ses complexes, on observe une augmentation du courant et du potentiel des pics de réduction du groupe azométhine et d'oxydation des groupes thiophénoxy et naphthoxy[209]. Cela confirme que le ligand s'est coordonné au métal *via* les atomes d'oxygène, de soufre et d'azote. Le déplacement de ces pics vers des potentiels plus grands, pourrait être lié à la stabilité des liaisons de coordination[180,209,211]. Le tableau XX regroupe

l'ensemble des données voltammétriques cycliques de la base de Schiff H_2L_2 et de ses complexes. Il est important de noter l'absence du pic de réduction du groupe azométhine dans le voltammogramme du complexe $[NiL_2]_2$.

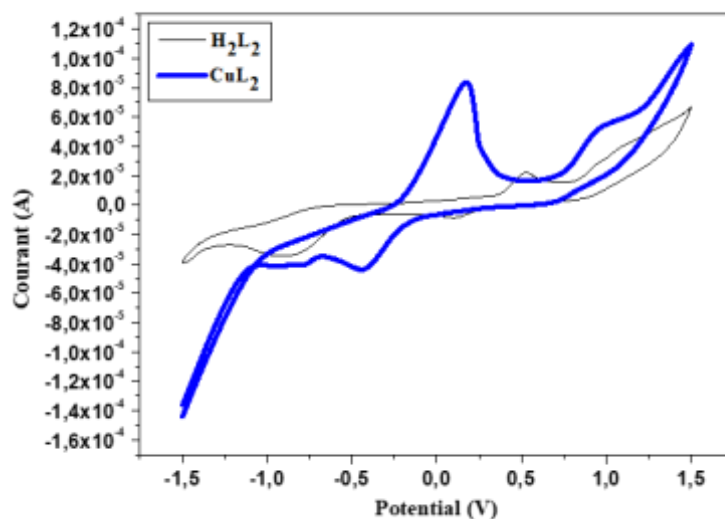


Figure 68. Voltammogrammes cycliques du complexe $[CuL_2]_2$ et de la base de Schiff H_2L_2

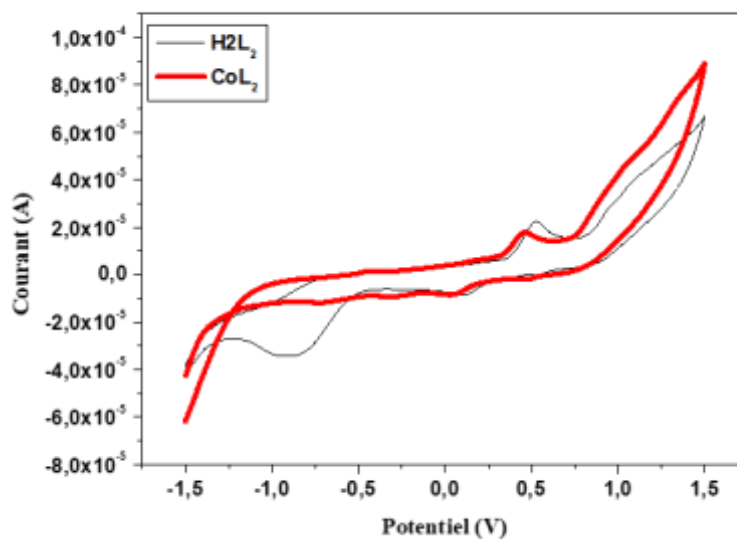


Figure 69. Voltammogrammes cycliques du complexe $[CoL_2]_2$ et de la base de Schiff H_2L_2

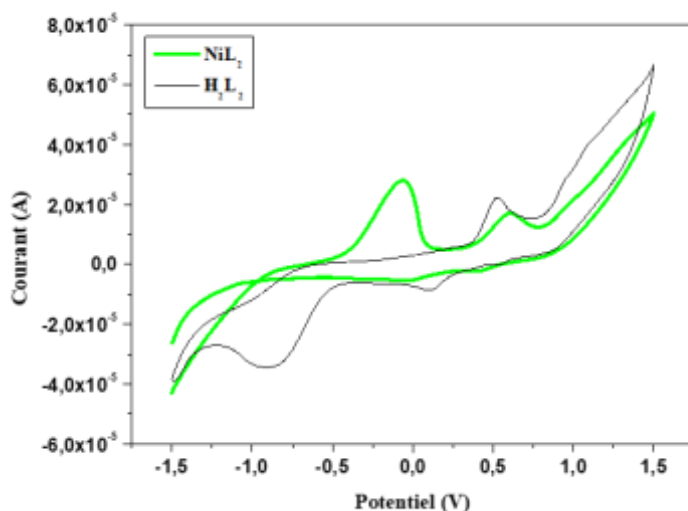


Figure 70. Voltammogrammes cycliques du complexe $[\text{NiL}_2]_2$ et de la base de Schiff H_2L_2

3.4.3. Effet du ligand sur le comportement voltammétrique cyclique des complexes

Le tableau XX regroupe l'ensemble des données voltammétriques cycliques des bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 ainsi que leurs complexes correspondant.

La connaissance du processus redox des ligands seuls est très importante pour une élucidation claire des processus de transfert d'électron dans les complexes correspondant. Dans les voltammogrammes cycliques des complexes étudiés, plusieurs pics caractéristiques sont observés, résultats des différents processus redox qui ont lieu. De ce tableau, il en ressort que les systèmes redox étudiés sont Cu(II)/Cu(I) , Co(III)/Co(II) et Ni(III)/Ni(II) pour tous les complexes étudiés quel qu'en soit le ligand tridenté dont ils dérivent [180,209,211]. On note également des faibles potentiels des pics anodiques (E_{pa}) pour les complexes du ligand H_2L_2 comparé à ceux des complexes du ligand H_2L_1 . Cela pourrait être dû à l'encombrement stérique provoqué par le ligand H_2L_1 dans lequel se trouve des cycles naphtyles. En effet le groupe naphtyle possède une densité électronique plus prononcée que le groupe phényle et stabilise un faible degré d'oxydation de l'ion métallique à cause de l'effet mésomère, cela diminue la densité électronique de l'ion métallique et augmente le potentiel du pic de réduction cathodique (E_{pc}) [180,209,211].

Tableau XX : Données voltammétriques cycliques des bases de Schiff tridentées H₂L₁ et H₂L₂ ainsi que leurs complexes correspondants

Composés	Oxydation groupe naphtone Epa ₁ (mV)	Oxydation groupe Ar-SH Epa ₂ (mV)	Oxydation groupe naphtoxyle Epa ₃ (mV)	Oxydation du système métallique Epa ₄ (mV)	Réduction groupe Ar-SH Epc ₁ (mV)	Réduction groupe naphtoxyle Epc ₂ (mV)	Réduction groupe azomethine Epc ₃ (mV)	Réduction du système métallique Epc ₄ (mV)	Système redox étudié E _{1/2} (M ⁿ⁺ /M)
H ₂ L ₁	587	897	1105	-	748	-141	-1075	-	-
[CuL ₁] ₂	352 mV	943	1174	82 Cu(I) à Cu(II)	-	-	-725	-346 Cu(II) à Cu(I)	-132 Cu(II)/Cu(I)
[CoL ₁] ₂	614	929	1118	482 Co(II) à Co(III)	-	-	-709	-105 Co(III) à Co(II)	188,5 Co(III)/Co(II)
[NiL ₁] ₂	-	1092	1321	770 Ni(II) à Ni(III)	-	-	-437	527 Ni(III) à Ni(II)	166,5 Ni(III)/Ni(II)
H ₂ L ₂	521	935	1085	/	108	-	-926	-	-
[CuL ₂] ₂	-	-	1104	176 Cu(I) à Cu(II)	-	-	-800	-437 Cu(II) à Cu(I)	-130,5 Cu(II)/Cu(I)
[CoL ₂] ₂	-	-	1095	452 Co(II) à Co(III)	-	-	-716	45 Co(III) à Co(II)	248,5 Co(III)/Co(II)
[NiL ₂] ₂	605	-	-	-65 Ni(II) à Ni(III)	-51	-	-	-321 Ni(III) à Ni(II)	-193 Ni(III)/Ni(II)

(-) : signifie aucun pic observé.

3.4.4 Voltammétrie cyclique des bases de Schiff tétradentées H₂L₃ et H₂L₄

L'étude des comportements voltammétriques cycliques des ligands et des complexes a été menée dans une solution de DMF à 10⁻³ M du composé, contenant 5x10⁻² M d'acide sulfurique, sous atmosphère d'azote et à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

3.4.4.1. Voltammétrie cyclique de la base de Schiff tétradentée H₂L₃

La figure 71 présente le voltammogramme du ligand H₂L₃ qui, présente deux vagues anodiques respectivement à Epa₁ = 346 mV et Epa₂ = 759 mV.

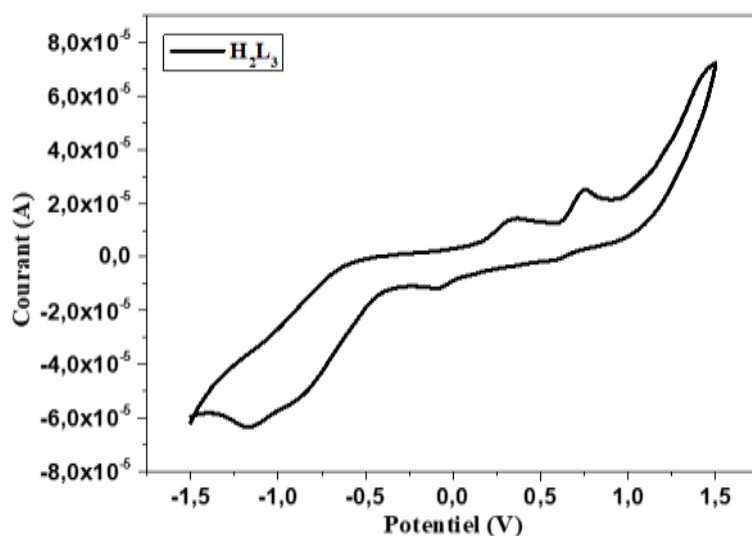
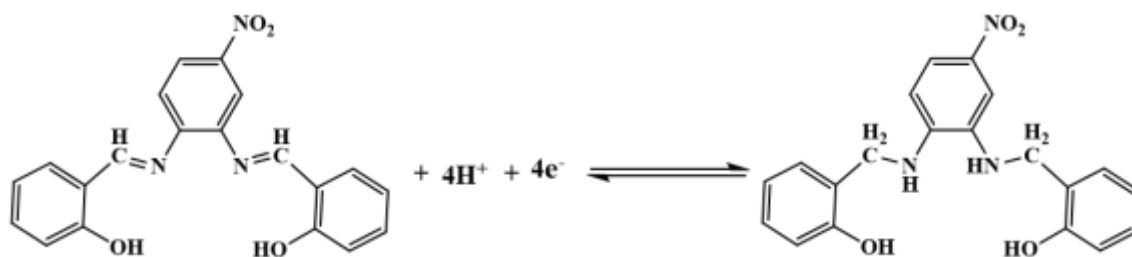


Figure 71. Voltammogramme cyclique de la bases de Schiff H₂L₃

La première vague réversible à Epa₁ = 346 mV, est attribuée à l'oxydation du groupe nitro (-NO₂) tandis que la deuxième vague anodique à Epa₂ = 759 mV est attribuable à présent l'oxydation de la forme réduite du groupement azométhine (Équation 18) dans le ligand [209,227].

Le balayage retour présente également deux vagues cathodique à Epc₁ = 86 mV et Epc₂ = -1177 mV, qui correspondent respectivement à la réduction de la forme oxydé du groupe nitro (-NO₂) et du groupe azométhine (C=N-) [209,227].



Équation 18. Processus de transfert d'électron dans la base de Schiff H_2L_3

3.4.4.2. Voltammétrie cyclique de la base de Schiff tétradentée H_2L_4

La figure 72 présente le voltammogramme du ligand H_2L_4 qui, présente trois vagues anodiques respectivement à $E_{pa1} = 459$ mV, $E_{pa2} = 784$ mV et $E_{pa3} = 1223$ mV.

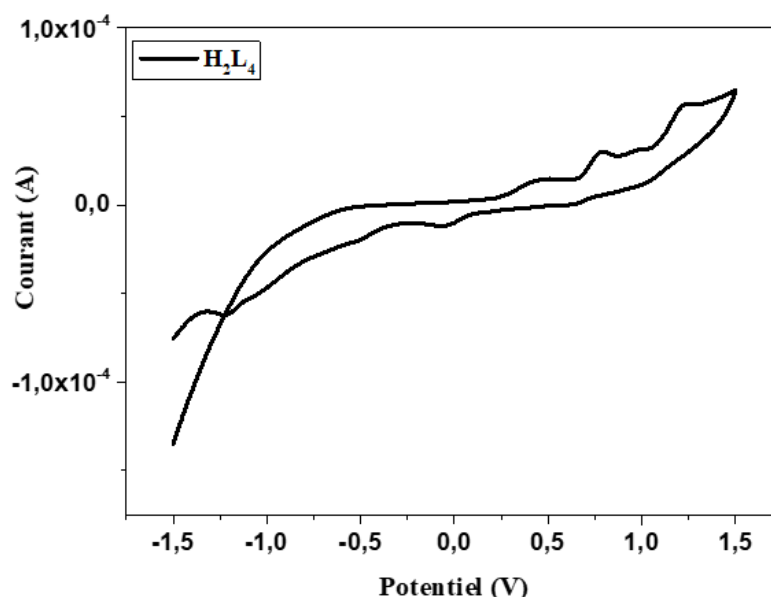
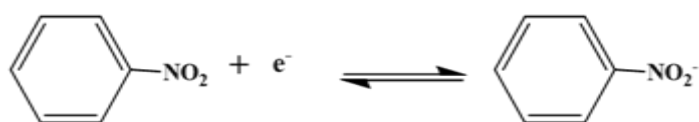


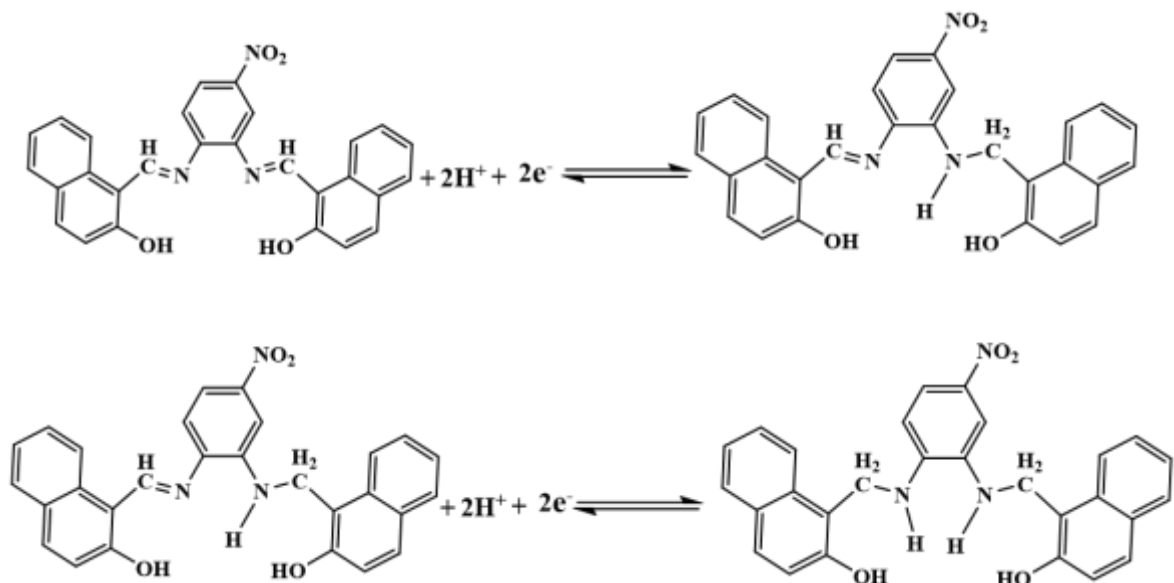
Figure 72. Voltammogramme cyclique de la bases de Schiff H_2L_4

La première vague à $E_{pa1} = 459$ mV et, est attribuée à l'oxydation du groupe nitro ($-NO_2$) (Équation 19) tandis que les deux autres vagues anodiques à $E_{pa2} = 784$ mV et $E_{pa3} = 1223$ mV sont attribuables aux oxydations successives de la forme réduite du groupe azoméline (Équation 20) [209,227].

Le balayage retour présente également trois vagues cathodiques à $E_{pc1} = 647$ mV, $E_{pc2} = -49$ mV et $E_{pc3} = -512$ mV, correspondant respectivement à la réduction des formes oxydées du groupe nitro ($-NO_2$) et du groupe azoméline ($C=N-$) [209,227].



Équation 19. Processus de transfert d'électron du groupe nitro (-NO₂)



Équation 20. Processus successif de transfert de deux électrons dans la base de Schiff H₂L₄

3.4.5. Voltammétrie cyclique des complexes des bases de Schiff tétradentées

L'étude des comportements voltamétriques cycliques des complexes a également été menée dans une solution de DMF à 10⁻³ M du composé, contenant 5x10⁻² M d'acide sulfurique, sous atmosphère d'azote et à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Au cours de cette étude, les voltammogrammes des complexes sont superposés à ceux des ligands correspondants afin de mieux apprécier les éventuels déplacements des pics existant et l'apparition des nouveaux pics mettant en évidence l'oxydation ou la réduction du métal dans les complexes.

3.4.5.1. Voltammétrie cyclique des complexes de la base de Schiff H₂L₃

Les figures 73, 74 et 75 représentent les voltammogrammes des complexes de Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec la base de Schiff H₂L₃. Chacun de ces voltammogrammes présente un nouveau pic d'oxydation anodique, initialement absent dans le voltammogramme du ligand et situé respectivement à E_{pa} = 30 mV; E_{pa} = 114 mV; E_{pa} = 421 mV pour les complexes [CuL₃], [CoL₃], [NiL₃]. Ces vagues sont attribuables

à l'oxydation de l'espèce Cu(II) à Cu(III) [183,209,227], l'oxydation de l'espèce Co(II) à Co(III) [209,211] et l'oxydation de l'espèce Ni(II) à Ni(III) respectivement [180,209,211]. Les pics cathodiques correspondants à la réduction des formes oxydées, sont observés au cours du balayage retour à $E_{pc} = -483$ mV, $E_{pc} = -224$ mV et $E_{pc} = -281$ mV respectivement dues à la réduction de l'espèce Cu(III) à Cu(II), la réduction de l'espèce Co(III) à Co(II) et la réduction de l'espèce Ni(III) à Ni(II) [180,209,211].

Lorsqu'on compare les voltammogrammes de la base de Schiff H_2L_3 à ceux de ses complexes, on observe une augmentation des courants et des potentiels des pics de réduction du groupe azométhine, d'oxydation de la forme réduite du groupe azométhine et d'oxydation du groupe nitro ($-NO_2$) [209]. Cela confirme que le ligand s'est coordonné au métal *via* les atomes d'oxygène et d'azote. Le déplacement de ces pics vers des potentiels plus grands, pourrait être lié à la stabilité des liaisons de coordination [180,209,211]. Il est important de noter l'absence des pics de réduction du groupe nitro ($-NO_2$) dans les voltammogrammes des complexes, cela pourrait être due à la complexation et à la réduction de la forme oxydée du métal [209].

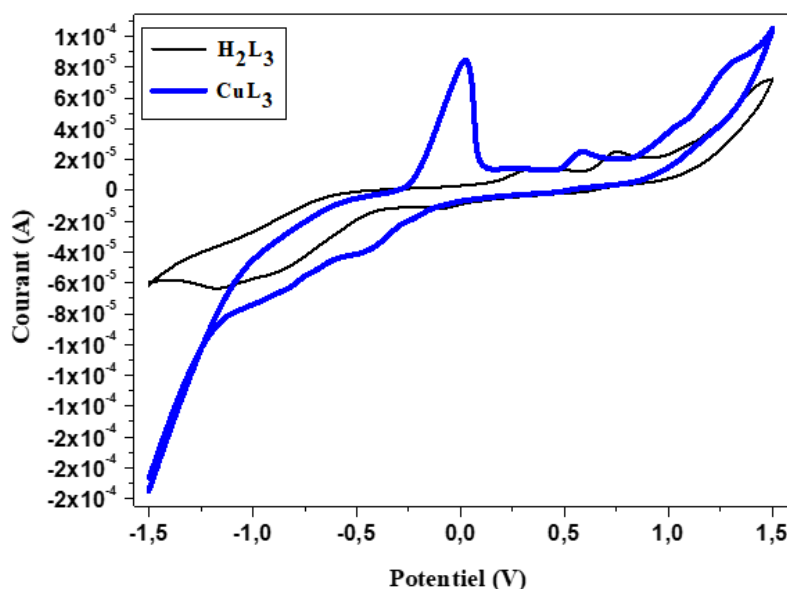


Figure 73. Voltammogrammes cycliques du complexe $[CuL_3]$ et de la base de Schiff H_2L_3

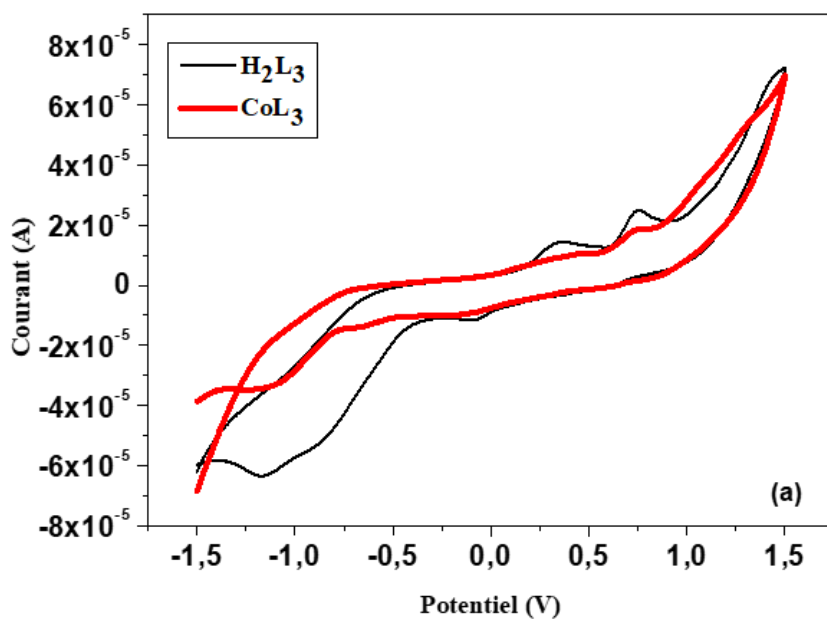


Figure 74. Voltammogrammes cycliques du complexe $[CoL_3]$ et de la base de Schiff H_2L_3

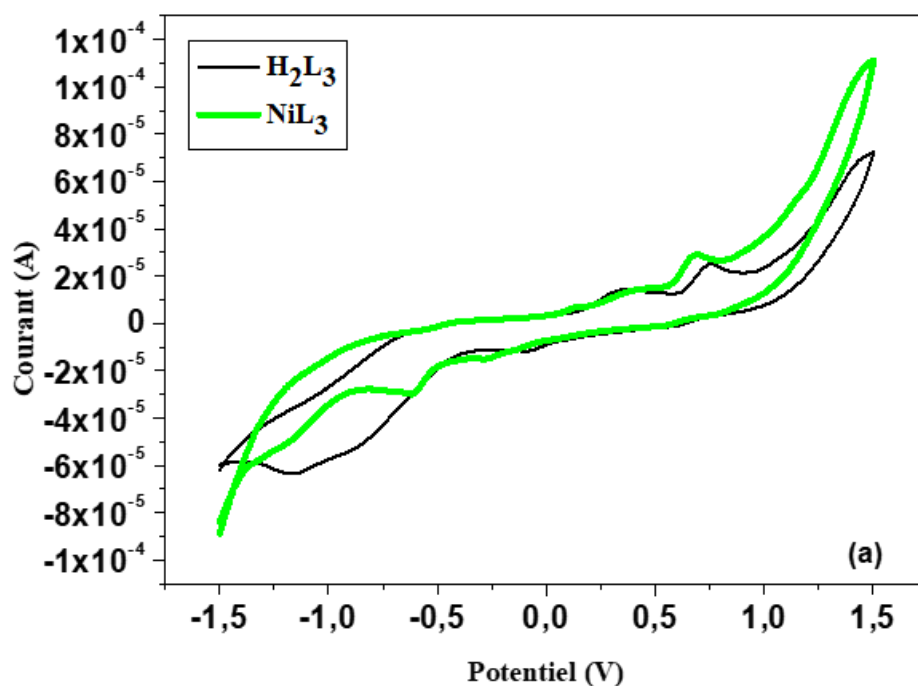


Figure 75. Voltammogrammes cycliques du complexe $[NiL_3]$ et de la base de Schiff H_2L_3

3.4.5.2. Voltammétrie cyclique des complexes de la base de Schiff H₂L₄

Les figures 76, 77 et 78 représentent les voltammogrammes des complexes de Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec la base de Schiff H₂L₄. Les voltammogrammes des complexes de Cu(II) et Ni(II) présentent un nouveau pic d'oxydation anodique, initialement absent dans le voltammogramme du ligand et situé respectivement à $E_{pa} = 83$ mV et $E_{pa} = 101$ mV pour les complexes [CuL₄] et [NiL₄]. Ces vagues sont attribuables respectivement, à l'oxydation de l'espèce Cu(II) à Cu(III) [183,209,227] et l'oxydation de l'espèce Ni(II) à Ni(III) [180,184]. Les pics cathodiques correspondants à la réduction des formes oxydées, sont observés au cours du balayage retour à $E_{pc} = -337$ mV et $E_{pc} = -136$ mV respectivement dues à la réduction de l'espèce Cu(III) à Cu(II), la réduction de l'espèce Ni(III) à Ni(II) [180,209,211]. Le voltammogramme du complexe de Co(II) présente deux nouveaux pics d'oxydation anodique, initialement absent dans le voltammogramme du ligand et situés respectivement à $E_{pa1} = -136$ mV; $E_{pa2} = 240$ mV. Ces vagues sont attribuables aux oxydations des espèces Co(I) à Co(II) et Co(II) à Co(III) respectivement [209,211]. Les pics cathodiques correspondants à la réduction des formes oxydées, sont observés au cours du balayage retour à $E_{pc1} = -224$ mV et $E_{pc2} = -626$ mV respectivement dues à la réduction des espèces Co(III) à Co(II) et Co(II) à Co(I) [184,209,227].

Lorsqu'on compare les voltammogrammes de la base de Schiff H₂L₄ à ceux de ses complexes, on observe une diminution des courants et des potentiels des pics de réduction du groupe azométhine, mais une augmentation des potentiels des pics d'oxydation de la forme réduite du groupe azométhine et du groupe nitro (-NO₂) [209]. Cela confirme que le ligand s'est coordonné au métal *via* les atomes d'oxygène et d'azote. Le déplacement de ces pics vers des potentiels plus grands, pourrait être lié à la stabilité des liaisons de coordination [180,209,211]. Il est important de noter l'absence des pics de réduction du groupe nitro (-NO₂) dans les voltammogrammes des complexes, cela pourrait être due à la complexation et à la réduction de la forme oxydée du métal [209].

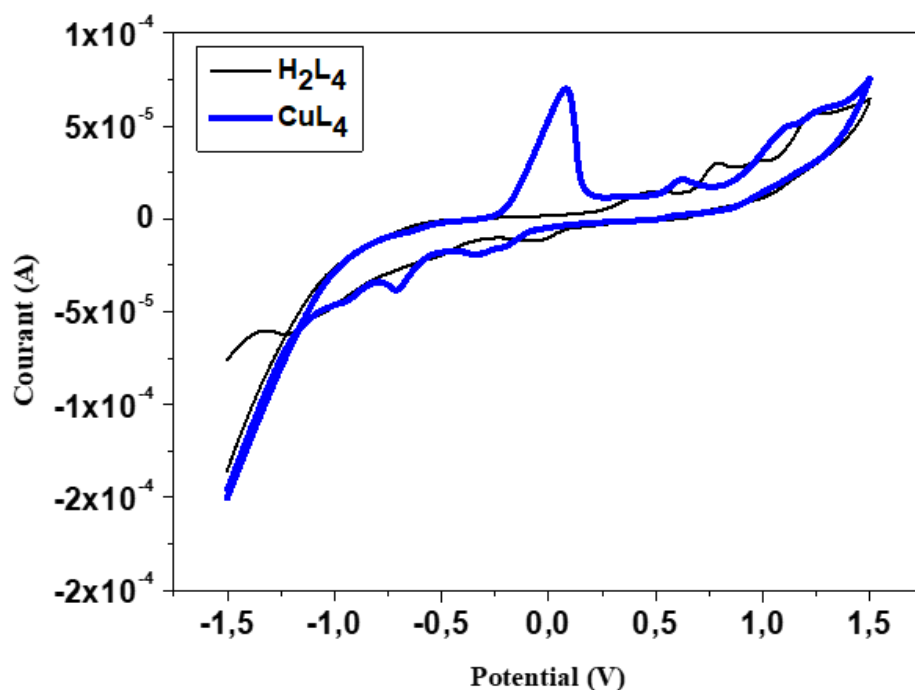


Figure 76. Voltammogrammes cycliques du complexe $[CuL_4]$ et de la base de Schiff H_2L_4

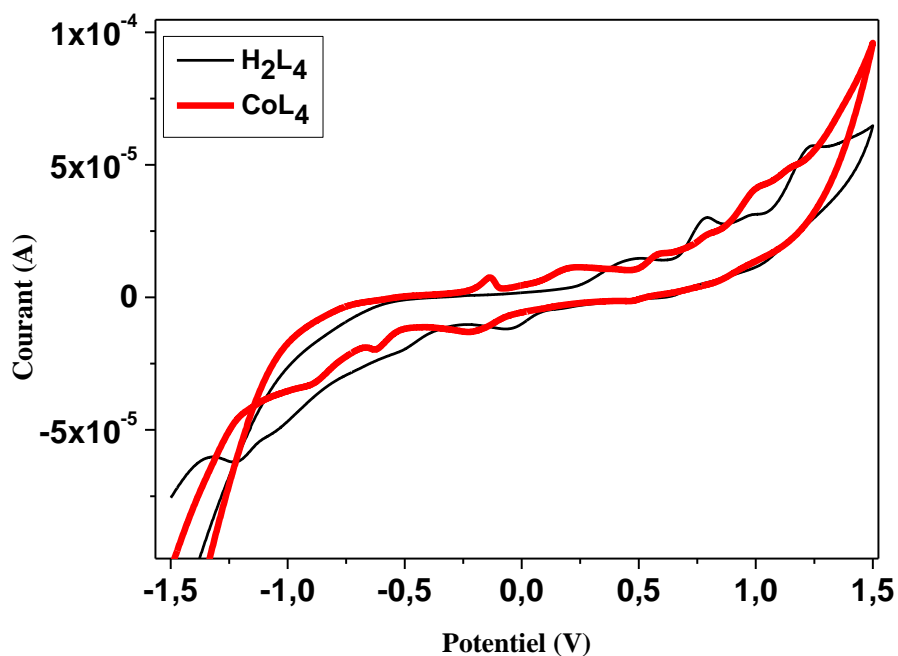


Figure 77. Voltammogrammes cycliques du complexe $[CoL_4]$ et de la base de Schiff H_2L_4

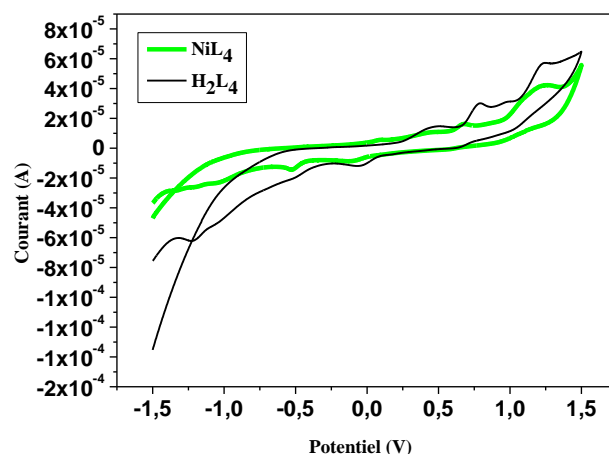


Figure 78. Voltammogrammes cycliques du complexe [NiL₄] et de la base de Schiff H₂L₄

3.4.6. Effet du ligand sur le comportement voltammétrique cyclique des complexes

Le tableau XX regroupe l'ensemble des données voltammétriques cycliques des bases de Schiff H₂L₃ et H₂L₄ ainsi que leurs complexes correspondant.

La connaissance du processus redox des ligands seuls est très importante pour une élucidation claire des processus de transfert d'électron dans les complexes correspondant. Dans les voltammogrammes cycliques des complexes étudiés, plusieurs pics caractéristiques sont observés, résultats des différents processus redox qui ont lieu. De ce tableau, il en ressort que les systèmes redox étudiés sont Cu(III)/Cu(II), Co(III)/Co(II) et Ni(III)/Ni(II) pour tous les complexes étudiés quel qu'en soit le ligand tridenté dont ils dérivent [180,209,211]. On note également des faibles potentiels des pics anodiques (E_{pa}) pour les complexes du ligand H₂L₃ comparé à ceux des complexes du ligand H₂L₄. Cela pourrait être dû à l'encombrement stérique provoqué par le ligand H₂L₄ dans lequel se trouve des cycles naphtyles. En effet le groupe naphtyle possède une densité électronique plus prononcée que le groupe phényle et stabilise un faible degré d'oxydation de l'ion métallique à cause de l'effet mésomère, cela diminue la densité électronique de l'ion métallique et augmente le potentiel du pic de réduction cathodique (E_{pc}) [180,209,211]. De plus le groupe naphtyle diminue la basicité de l'azote du groupe azométhine comparé au groupe phényle, cela entraîne une augmentation des potentiels des pics anodiques et cathodiques [184,209,227].

Tableau XXI : Données voltammétriques cycliques des bases de Schiff H₂L₃ et H₂L₄ ainsi que leurs complexes correspondant.

Composés	Oxydation du système métallique Epa ₁ (mV)	Oxydation groupe nitro (-NO ₂) Epa ₂ (mV)	Oxydation groupe (HC-NH) Epa ₃ (mV)	Réduction du système métallique Epc ₁ (mV)	Réduction forme oxydée (-NO ₂) Epc ₂ (mV)	Réduction groupe (HC=N-) Epc ₃ (mV)	Système étudié E _{1/2} (M ⁿ⁺ /M)
H ₂ L ₃	-	346	759	-	86	-1177	-
[CuL ₃]	30 Cu(II) à Cu(III)	583	1269	-483 Cu(II) à Cu(I)	-	-832	-226,5 Cu(III)/Cu(II)
[CoL ₃]	114 Co(II) à Co(III)	747	1070	-224 Co(III) à Co(II)	-	-1073	104,5 Co(III)/Co(II)
[NiL ₃]	145 Ni(II) à Ni(III)	678	1123	-281 Ni(III) à Ni(II)	-	-1183	-136 Ni(III)/Ni(II)
H ₂ L ₄	-	459	784 1223	-	647	-49 -512	-
[CuL ₄]	83 Cu(II) à Cu(III)	621	1085 1260	-337 Cu(III) à Cu(II)	-	-713	-127 Cu(III)/Cu(II)
[CoL ₄]	-136 Co(I) à Co(II)	589	1020 1158	-626 Co(II) à Co(I)	-	-898	-381 Co(II)/Co(I)
[NiL ₄]	240 Co(II) à Co(III)	409	665 1229	-224 Co(III) à Co(II)	-	-1032	08 Co(III)/Co(II)
	447 Ni(II) à Ni(III)			-149 Ni(III) à Ni(II)			-24 Ni(III)/Ni(II)

(-) : signifie aucun pic observé.

3.4.7. Étude cinétique des systèmes redox dans les complexes des bases de Schiff tridentées

3.4.7.1. Étude de la cinétique du système redox Cu(II)/Cu(I) dans $[\text{CuL}_1]_2$ et $[\text{CuL}_2]_2$

Dans les complexes $[\text{CuL}_1]_2$ et $[\text{CuL}_2]_2$ nous nous intéressons au couple redox Cu(II)/Cu(I) et les voltammogrammes à des vitesses différentes sont présentés par la figure 79. Nous nous sommes amenés à observer l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodique et cathodique en fonction des vitesses de balayage.

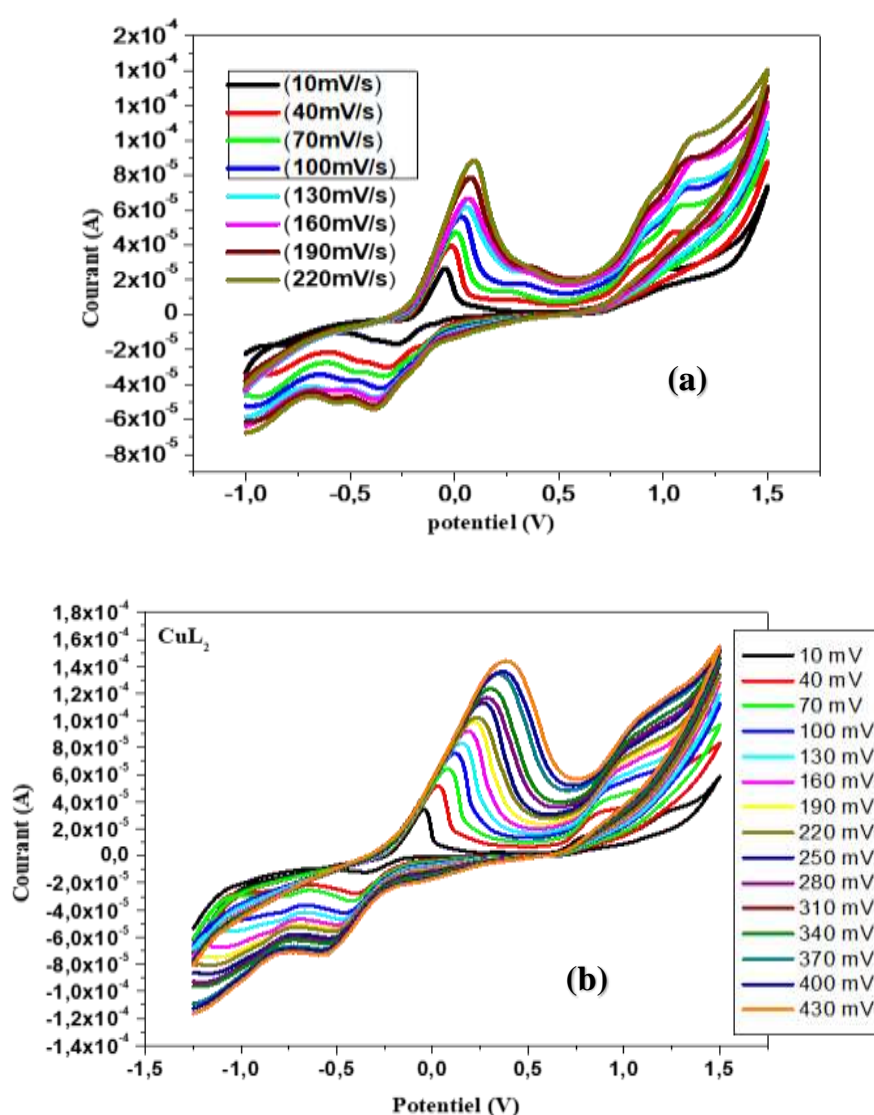


Figure 79. Évolution des courants de pics dans les complexes $[\text{CuL}_1]_2$ (a) et $[\text{CuL}_2]_2$ (b) en fonction de la vitesse de balayage pour le système Cu(II)/Cu(I)

Après avoir cerné le système redox du centre métallique Cu(II) à $E_{1/2} = -132$ mV dans $[\text{CuL}_1]_2$ et à $E_{1/2} = -130,5$ mV dans $[\text{CuL}_2]_2$ et donné par la figure 79, nous avons étudié l'évolution des potentiels en fonction des vitesses de balayage entre 10 et 220 mV, sous atmosphère d'azote. Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques des voltammogrammes correspondant à l'oxydation et la réduction du couple Cu(II)/Cu(I) sont regroupées dans le tableau XXII.

Tableau XXII. Les principales grandeurs contrôlées par le système redox Cu(II)/Cu(I) dans les complexes $[\text{CuL}_1]_2$ et $[\text{CuL}_2]_2$

	Vitesses (mV.s ⁻¹)	V ^{1/2}	LogV	I _{pa} . 10 ⁻⁵	I _{pc} .10 ⁻⁵	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	ΔE	I _{pa} /I _{pc}
Système redox Cu(II)/Cu(I) Dans $[\text{CuL}_1]_2$	10	3,16	1,00	2,658	-1,799	-44	-281	237	1,48
	40	6,32	1,60	3,958	-3,006	-12	-323	311	1,32
	70	8,37	1,85	4,700	-3,504	10	-342	352	1,34
	100	10,00	2,00	5,654	-4,157	42	-359	401	1,36
	130	11,40	2,11	6,202	-4,508	63	-372	435	1,38
	160	12,65	2,20	6,757	-4,852	68	-385	453	1,39
	190	13,78	2,28	7,830	-5,224	79	-394	473	1,49
	220	14,83	2,34	8,876	-5,371	92	-404	492	1,65
Système redox Cu(II)/Cu(I) Dans $[\text{CuL}_2]_2$	10	3,16	1,00	3,186	-1,315	-42	-351	310	2,77
	40	6,32	1,60	5,153	-2,770	33	-403	433	1,86
	70	8,37	1,85	6,384	-3,309	62	-438	500	1,92
	100	10,00	2,00	7,462	-4,162	114	-455	569	1,79
	130	11,40	2,11	8,307	-4,585	153	-467	620	1,81
	160	12,65	2,20	10,040	-5,088	208	-491	699	1,97
	190	13,78	2,28	10,157	-5,393	239	-507	746	1,88
	220	14,83	2,34	11,235	-5,546	260	-513	773	2,03

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage $I_p=f(V^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}V)$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitant du courant mesuré et sur le mécanisme à l'électrode.

a) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

La figure 80 présente l'évolution des potentiels caractéristiques du couple Cu(II)/Cu(I) dans les complexes $[\text{CuL}_1]_2$ et $[\text{CuL}_2]_2$ en fonction de la vitesse de balayage. Le tracé des graphes $E_{pc}=f(\text{Log}V)$ montre que le potentiel dépend de la vitesse de balayage mais les deux grandeurs ne sont pas linéairement liées, ceci confirme que le

processus est lent aux électrodes [82,116]. On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ diminue au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue, traduisant ainsi la convergence du système Cu(II)/Cu(I) vers un système redox quasi- réversible [82,116]. Par ailleurs le rapport I_{pa}/I_{pc} proche de 1, met en évidence un procédé de transfert d'un électron aux électrodes comme l'indique l'équation 21.

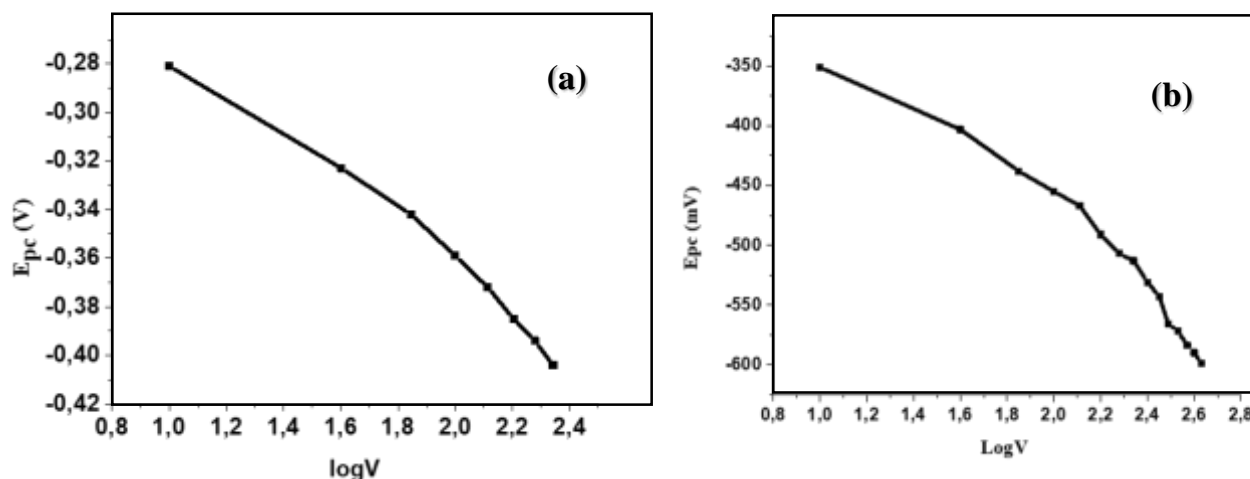
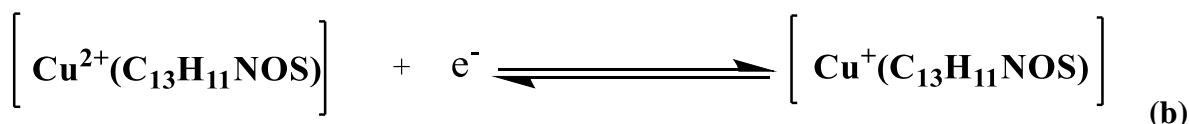


Figure 80. Variation de E_{pc} en fonction de $\text{Log } V$ pour le complexe $[\text{CuL}_1]_2$ (a) et $[\text{CuL}_2]_2$ (b)



Équation 21 : Réaction de transfert d'électron dans le complexe $[\text{CuL}_1]_2$ (a) et $[\text{CuL}_2]_2$ (b)

b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des pics des courants

Les intensités des pics des courants anodiques et cathodiques évoluent de façon linéaire en fonction des vitesses de balayages (Figures 81 et 82), ceci permet de dire que le régime est purement diffusionnel [82,116]. L'évolution des rapports des courants anodiques et cathodiques permet de noter l'augmentation du rapport I_{pa}/I_{pc} en fonction des vitesses de balayage. Ce résultat corrobore avec la condition d'un système redox quasi-réversible de type Nernstien [82,116].

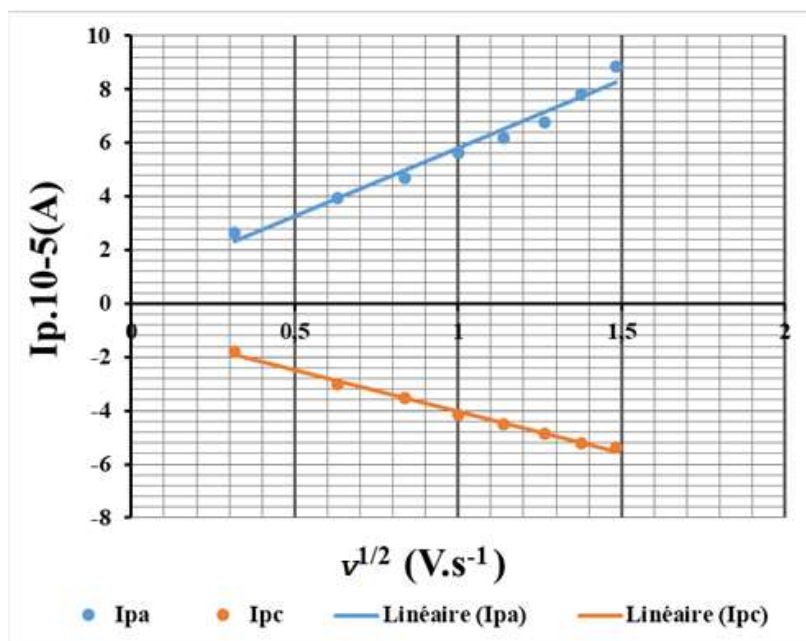


Figure 81. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(v^{1/2})$ pour le complexe $[CuL_1]_2$

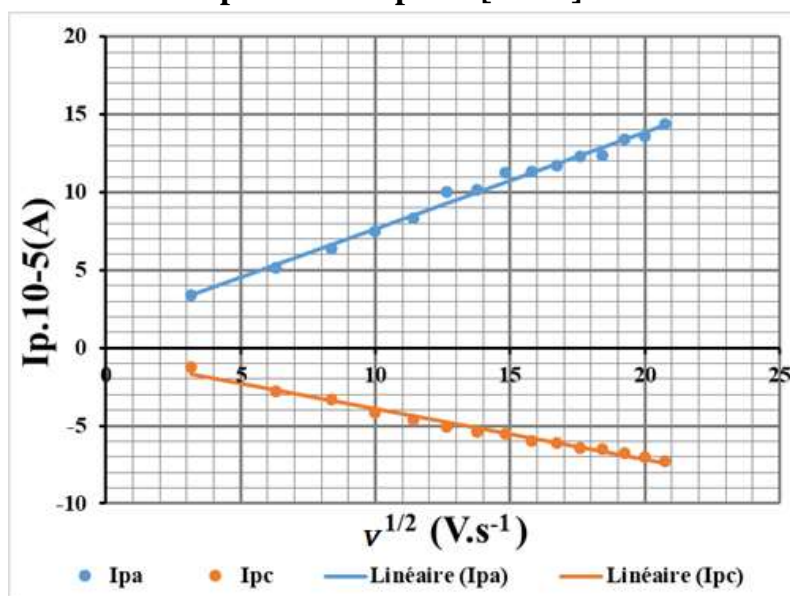


Figure 82. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(v^{1/2})$ pour le complexe $[CuL_2]_2$

c) Effet du ligand sur les vitesses de balayage et les courants de pics des complexes

Lorsqu'on compare les comportements voltammétriques cycliques des complexes de $[CuL_1]_2$ et $[CuL_2]_2$, les intensités des pics des courants anodique et cathodique à des vitesses différentes, sont faibles dans le complexe $[CuL_1]_2$ comparé au complexe $[CuL_2]_2$. Il en est de même pour les rapports des courants anodiques et

cathodiques I_{pa}/I_{pc} et la différence de potentiels de pic à pic $|\Delta E|$. Nous pouvons attribuer ces divergences à l'effet stérique du ligand H_2L_1 dans lequel se trouve un groupe naphthyle qui possède une forte densité électronique comparée à celle du groupe phényle contenu dans le ligand H_2L_2 .

d) Étude de l'électrodéposition des films sur l'électrode de carbone vitreux

L'électrodéposition des complexes $[CuL_1]_2$ et $[CuL_2]_2$ est étudiée par balayage répétitif de 20 cycles entre -1,5-1,5V et à la vitesse de balayage 10 m.s^{-1} (Figure 83).

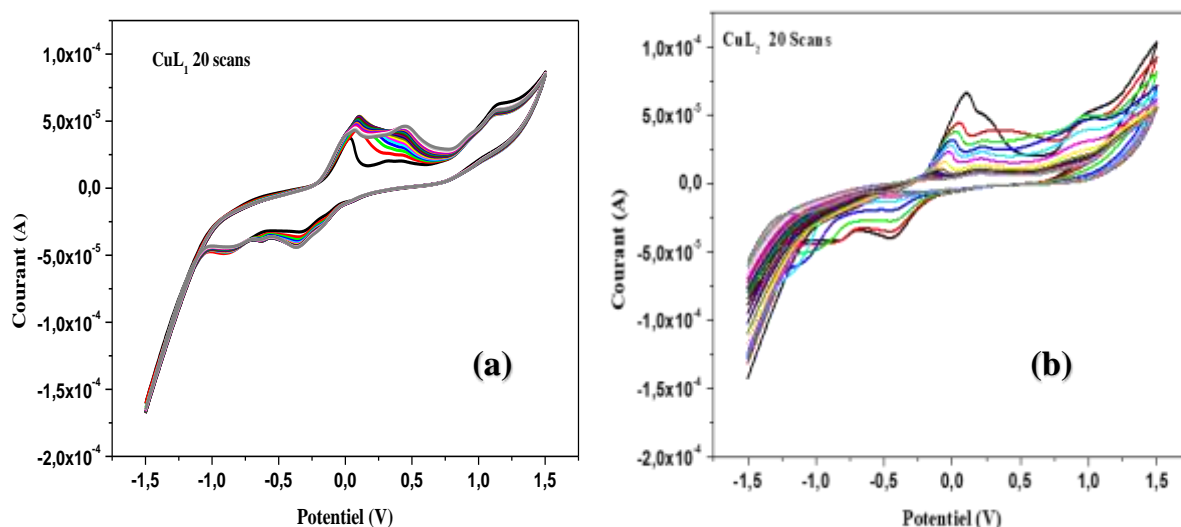


Figure 83. Balayage répétitif de 20 cycles à la vitesse 10 mV.s^{-1} pour les complexes $[CuL_1]_2$ (a) et $[CuL_2]_2$ (b)

Ce balayage répété de 20 cycles dans le voltammogramme du complexe $[CuL_1]_2$ montre qu'il n'y a pas d'augmentation considérable de l'amplitude des pics d'oxydation et de réduction, ce qui indique qu'aucun film ne s'est formé à la surface de l'électrode de carbone vitreux. À travers ce résultat, et en accord avec la littérature, nous pouvons dire qu'il n'y a pas absorption du composé à la surface de l'électrode de carbone vitreux utilisé [82,116]. Par contre dans le voltammogramme du complexe $[CuL_2]_2$ il y a une augmentation considérable de l'amplitude des pics d'oxydation et de réduction, ce qui indique qu'un film s'est formé à la surface de l'électrode de carbone vitreux. En connexion avec la littérature, nous pouvons dire qu'il y a absorption du composé à la surface de l'électrode de carbone vitreux utilisé [180,209].

3.4.7.2. Étude de la cinétique du système redox Co(III)/Co(II) dans $[\text{CoL}_1]_2$ et $[\text{CoL}_2]_2$

Dans les complexes $[\text{CoL}_1]_2$ et $[\text{CoL}_2]_2$, l'étude est centrée sur le couple redox Co(III)/Co(II) et les voltammogrammes à des vitesses différentes sont présentés par la figure 84. L'évolution des potentiels et des rapports des courants anodique et cathodique en fonction des vitesses de balayage sont observés.

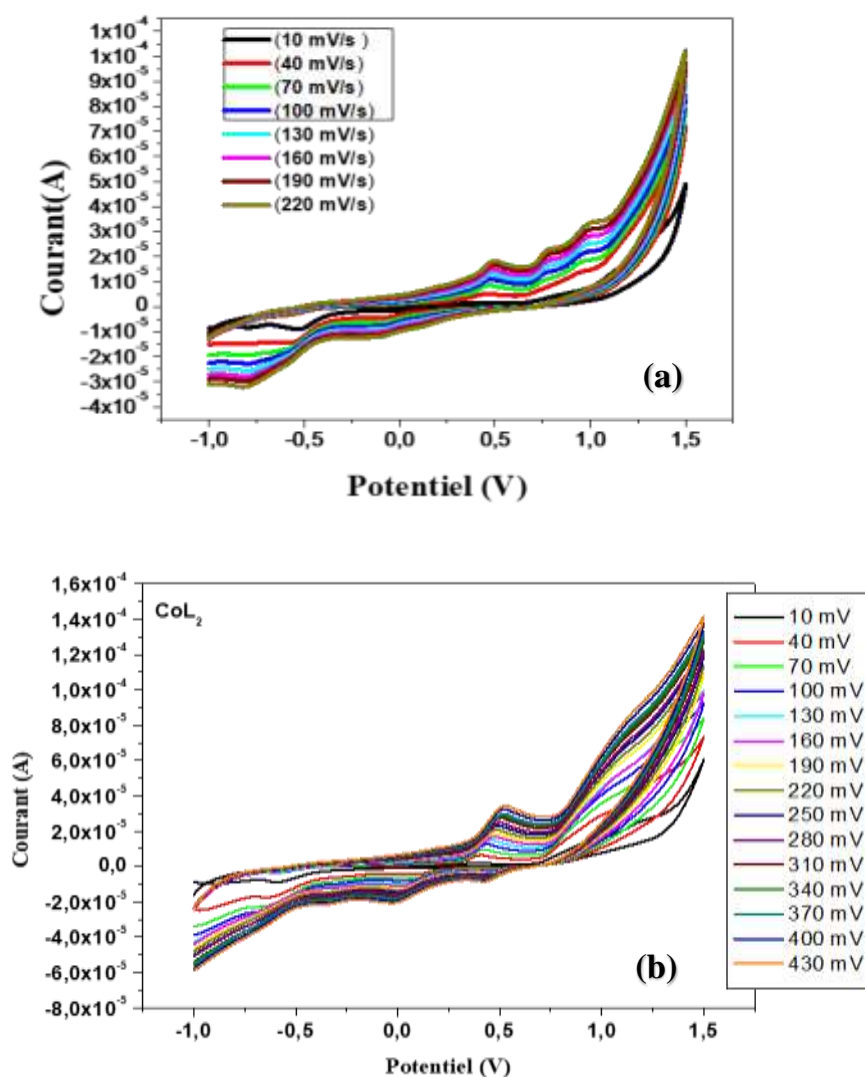


Figure 84. Évolution des courants de pics des complexes $[\text{CoL}_1]_2$ (a) et $[\text{CoL}_2]_2$ (b) en fonction de la vitesse de balayage pour le système Co(III)/Co(II)

Après avoir cerné le système redox du centre métallique Co(II) à $E_{1/2} = 188,5$ mV dans $[\text{CoL}_1]_2$ et à $E_{1/2} = 248,5$ mV dans $[\text{CoL}_2]_2$ et donné par la figure 84, l'évolution des potentiels en fonction des vitesses de balayage entre 10 et 220 mV sous atmosphère d'azote, a été étudiée. Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques du voltammogramme correspondant à l'oxydation et la réduction du couple Co(III)/Co(II) sont regroupées dans le tableau XXIII.

Tableau XXIII. Les principales grandeurs contrôlées par le système Co(III)/Co(II) dans les complexes $[\text{CoL}_1]_2$ et $[\text{CoL}_2]_2$

	Vitesses (mV.s ⁻¹)	V ^{1/2}	LogV	I _{pa} .10 ⁻⁵	I _{pc} . 10 ⁻⁵	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	ΔE	I _{pa} /I _{pc}
Système redox Co(III)/Co(II) Dans $[\text{CoL}_1]_2$	10	3,16	1,00	0,225	-0,233	407	-39	110	0,97
	40	6,32	1,60	0,553	-0,426	434	-82	129	1,29
	70	8,37	1,85	0,881	-0,659	477	-93	141	1,34
	100	10,00	2,00	1,115	-0,812	482	-105	159	1,37
	130	11,40	2,11	1,267	-0,889	504	-117	189	1,43
	160	12,65	2,20	1,460	-1,005	512	-124	243	1,45
	190	13,78	2,28	1,497	-1,023	517	-132	280	1,46
	220	14,83	2,34	1,843	-1,254	520	-157	307	1,47
Système redox Co(III)/Co(II) Dans $[\text{CoL}_2]_2$	10	3,16	1,00	0,186	-0,103	386	98	310	1,81
	40	6,32	1,60	0,591	-0,447	396	79	433	1,32
	70	8,37	1,85	0,941	-0,676	418	66	500	1,39
	100	10,00	2,00	1,224	-0,834	434	55	569	1,47
	130	11,40	2,11	1,514	-0,966	445	44	620	1,56
	160	12,65	2,20	1,689	-1,026	468	20	699	1,65
	190	13,78	2,28	1,864	-1,255	477	9	746	1,48
	220	14,83	2,34	2,093	-1,316	485	-6	773	1,59

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage $I_p=f(V^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}V)$ nous informera sur la nature de l'étape limitant du courant mesuré et sur le mécanisme à l'électrode.

a) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

La figure 85 présente l'évolution des potentiels caractéristiques du couple Co(III)/Co(II) dans les complexes $[\text{CoL}_1]_2$ et $[\text{CoL}_2]_2$ en fonction de la vitesse de balayage. Les courbes $E_{pc}=f(\text{Log}V)$ montre que le potentiel dépend de la vitesse de balayage mais que les deux grandeurs ne sont pas linéairement liées, ceci confirme que

le processus est lent aux électrodes [178,209]. On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ diminue au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue, traduisant ainsi la convergence du système Co(III)/Co(II) vers un système redox quasi- réversible [178,209]. Par ailleurs le rapport I_{pa}/I_{pc} proche de 1 dans le complexe $[CoL_1]_2$, met en évidence un procédé de transfert d'un électron aux électrodes comme l'indique l'équation 22 (a). Par contre le rapport I_{pa}/I_{pc} supérieur à 1 dans le complexe $[CoL_2]_2$, met en évidence un procédé de transfert d'un électron aux électrodes (Equation 22.b) qui pourrait être couplé à une autre réaction [180,184].

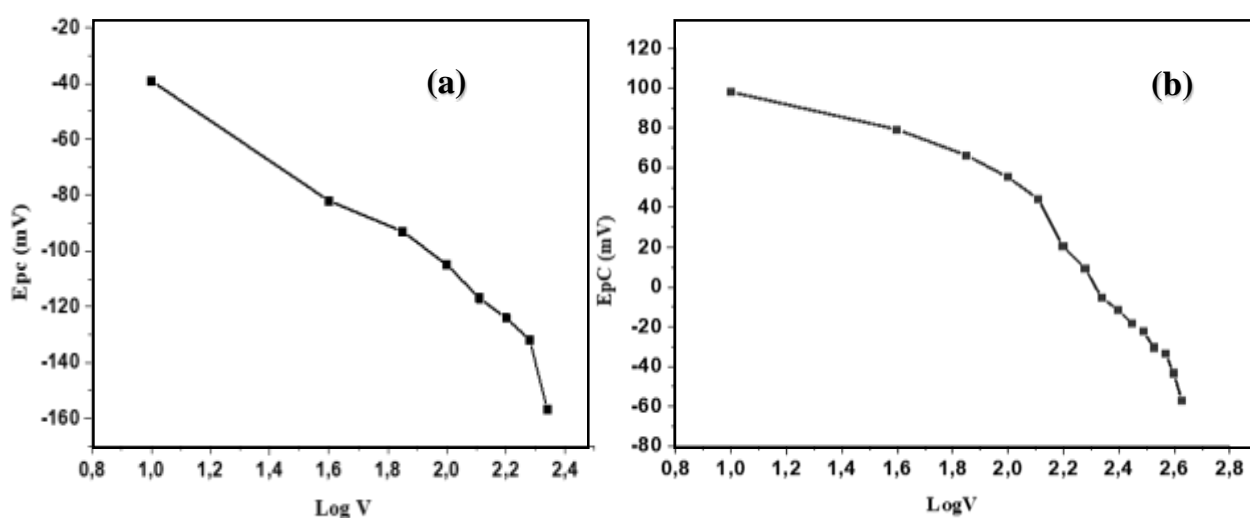
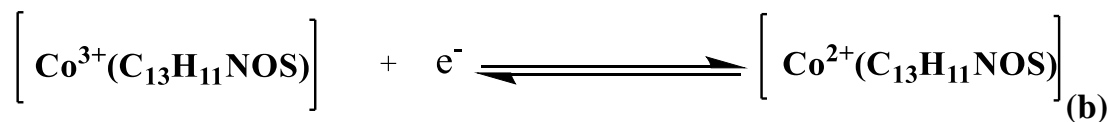


Figure 85. Variation de E_{pc} en fonction de $\text{Log } V$ pour les complexes $[CoL_1]_2$ (a) et $[CoL_2]_2$ (b)



Équation 22 : Réaction de transfert d'électron dans les complexes $[CoL_1]_2$ (a) et $[CoL_2]_2$ (b)

b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités du courant

Le courant du pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayages (Figures 86 et 87), ce qui corrobore avec un régime purement diffusionnel [178,209]. L'évolution des rapports des courants anodiques et cathodiques, permet de noter l'augmentation du rapport I_{pa}/I_{pc} en fonction des vitesses de balayage. Ce résultat corrobore avec la condition d'un système redox quasi-réversible de type Nernstien [178,209].

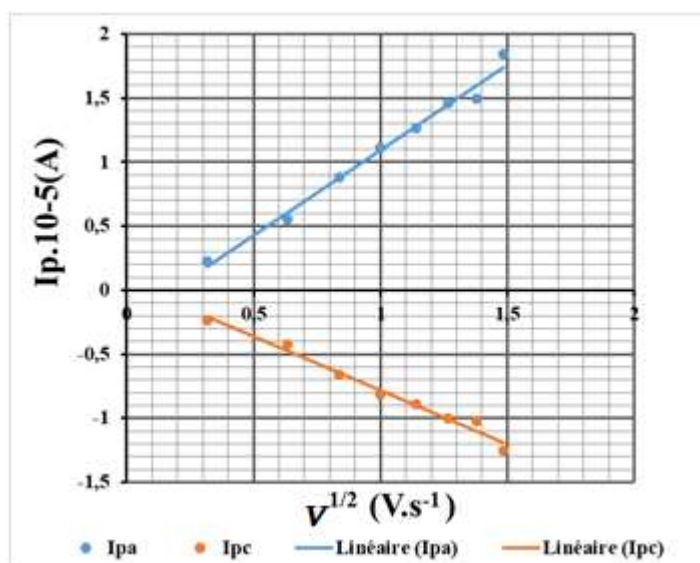


Figure 86. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[CoL_1]_2$

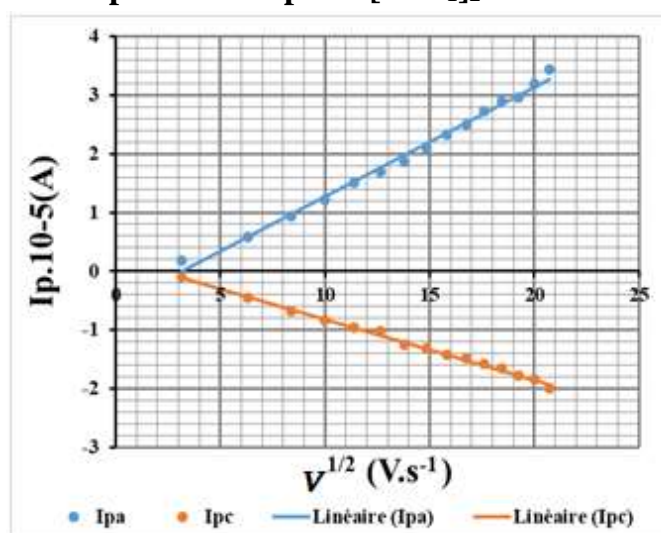


Figure 87. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[CoL_2]_2$

c) Effet du ligand sur les vitesses de balayage et les courants de pics des complexes

Lorsqu'on compare les comportements voltammétriques cycliques des complexes de $[\text{CoL}_1]_2$ et $[\text{CoL}_2]_2$, les intensités des pics des courants anodique et cathodique à des vitesses différentes, sont faibles dans le complexe $[\text{CoL}_1]_2$ comparé au complexe $[\text{CoL}_2]_2$. Il en est de même pour les rapports des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} et la différence de potentiels de pic à pic $|\Delta E|$. Nous pouvons attribuer ces divergences à l'effet stérique du ligand H_2L_1 dans lequel se trouve un groupe naphthyle qui possède une forte densité électronique comparée à celle du groupe phényle contenu dans le ligand H_2L_2 .

d) Étude de l'électrodéposition des films sur l'électrode de carbone vitreux

L'électrodéposition des complexes $[\text{CoL}_1]_2$ et $[\text{CoL}_2]_2$ a été étudiée par balayage répétitif de 20 cycles entre -1,5-1,5V et à la vitesse de balayage 10 m.s^{-1} (Figure 88).

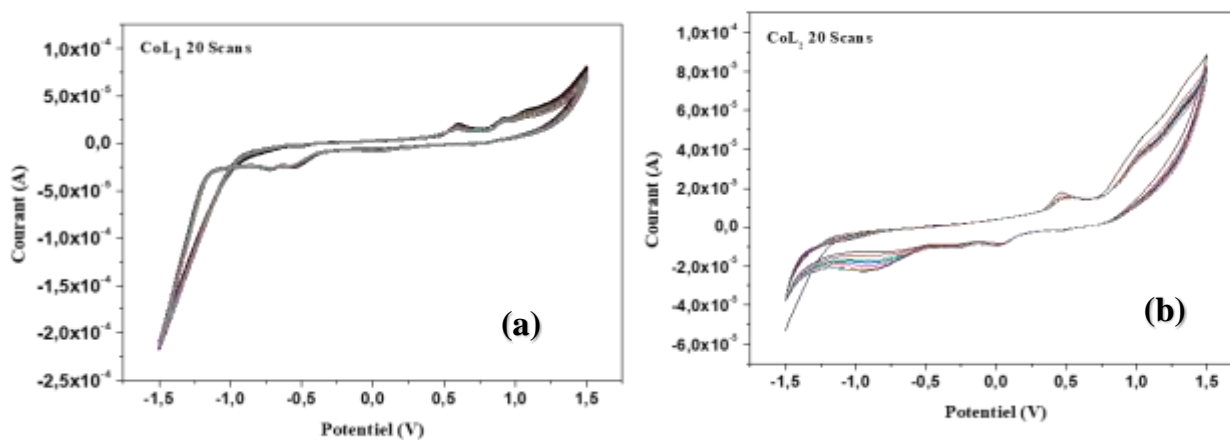


Figure 88. Balayage répétitif de 20 cycles à la vitesse 10 m.s^{-1} pour les complexes $[\text{CoL}_1]_2$ et $[\text{CoL}_2]_2$

Ce balayage répété de 20 cycles montre qu'il n'y a pas d'augmentation considérable de l'amplitude des pics d'oxydation et de réduction, ce qui indique qu'aucun film ne s'est formé à la surface de l'électrode de carbone vitreux. À travers ce résultat, et en accord avec la littérature, nous pouvons dire qu'il n'y a pas absorption du composé à la surface de l'électrode de carbone vitreux utilisé [178,209].

3.4.7.3. Étude de la cinétique du système rédox Ni(III)/Ni(II) dans les complexes $[\text{NiL}_1]_2$ et $[\text{NiL}_2]_2$

Dans les complexes $[\text{NiL}_1]_2$ et $[\text{NiL}_2]_2$, l'étude est centrée sur le couple redox Ni(III)/Ni(II) et les voltammogrammes à des vitesses différentes sont présentés par la figure 89. L'évolution des potentiels et des rapports des courants anodique et cathodique en fonction des vitesses de balayage a été observée.

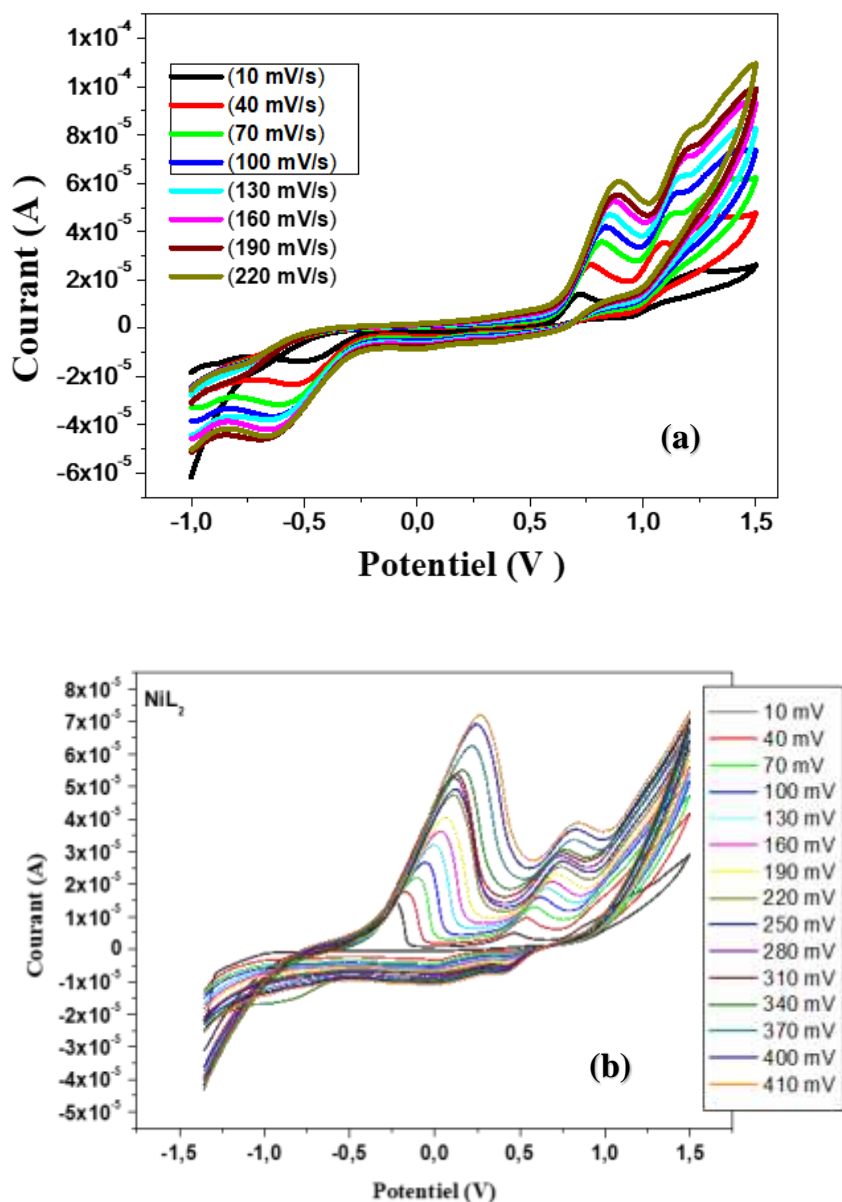


Figure 89. Évolution des courants de pics des complexes $[\text{NiL}_1]_2$ (a) et $[\text{NiL}_2]_2$ (b) en fonction de la vitesse de balayage pour le système Ni(III)/Ni(II)

Après avoir cerné le système redox du centre métallique Ni(II) à $E_{1/2} = 166,5$ mV dans $[\text{NiL}_1]_2$ et à $E_{1/2} = -193$ mV dans $[\text{NiL}_2]_2$ et donné par la figure 89. L'évolution des potentiels en fonction des vitesses de balayage entre 10 et 220 mV sous atmosphère d'azote, a été étudiée. Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques des voltammogrammes correspondant à l'oxydation et la réduction du couple Ni(III)/Ni(II) sont regroupées dans le tableau XXIV.

Tableau XXIV. Les principales grandeurs contrôlées par le système Ni(III)/Ni(II) dans les complexes $[\text{NiL}_1]_2$ et $[\text{NiL}_2]_2$

	Vitesses (mV.s ⁻¹)	V ^{1/2}	LogV	I _{pa} .10 ⁻⁵	I _{pc} . 10 ⁻⁵	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	ΔE	I _{pa} /I _{pc}
Système redox Ni(III)/Ni(II) Dans $[\text{NiL}_1]_2$	10	3,16	1,00	-0,125	1,411	712	222	490	0,09
	40	6,32	1,60	-0,322	2,612	762	187	575	0,12
	70	8,37	1,85	-0,389	3,109	792	133	659	0,13
	100	10,00	2,00	-0,541	3,664	822	111	711	0,14
	130	11,40	2,11	-0,561	3,760	847	0,090	757	0,15
	160	12,65	2,20	-0,651	4,074	874	0,079	795	0,16
	190	13,78	2,28	-0,750	4,361	888	0,069	819	0,17
	220	14,83	2,34	-0,809	4,580	898	0,055	843	0,18
Système redox Ni(III)/Ni(II) Dans $[\text{NiL}_2]_2$	10	3,16	1,00	1,531	-	-231	-	231	1,531
	40	6,32	1,60	1,767	-	-168	-	168	1,767
	70	8,37	1,85	2,172	-	-93	-	93	2,172
	100	10,00	2,00	2,659	-	-61	-	61	2,659
	130	11,40	2,11	3,182	-	-11	-	11	3,182
	160	12,65	2,20	3,622	-	33	-	33	3,622
	190	13,78	2,28	4,023	-	64	-	64	4,023
	220	14,83	2,34	4,766	-	107	-	107	4,766

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}V)$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitant du courant mesuré et sur le mécanisme à l'électrode

a) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

La figure 90 présente l'évolution des potentiels caractéristiques du couple Ni(III)/Ni(II) dans les complexes $[\text{NiL}_1]_2$ et $[\text{NiL}_2]_2$ en fonction de la vitesse de balayage. Le tracé des graphes $E_{pc} = f(\text{Log } V)$ montre que le potentiel dépend de la vitesse de balayage mais les deux grandeurs ne sont pas linéairement liées, ceci confirme que le processus est lent aux électrodes [180,209,211]. On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ diminue au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue, traduisant ainsi la convergence du système Ni(III)/Ni(II) vers un système redox quasi- réversible pour le complexe $[\text{NiL}_1]_2$ et vers un système redox quasi- irréversible pour le complexe $[\text{NiL}_2]_2$ [180,209,211]. Par ailleurs le rapport I_{pa}/I_{pc} inférieur à 1, met en évidence un procédé de transfert d'un électron aux électrodes comme l'indique l'équation 23 [180,209,211].

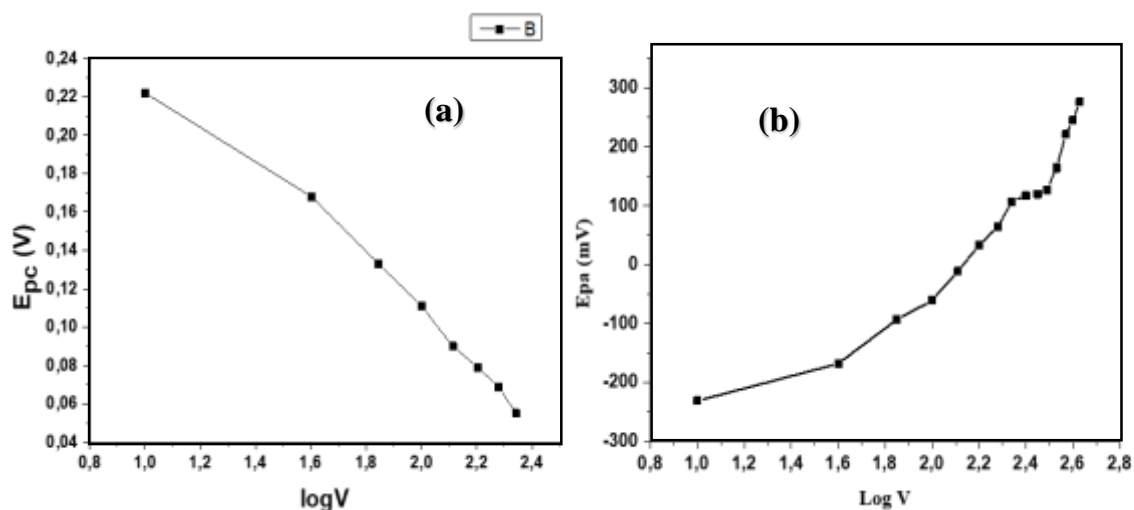
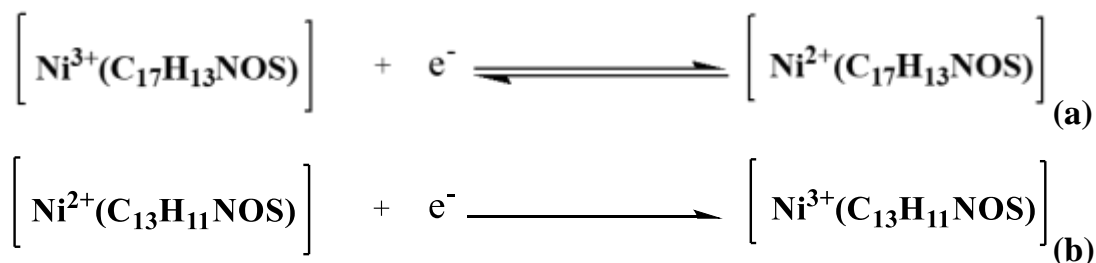


Figure 90. Variation de E_{pc} et E_{pa} en fonction de $\text{Log } V$ pour les complexes $[\text{NiL}_1]_2$ (a) et $[\text{NiL}_2]_2$ (b)



Équation 23 : Réaction de transfert d'électron dans les complexes $[\text{NiL}_1]_2$ (a) et $[\text{NiL}_2]_2$ (b)

b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités du courant

Les courants des pics cathodique et anodique évoluent de façon linéaire en fonction des vitesses de balayages (Figures 91 et 92), ce qui corrobore avec un régime purement diffusionnel [180,184]. L'évolution des rapports des courants anodiques et cathodiques, permet de noter l'augmentation du rapport I_{pa}/I_{pc} en fonction des vitesses de balayage. Ce résultat corrobore avec la condition d'un système redox quasi-réversible de type Nernstien [180,184].

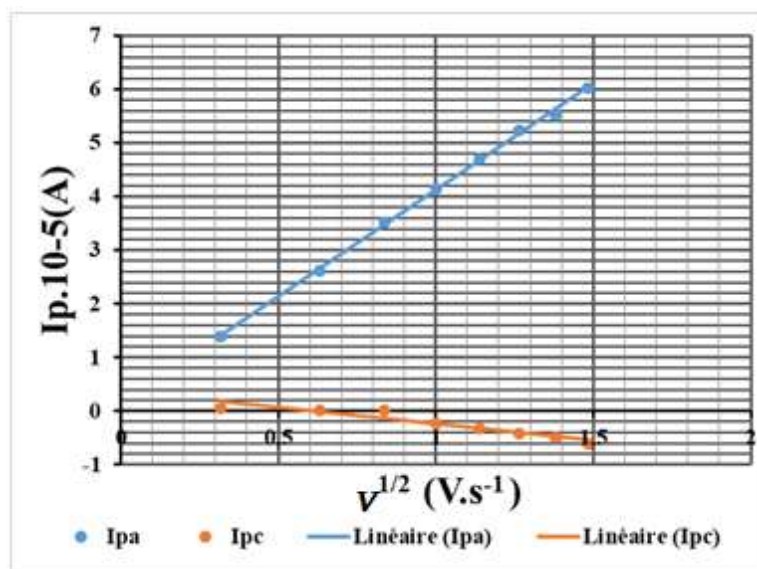


Figure 91. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[NiL_1]_2$

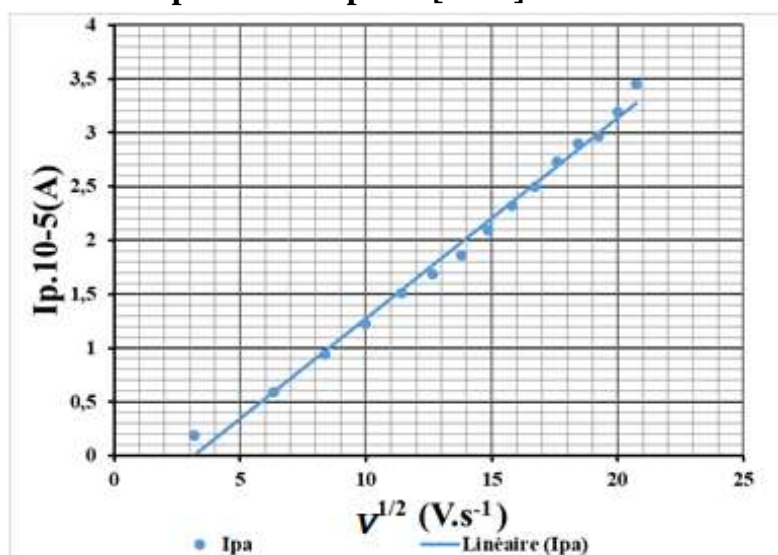


Figure 92. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_{pa} = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[NiL_2]_2$

c) Effet du ligand sur les vitesses de balayage et les courants de pics des complexes

En comparant les comportements voltammétriques cycliques des complexes de $[\text{NiL}_1]_2$ et $[\text{NiL}_2]_2$, les intensités des pics des courants anodique et cathodique à des vitesses différentes, sont faibles dans le complexe $[\text{NiL}_1]_2$ comparé au complexe $[\text{NiL}_2]_2$. Il en est de même pour les rapports des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} . Nous pouvons attribuer ces divergences à l'effet stérique du ligand H_2L_1 dans lequel se trouve un groupe naphtyle qui possède une forte densité électronique comparée à celle du groupe phényle contenu dans le ligand H_2L_2 . Par contre, les valeurs de la différence de potentiels de pic à pic $|\Delta E|$ sont faibles pour le complexe $[\text{NiL}_2]_2$ comparé à celle du complexe $[\text{NiL}_1]_2$, cette exception pourrait être due à la nature quasi-irréversible du système redox Ni(III)/Ni(II) présenté dans le complexe $[\text{NiL}_1]_2$.

d) Étude de l'électrodéposition des films sur l'électrode de carbone vitreux

L'électrodéposition des complexes $[\text{NiL}_1]_2$ et $[\text{NiL}_2]_2$ a été étudiée par balayage répétitif de 20 cycles entre -1,5-1,5V et à la vitesse de balayage 10 m.s^{-1} (Figure 93).

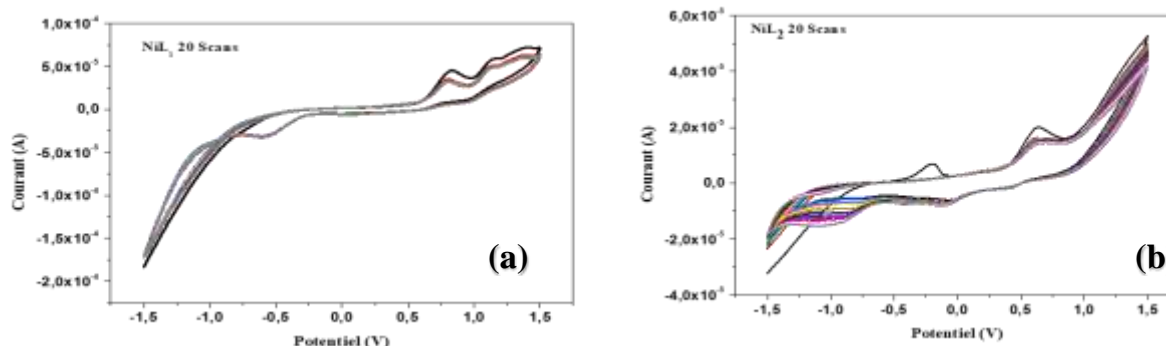


Figure 93. Balayage répétitif de 20 cycles à la vitesse 10 m.s^{-1} pour les complexes $[\text{NiL}_1]_2$ (a) et $[\text{NiL}_2]_2$ (b)

Ce balayage répété de 20 cycles montre qu'il n'y a pas d'augmentation considérable de l'amplitude des pics d'oxydation et de réduction, ce qui indique qu'aucun film ne s'est formé à la surface de l'électrode de carbone vitreux. À travers ce résultat, et en accord avec la littérature, nous pouvons dire qu'il n'y a pas absorption du composé à la surface de l'électrode de carbone vitreux utilisé [178,209].

3.4.8. Étude cinétique des systèmes redox dans les complexes des bases de Schiff tétradentées

3.4.8.1. Étude de la cinétique du système redox Cu(III)/Cu(II) dans les complexes [CuL₃] et [CuL₄]

Dans les complexes [CuL₃] et [CuL₄], l'étude est centrée sur le couple redox Cu(III)/Cu(II) et les voltammogrammes à des vitesses différentes sont présentés par la figure 94. L'évolution des potentiels et des rapports des courants anodique et cathodique en fonction des vitesses de balayage est observée.

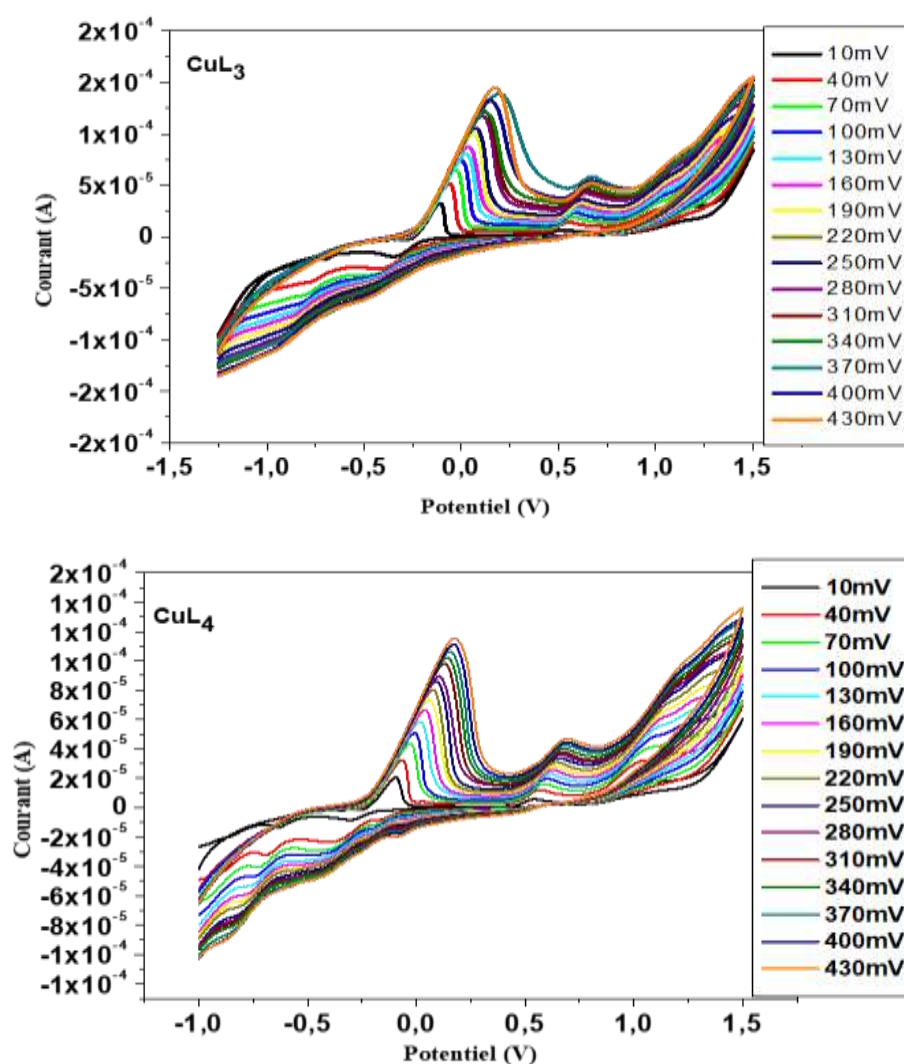


Figure 94. Évolution des courants de pics des complexes [CuL₃] et [CuL₄] en fonction de la vitesse de balayage pour le système Cu(III)/Cu(II)

Après avoir cerné le système redox du centre métallique Cu(II) avec des potentiels de demi-vague $E_{1/2} = -226,5$ mV pour $[CuL_3]$ et $E_{1/2} = -127$ mV pour $[CuL_4]$ donné par la figure 94, nous avons étudié l'évolution des potentiels en fonction des vitesses de balayage entre 10 et 340 mV, sous atmosphère d'azote. Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques des voltammogrammes correspondant à l'oxydation et la réduction du couple Cu(III)/Cu(II) sont regroupées dans le tableau XXV.

Tableau XXV. Les principales grandeurs contrôlées par le système Cu(III)/Cu(II) dans les complexes $[CuL_3]$ et $[CuL_4]$

	Vitesses (mV.s ⁻¹)	V ^{1/2}	LogV	I _{pa} . 10 ⁻⁵	I _{pc} .10 ⁻⁵	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	ΔE	I _{pa} /I _{pc}
Système redox Cu(III)/Cu(II) Dans $[CuL_3]$	10	3,16	1,00	3,167	-1,931	-115	-242	126	1,64
	40	6,32	1,60	5,098	-3,077	-60	-432	372	1,67
	70	8,37	1,85	6,446	-3,661	-31	-473	442	1,76
	100	10,00	2,00	7,165	-3,953	04	-485	488	1,81
	130	11,40	2,11	7,928	-4,335	16	-499	514	1,83
	160	12,65	2,20	8,658	-4,526	30	-505	535	1,91
	190	13,78	2,28	9,949	-4,545	69	-517	584	-2,18
	220	14,83	2,34	10,543	-5,084	80	-528	608	2,07
	250	15,81	2,40	11,577	-5,353	103	-53	634	-2,16
	280	16,73	2,45	12,078	-5,472	112	-534	646	2,20
	310	17,61	2,49	12,197	-5,627	126	-543	669	2,17
340	18,44	2,53	12,307	-6,257	126	-549	674	2,00	
Système redox Cu(III)/Cu(II) Dans $[CuL_4]$	10	3,16	1,00	2,053	-1,804	-93	-291	199	1,1
	40	6,32	1,60	3,316	-2,237	-66	-380	314	1,4
	70	8,37	1,85	4,358	-2,896	-28	-412	384	1,5
	100	10,00	2,00	4,984	-3,173	-07	-419	412	1,6
	130	11,40	2,11	5,856	-3,458	15	-426	440	1,7
	160	12,65	2,20	6,588	-3,662	37	-436	473	1,8
	190	13,78	2,28	7,321	-3,947	58	-458	515	1,9
	220	14,83	2,34	7,989	-4,014	74	-474	548	2,0
	250	15,81	2,40	8,542	-4,275	95	-482	577	2,0
	280	16,73	2,45	8,892	-4,307	106	-490	596	2,1
	310	17,61	2,49	9,902	-4,607	133	-495	628	2,1
340	18,44	2,53	10,22	-4,648	138	-507	644	2,2	

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage $I_p=f(V^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}V)$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitant du courant mesuré et sur le mécanisme à l'électrode.

a) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

La figure 95 présente l'évolution des potentiels caractéristiques du couple Cu(III)/Cu(II) dans les complexes $[\text{CuL}_3]$ et $[\text{CuL}_4]$, en fonction de la vitesse de balayage. Le tracé des graphes $E_{pc}=f(\text{Log} V)$ montre que le potentiel dépend de la vitesse de balayage mais les deux grandeurs ne sont pas linéairement liées, ceci confirme que le processus est lent aux électrodes [209,211]. On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ diminue au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue, traduisant ainsi la convergence du système Cu(III)/Cu(II) vers un système redox quasi- réversible [209,211]. On peut également noter que le rapport I_{pa}/I_{pc} supérieur à 1 et augmente avec la vitesse, mettant en évidence qu'un procédé de transfert d'un électron aux électrodes (Équation 24) pourrait être couplé à une autre réaction [209,211].

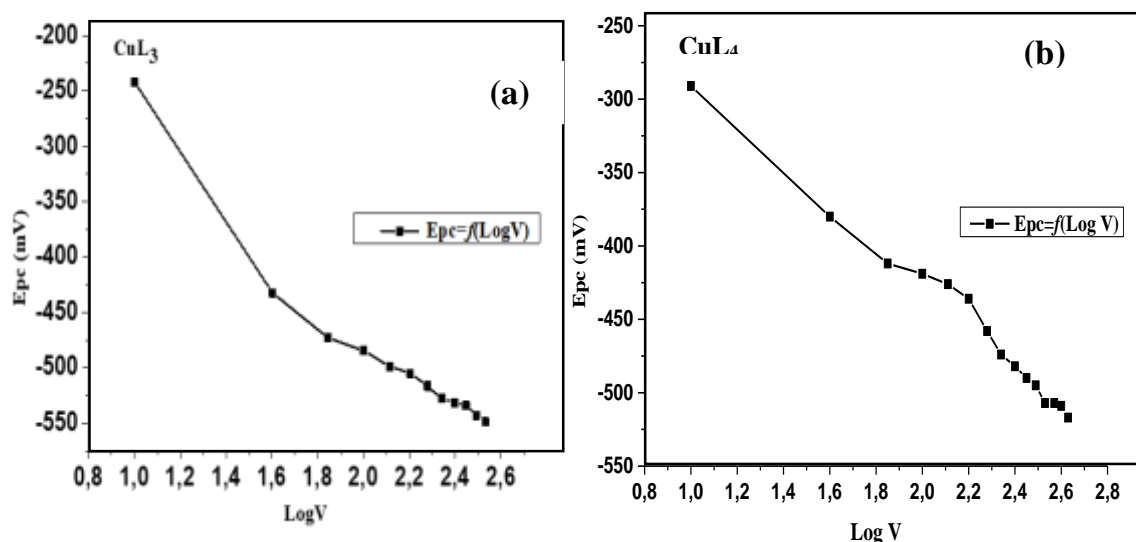
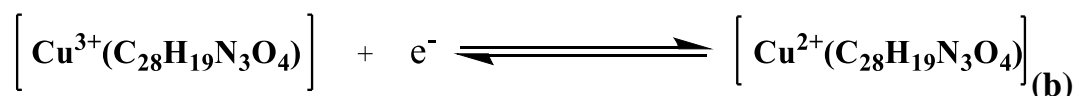
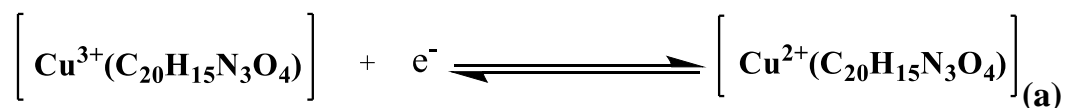


Figure 95. Variation de E_{pc} en fonction de $\text{Log} V$ pour les complexes $[\text{CuL}_3]$ (a) et $[\text{CuL}_4]$ (b)



Équation 24 : Réaction de transfert d'électron dans le complexe [CuL₃] (a) et [CuL₄] (b)

b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités du courant

Les courants des pics cathodiques évoluent de façon linéaire en fonction des vitesses de balayages (Figures 96 et 97), ceci est en accord avec la nature purement diffusionnel du régime [209,211]. L'évolution des rapports des courants anodiques et cathodiques, permet de noter l'augmentation du rapport I_{pa}/I_{pc} en fonction des vitesses de balayage. Ce résultat corrobore avec la condition d'un système redox quasi-réversible de type Nernstien [209,211].

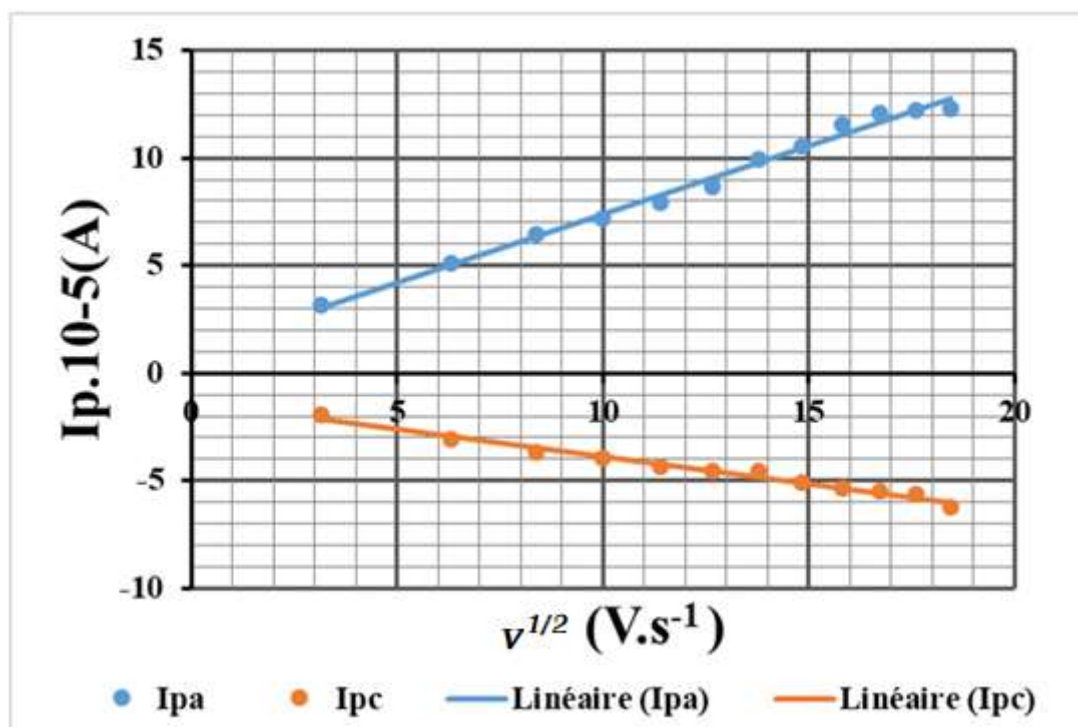


Figure 96. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse [CuL₃]

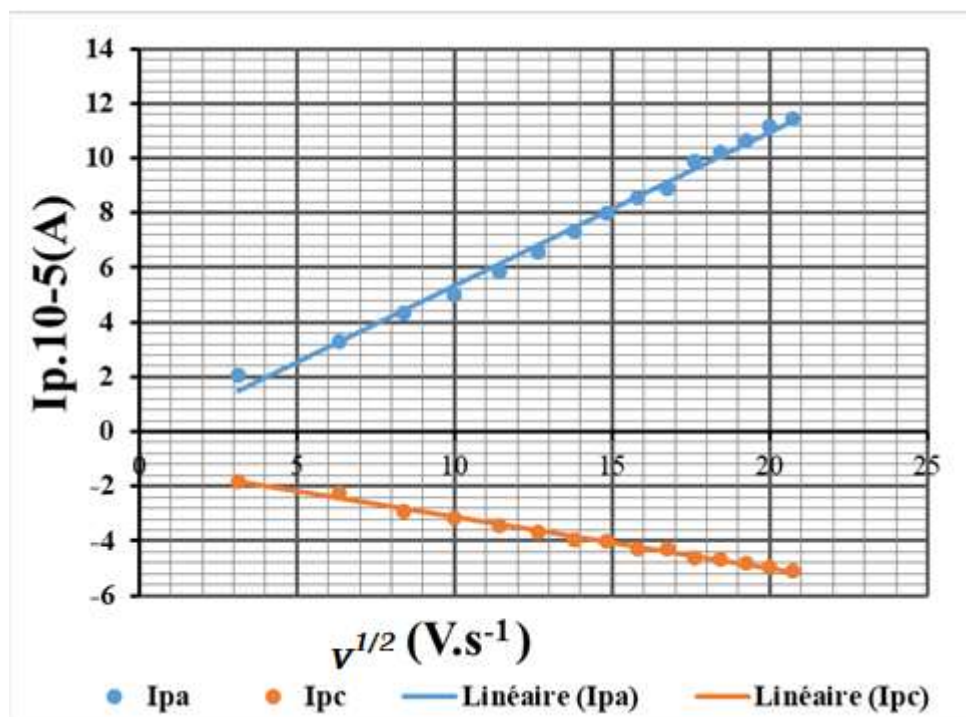


Figure 97. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(v^{1/2})$ pour le complexe $[CuL_4]$

c) Effet du ligand sur les vitesses de balayage et les courants de pics des complexes

Lorsqu'on compare les comportements voltammétriques cycliques des complexes de $[CuL_3]$ et $[CuL_4]$, les intensités des pics des courants anodique et cathodique à des vitesses différentes, sont faibles dans le complexe $[CuL_4]$ comparé au complexe $[CuL_3]$. Il en est de même pour les rapports des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} et la différence de potentiels de pic à pic $|\Delta E|$. Nous pouvons attribuer ces divergences à l'effet stérique du ligand H_2L_4 dans lequel se trouvent des groupes naphtyles qui possèdent une forte densité électronique comparée à celle des groupes phényles contenus dans le ligand H_2L_3 .

d) Etude de l'électrodéposition des films sur l'électrode de carbone vitreux

L'électrodéposition des complexes $[CuL_3]$ et $[CuL_4]$ est étudiée par balayage répétitif de 20 cycles entre -1,5-1,5V et à la vitesse de balayage 10 m.s⁻¹ (Figure 98).

Ce balayage répété de 20 cycles montre qu'il y a une augmentation considérable de l'amplitude des pics d'oxydation et de réduction pour le complexe $[CuL_3]$, ce qui indique qu'aucun film ne s'est formé à la surface de l'électrode de carbone vitreux.

Tandis que, pour le complexe $[\text{CuL}_4]$, il n'y a pas d'augmentation considérable de l'amplitude des pics d'oxydation et de réduction, indiquant la formation d'un film à la surface de l'électrode de carbone vitreux. A travers ce résultat, et en accord avec la littérature, nous pouvons dire qu'il y a absorption du composé à la surface de l'électrode de carbone vitreux utilisé[209,211].

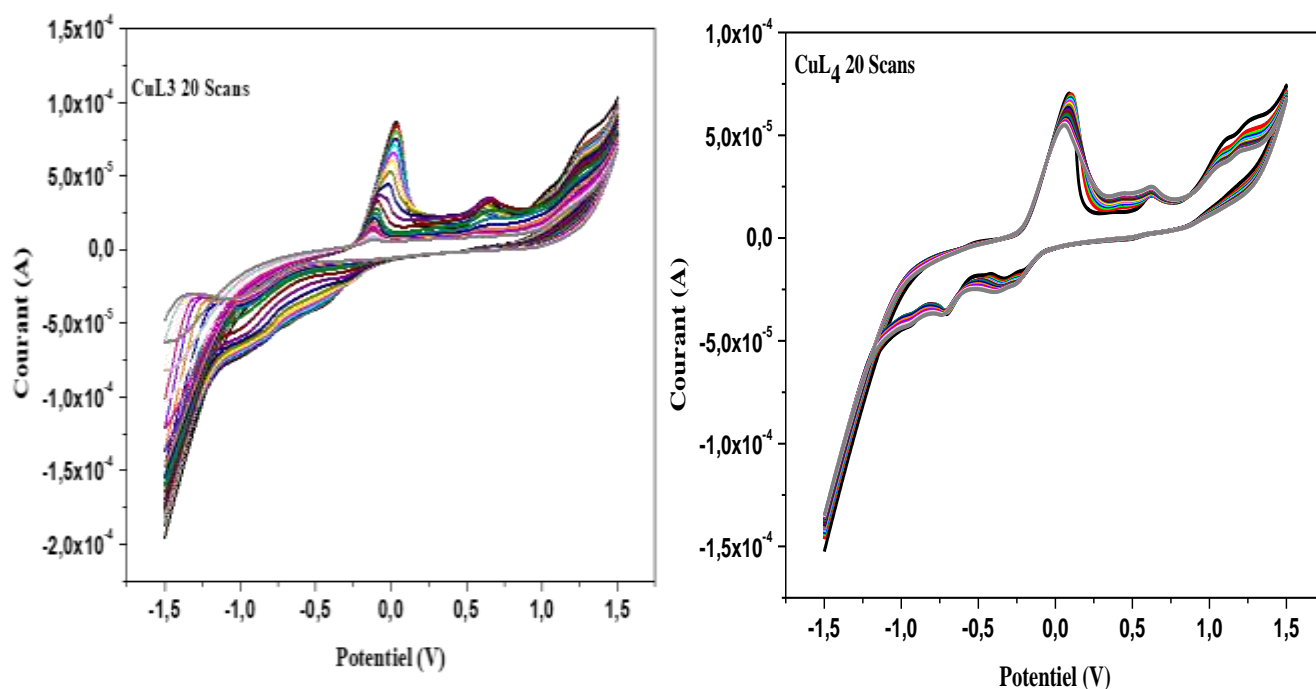


Figure 98. Balayage répétitif de 20 cycles à la vitesse 10 m.s^{-1} pour les complexes $[\text{CuL}_3]$ et $[\text{CuL}_4]$

3.4.8.2. Étude de la cinétique du système redox Co(III)/Co(II) dans les complexes $[\text{CoL}_3]$ et $[\text{CoL}_4]$

Pour les complexes $[\text{CoL}_3]$ et $[\text{CoL}_4]$, le couple redox Co(III)/Co(II) est au centre de cette étude et les voltammogrammes à des vitesses différentes sont présentés par la figure 99. Nous observerons par la suite, l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodique et cathodique en fonction des vitesses de balayage.

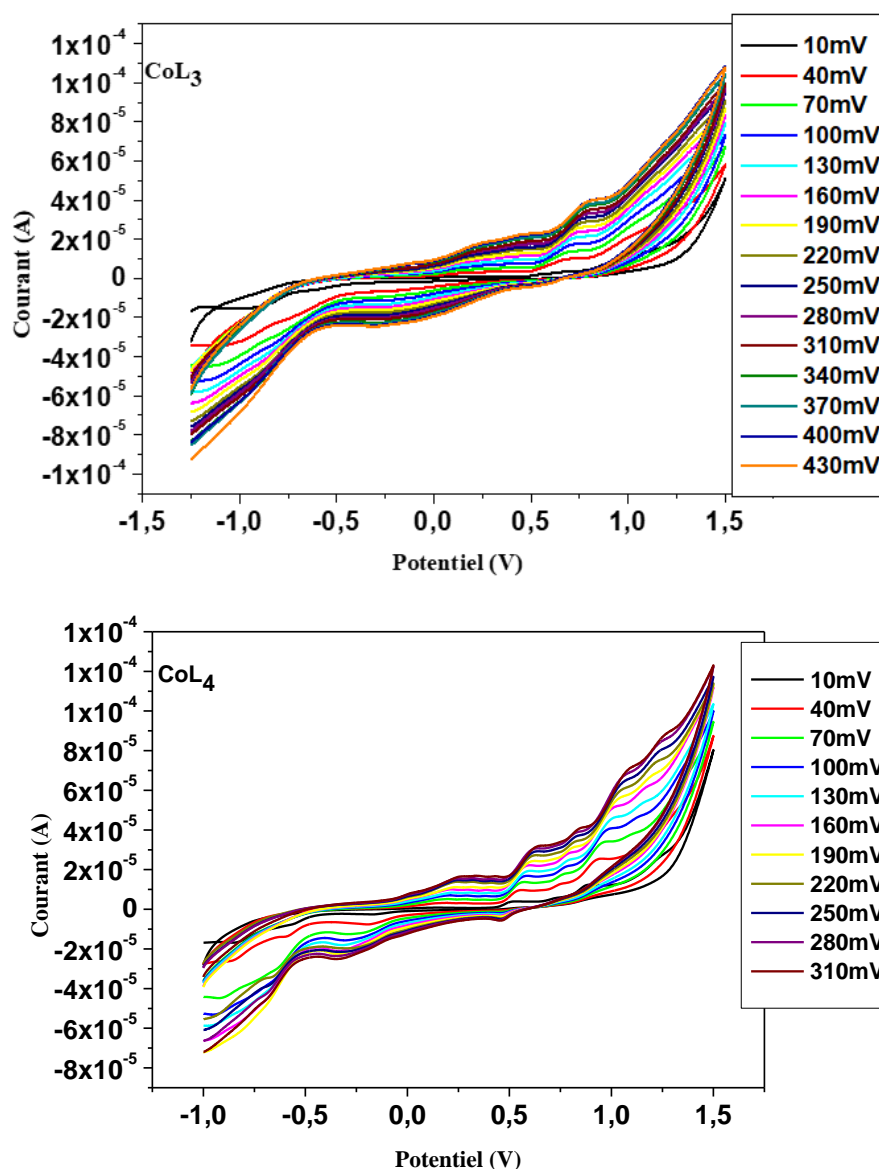


Figure 99. Évolution des courants de pics des complexes [CoL₃] et [CoL₄] en fonction de la vitesse de balayage pour le système Co(III)/Co(II)

Après avoir cerné le système redox du centre métallique Co(II) à $E_{1/2} = 104,5$ mV dans [CoL₃] et à $E_{1/2} = -202$ mV dans [CoL₄] et donné par la figure 99. L'évolution des potentiels en fonction des vitesses de balayage entre 10 et 310 mV, sous atmosphère d'azote a été étudiée. Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques du voltammogramme correspondant à l'oxydation et à la réduction du couple Co(III)/Co(II) sont regroupées dans le tableau XXVI.

Tableau XXVI. Les principales grandeurs contrôlées par le système Co(III)/Co(II) dans les complexes [CoL₃] et [CoL₄]

	Vitesses (mV.s ⁻¹)	V ^{1/2}	LogV	I _{pa} . 10 ⁻⁵	I _{pc} .10 ⁻⁵	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	ΔE	I _{pa} /I _{pc}
Système redox Co(III)/Co(II) Dans [CoL₃]	10	3,16	1,00	0,027	-0,216	04	-89	93	0,13
	40	6,32	1,60	0,256	-0,546	59	-121	181	0,47
	70	8,37	1,85	0,395	-0,87	71	-158	230	0,45
	100	10,00	2,00	0,581	-1,033	91	-162	253	0,56
	130	11,40	2,11	0,619	-1,199	103	-171	274	0,52
	160	12,65	2,20	0,787	-1,382	114	-182	297	0,57
	190	13,78	2,28	0,898	-1,511	126	-191	317	0,59
	220	14,83	2,34	1,132	-1,833	138	-205	343	0,62
	250	15,81	2,40	1,158	-1,913	144	-212	355	0,61
	280	16,73	2,45	1,213	-1,962	155	-221	376	0,62
	310	17,61	2,49	1,267	-1,983	161	-231	393	0,64
Système redox Co(III)/Co(II) Dans [CoL₄]	10	3,16	1,00	0,044	-0,458	-155	-468	313	0,10
	40	6,32	1,60	0,225	-1,007	51	-500	551	0,22
	70	8,37	1,85	0,316	-1,418	64	-524	588	0,24
	100	10,00	2,00	0,455	-1,829	83	-543	626	0,25
	130	11,40	2,11	0,567	-2,197	88	-562	651	0,26
	160	12,65	2,20	0,732	-2,699	95	-568	664	0,27
	190	13,78	2,28	0,914	-2,971	107	-581	689	0,31
	220	14,83	2,34	1,052	-3,248	114	-587	702	0,32
	250	15,81	2,40	1,149	-3,366	117	-590	708	0,34
	280	16,73	2,45	1,323	-3,513	120	-593	713	0,35
	310	17,61	2,49	1,358	-3,788	126	-597	724	0,36

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage $I_p=f(V^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}V)$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitant du courant mesuré et sur le mécanisme à l'électrode.

a) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

La figure 100 présente l'évolution des potentiels caractéristiques du couple Co(III)/Co(II) dans les complexes [CoL₃] et [CoL₄] en fonction de la vitesse de balayage. Le tracé du graphe $E_{pc}=f(\text{Log}V)$ montre que le potentiel dépend de la vitesse de balayage mais les deux grandeurs ne sont pas linéairement liées, ceci confirme que le processus est lent aux électrodes [209,211]. On note aussi que la différence des

potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ diminue au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue, traduisant ainsi la convergence du système Co(III)/Co(II) vers un système redox quasi- réversible [209,211]. On peut également noter que le rapport I_{pa}/I_{pc} est inférieur à 1, et augmente avec la vitesse, mettant en évidence un procédé de transfert d'un électron aux électrodes (Équation 25) [209,211].

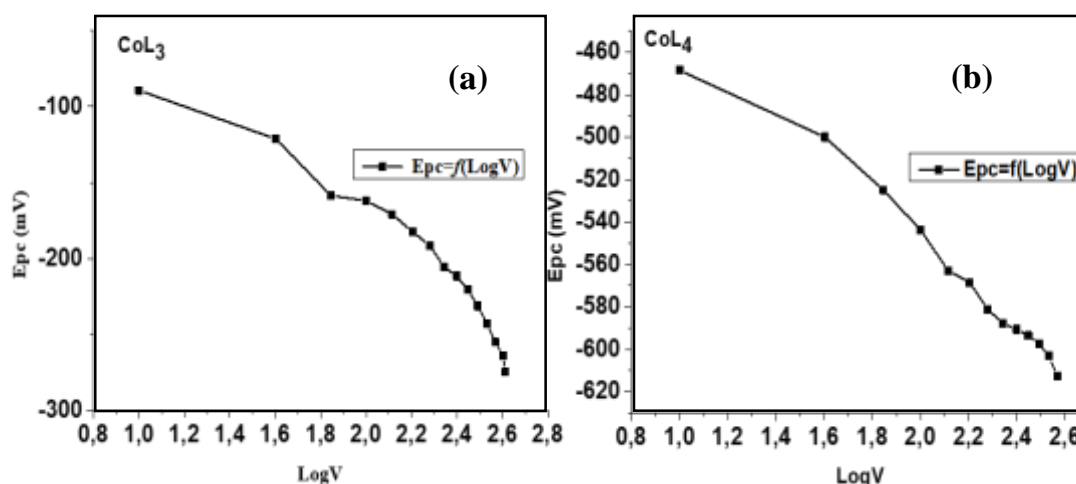
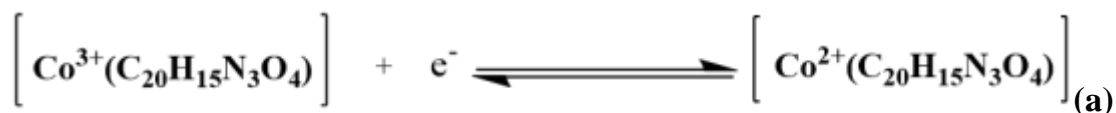


Figure 100. Variation de E_{pc} en fonction de $\text{Log } V$ pour les complexes $[\text{CoL}_3]$ (a) et $[\text{CoL}_4]$ (b)



Equation 25 : Réaction de transfert d'électron dans les complexes $[\text{CoL}_3]$ (a) et $[\text{CoL}_4]$ (b)

b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités du courant

Dans les voltammogrammes des complexes $[\text{CoL}_3]$ et $[\text{CoL}_4]$, le courant du pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayages (Figures 101 et 102), ceci est en accord avec la nature purement diffusionnel du régime [209,211]. L'évolution des rapports des courants anodiques et cathodiques, permet de noter l'augmentation du rapport I_{pa}/I_{pc} en fonction des vitesses de balayage. Ce résultat corrobore avec la condition d'un système redox quasi-réversible de type Nernstien [209,211].

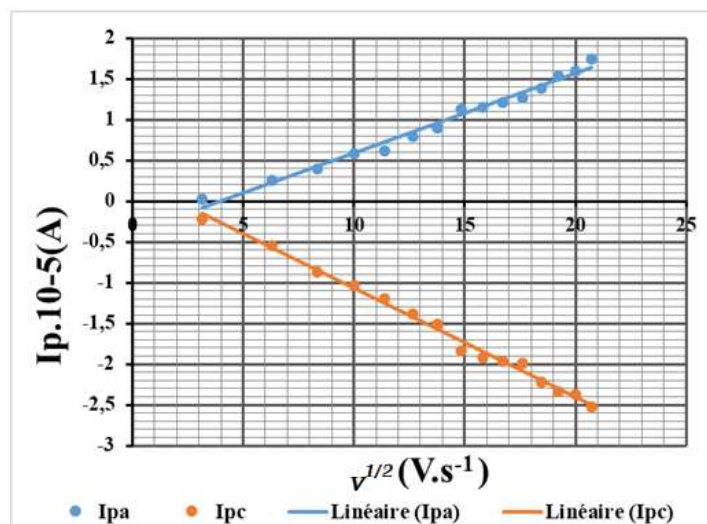


Figure 101. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(v^{1/2})$ pour le complexe $[CoL_3]$

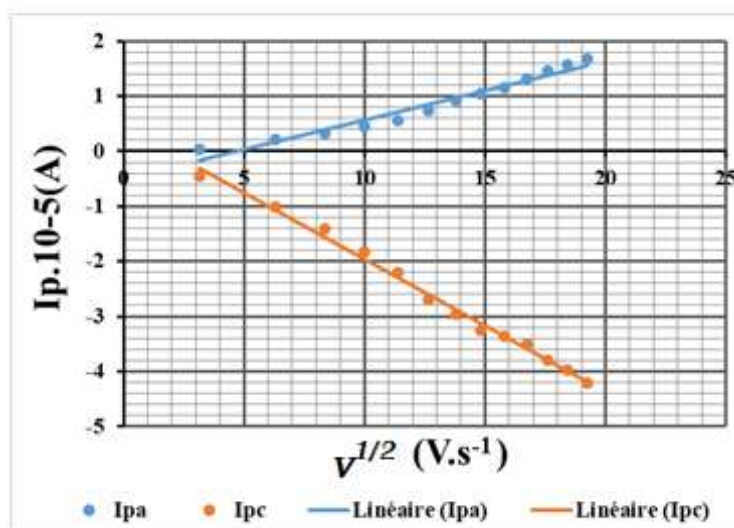


Figure 102. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(v^{1/2})$ pour le complexe $[CoL_4]$

c) Effet du ligand sur les vitesses de balayage et les courants de pics des complexes

Lorsqu'on compare les comportements voltammétriques cycliques des complexes de $[CoL_3]$ et $[CoL_4]$, les intensités des pics des courants anodique et cathodique à des vitesses différentes, sont faibles dans le complexe $[CoL_4]$ comparé au complexe $[CoL_3]$. Il en est de même pour les rapports des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} . Nous pouvons attribuer ces divergences à l'effet stérique du ligand H_2L_4 dans lequel se trouvent des groupes naphtyles qui possèdent une forte densité électronique comparée à celle des groupes phényles contenus dans le ligand H_2L_3 .

d) Etude de l'électrodéposition des films sur l'électrode de carbone vitreux

L'électrodéposition des complexes $[\text{CoL}_3]$ et $[\text{CoL}_4]$ est étudiée par balayage répétitif de 20 cycles entre -1,5-1,5V et à la vitesse de balayage 10 m.s^{-1} (Figure 103).

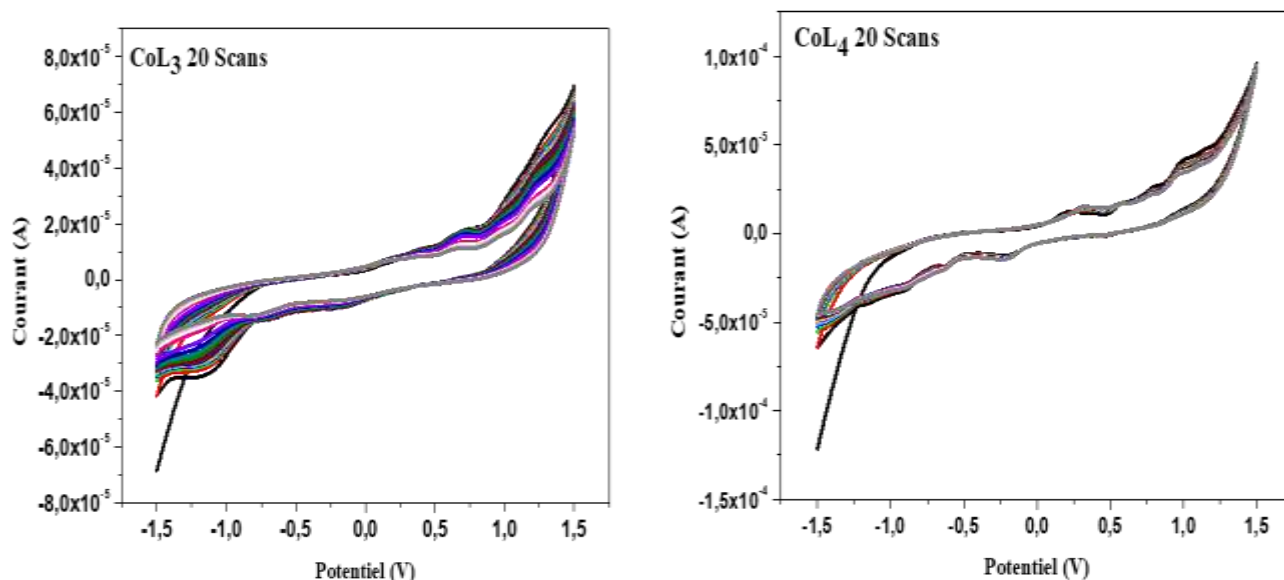


Figure 103. Balayage répétitif de 20 cycles à la vitesse 10 m.s^{-1} pour les complexes $[\text{CoL}_3]$ et $[\text{CoL}_4]$

Ce balayage répété de 20 cycles montre qu'il n'y a pas d'augmentation considérable de l'amplitude des pics d'oxydation et de réduction, ce qui indique qu'aucun film ne s'est formé à la surface de l'électrode de carbone vitreux. À travers ce résultat, et en accord avec la littérature, nous pouvons dire qu'il n'y a pas absorption du composé à la surface de l'électrode de carbone vitreux utilisé [209,211].

3.4.8.3. Étude de la cinétique du système redox Ni(III)/Ni(II) dans les complexes $[\text{NiL}_3]$ et $[\text{NiL}_4]$

Dans les complexes $[\text{NiL}_3]$ et $[\text{NiL}_4]$, l'étude est centrée sur le couple redox Ni(III)/Ni(II) et les voltammogrammes à des vitesses différentes sont présentés par la figure 104. L'évolution des potentiels et des rapports des courants anodique et cathodique en fonction des vitesses de balayage a été observée.

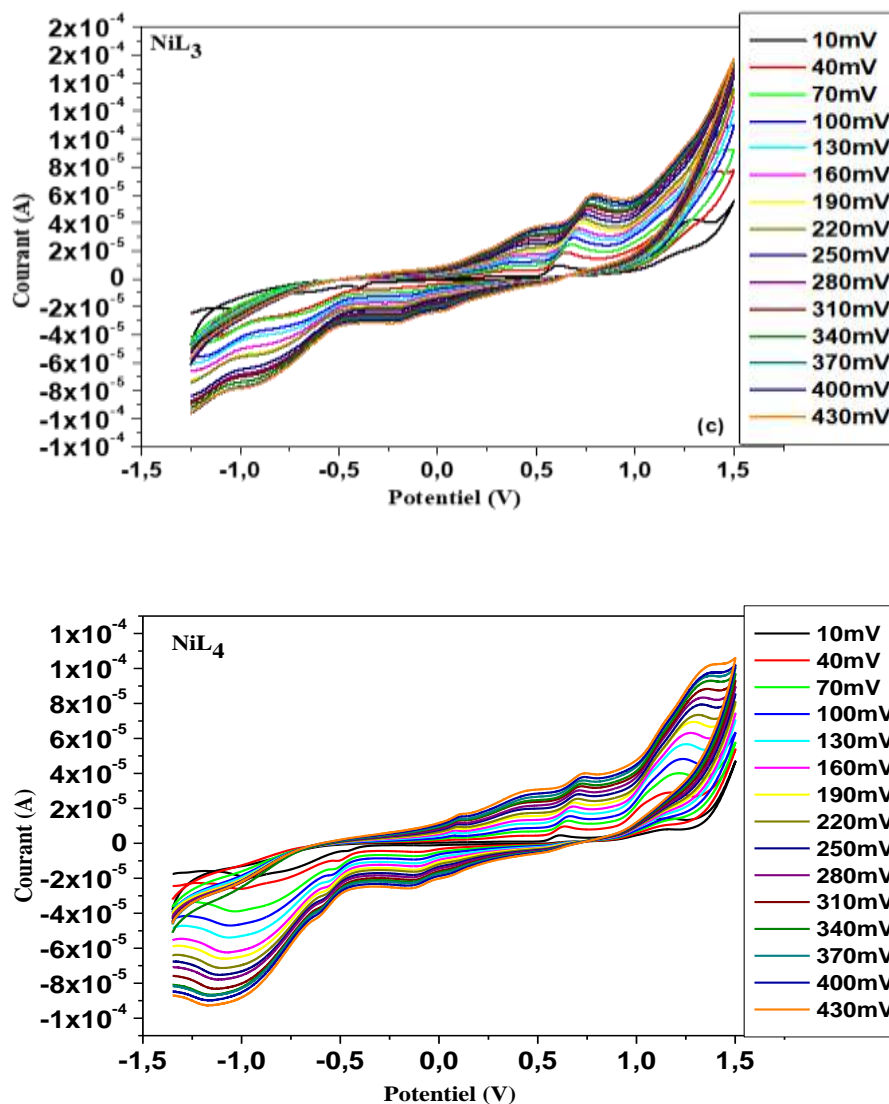


Figure 104. Évolution des courants de pics des complexes $[NiL_3]$ et $[NiL_4]$ en fonction de la vitesse de balayage pour le système Ni(III)/Ni(II)

Après avoir cerné le système redox du centre métallique Ni(II) à $E_{1/2} = -136$ mV dans $[NiL_3]$ et à $E_{1/2} = -24$ mV dans $[NiL_4]$ et donné par la figure 104. L'évolution des potentiels en fonction des vitesses de balayage entre 10 et 430 mV, sous atmosphère d'azote a été étudiée. Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques des voltammogrammes correspondant à l'oxydation et la réduction du couple Ni(III)/Ni(II) sont regroupées dans le tableau XXVII.

Tableau XXVII. Les principales grandeurs contrôlées par le système Ni(III)/Ni(II) dans les complexes [NiL₃] et [NiL₄]

	Vitesses (mV.s ⁻¹)	V ^{1/2}	LogV	Ipa. 10 ⁻⁵	Ipc.10 ⁻⁵	Epa (mV)	Epc (mV)	ΔE	Ipa/Ipc
Système redox Ni(III)/Ni(II) Dans [NiL₃]	10	3,16	1,00	0,186	-0,318	243	-205	448	0,58
	40	6,32	1,60	0,541	-0,681	324	-214	538	0,79
	70	8,37	1,85	0,835	-0,975	336	-229	565	0,86
	100	10,00	2,00	0,979	-1,118	362	-237	599	0,88
	130	11,40	2,11	1,404	-1,408	382	-240	622	0,99
	160	12,65	2,20	1,703	-1,770	400	-264	664	0,96
	190	13,78	2,28	1,914	-1,943	420	-266	686	0,99
	220	14,83	2,34	2,199	-2,087	455	-298	753	1,00
	250	15,81	2,40	2,351	-2,197	467	-310	777	1,07
	280	16,73	2,45	2,747	-2,558	473	-324	796	1,08
	310	17,61	2,49	2,958	-2,700	481	-333	814	1,09
	340	18,44	2,53	3,101	-2,811	493	-339	832	1,10
	370	19,24	2,57	3,320	-2,920	507	-342	849	1,13
	400	20,00	2,60	3,572	-3,030	515	-351	866	1,17
430	20,74	2,63	3,791	-3,173	533	-374	907	1,19	
Système redox Ni(III)/Ni(II) Dans [NiL₄]	10	3,16	1,00	0,041	-0,186	89	-11	100	0,2
	40	6,32	1,60	0,229	-0,498	95	-99	195	0,46
	70	8,37	1,85	0,346	-0,732	96	-105	201	0,47
	100	10,00	2,00	0,423	-0,961	97	-112	209	0,49
	130	11,40	2,11	0,615	-1,154	98	-116	216	0,53
	160	12,65	2,20	0,703	-1,342	99	-117	217	0,53
	190	13,78	2,28	0,803	-1,466	100	-124	224	0,55
	220	14,83	2,34	0,957	-1,62	101	-136	238	0,59
	250	15,81	2,40	1,057	-1,82	101	-143	244	0,59
	280	16,73	2,45	1,157	-1,927	114	-149	263	0,60
	310	17,61	2,49	1,323	-2,046	120	-150	270	0,64
	340	18,44	2,53	1,414	-2,166	124	-152	276	0,65
	370	19,24	2,57	1,443	-2,285	126	-155	282	0,65
	400	20,00	2,60	1,569	-2,467	127	-161	288	0,67
430	20,74	2,63	1,684	-2,643	133	-168	301	0,68	

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage $I_p=f(V^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}V)$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante du courant mesuré et sur le mécanisme à l'électrode.

a) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

La figure 105 présente l'évolution des potentiels caractéristiques du couple Ni(III)/Ni(II) dans les complexes [NiL₃] et [NiL₄] en fonction de la vitesse de balayage. Le tracé du graphe $E_{pc} = f(\text{Log } V)$ montre que le potentiel dépend de la vitesse de balayage mais les deux grandeurs ne sont pas linéairement liées, ceci confirme que le processus est lent aux électrodes [180,209,211]. On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ diminue au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue, traduisant ainsi la convergence du système Ni(III)/Ni(II) vers un système redox quasi-réversible [180,209,211]. On peut également noter que le rapport I_{pa}/I_{pc} est très proche de l'unité et augmente avec la vitesse, mettant en évidence un procédé de transfert d'un électron aux électrodes (Équation 26) [180,209,211].

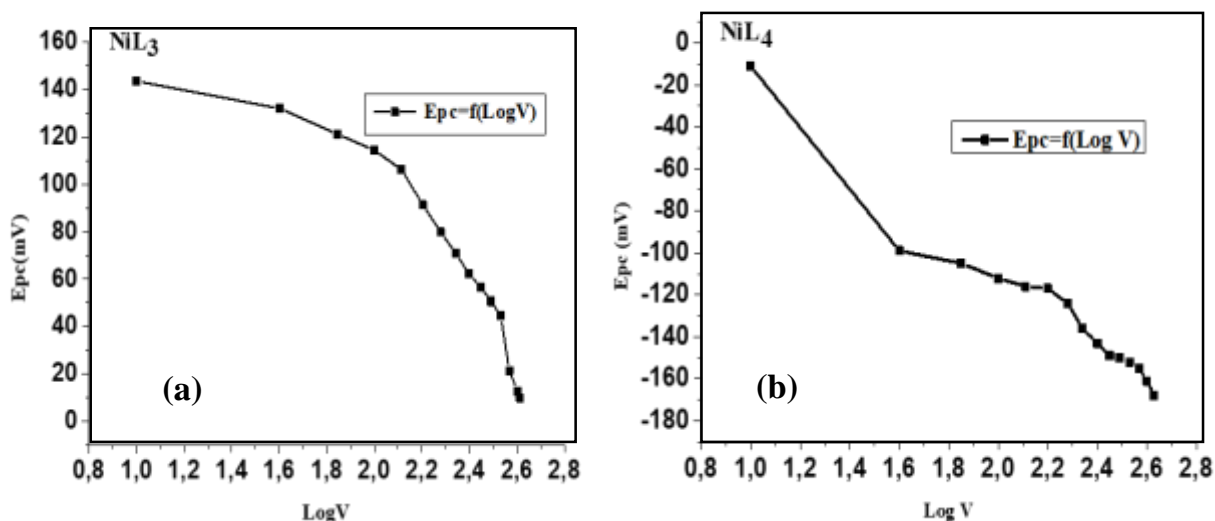
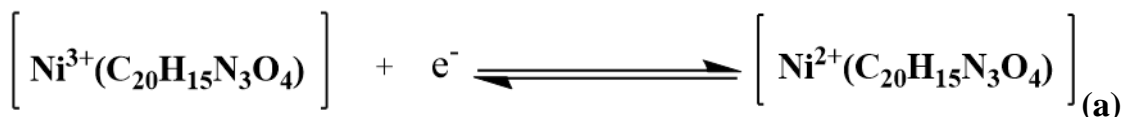


Figure 105. Variation de E_{pc} en fonction de $\text{Log } V$ pour les complexes [NiL₃] (a) et [NiL₄] (b)



Equation 26 : Réaction de transfert d'électron dans les complexes [NiL₃] (a) et [NiL₄] (b)

b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

Dans les voltammogrammes des complexes $[\text{NiL}_3]$ et $[\text{NiL}_4]$, le courant du pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayages (Figures 106 et 107), ceci est en accord avec la nature purement diffusionnel du régime [209,211]. L'évolution des rapports des courants anodiques et cathodiques, permet de noter l'augmentation du rapport I_{pa}/I_{pc} en fonction des vitesses de balayage. Ce résultat corrobore avec la condition d'un système redox quasi-réversible de type Nernstien [209,211].

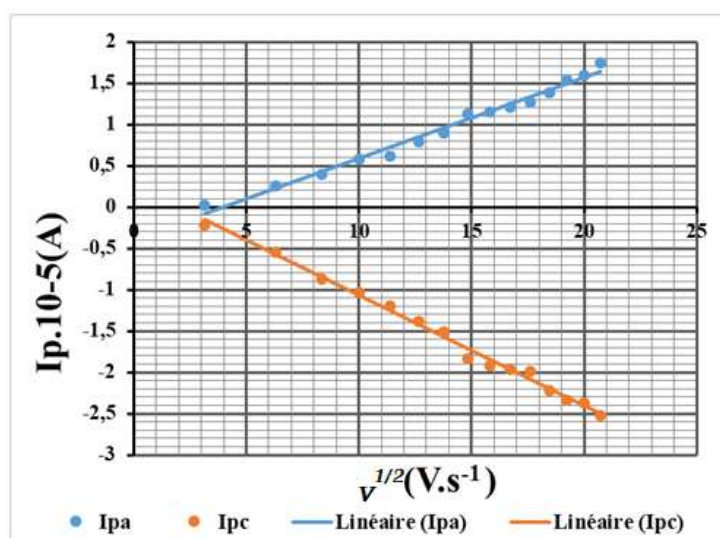


Figure 106. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[\text{NiL}_3]$

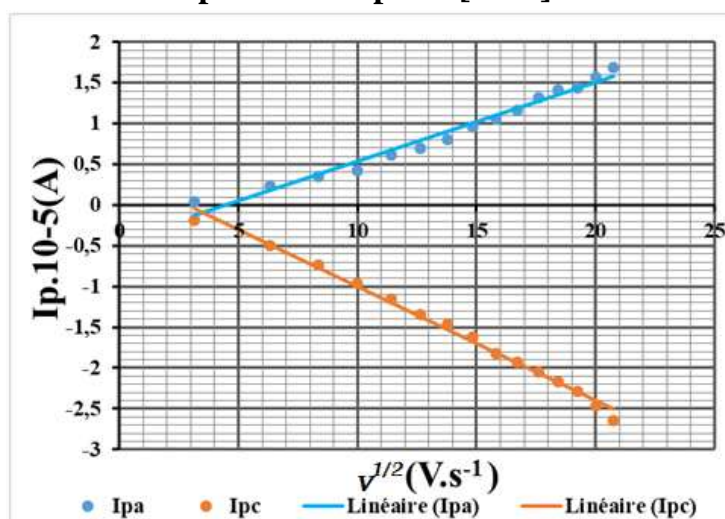


Figure 107. Évolution du courant des pics en fonction de la vitesse $I_p = f(V^{1/2})$ pour le complexe $[\text{NiL}_4]$

c) Effet du ligand sur les vitesses de balayage et les courants de pics des complexes

En comparant les comportements voltammétriques cycliques des complexes de $[\text{NiL}_3]$ et $[\text{NiL}_4]$, les intensités des pics des courants anodique et cathodique à des vitesses différentes, sont faibles dans le complexe $[\text{NiL}_4]$ comparé au complexe $[\text{NiL}_3]$. Il en est de même pour les rapports des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} et la différence de potentiels de pic à pic $|\Delta E|$. Nous pouvons attribuer ces divergences à l'effet stérique du ligand H_2L_4 dans lequel se trouvent des groupes naphtyles qui possèdent une forte densité électronique comparée à celles des groupes phényles contenus dans le ligand H_2L_3 .

d) Etude de l'électrodéposition des films sur l'électrode de carbone vitreux

L'électrodéposition des complexes $[\text{NiL}_3]$ et $[\text{NiL}_4]$ est étudiée par balayage répétitif de 20 cycles entre -1,5-1,5V et à la vitesse de balayage 10 m.s^{-1} (Figure 108).

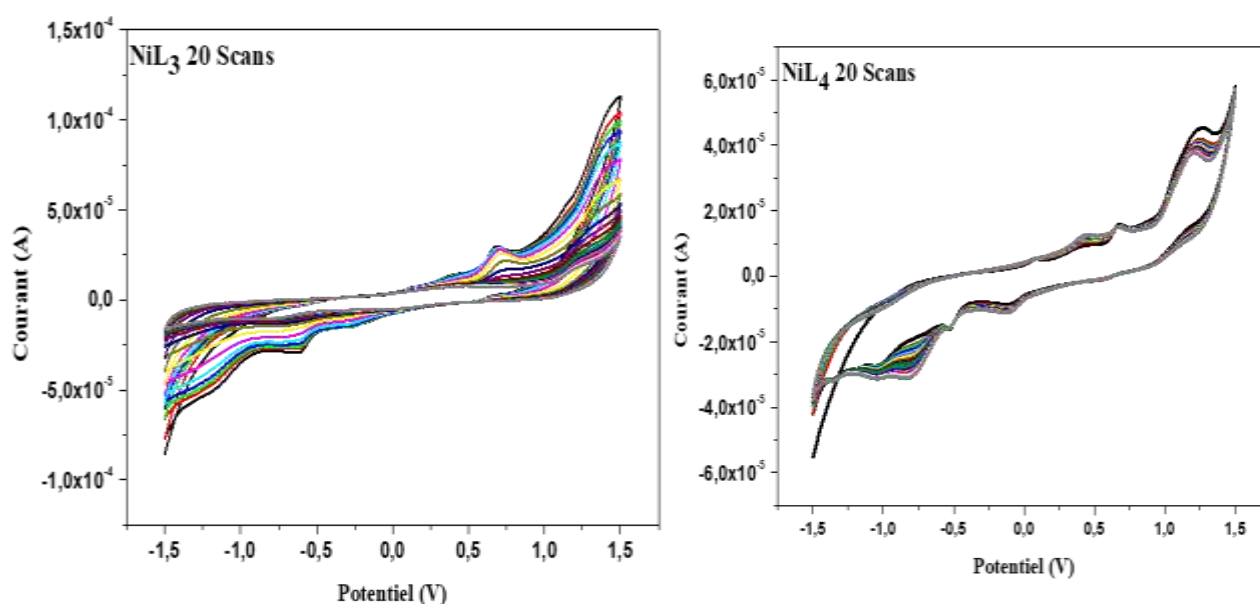


Figure 108. Balayage répétitif de 20 cycles à la vitesse 10 m.s^{-1} pour les complexes $[\text{NiL}_3]$ et $[\text{NiL}_4]$

Ce balayage répété de 20 cycles montre qu'il y a une augmentation considérable de l'amplitude des pics d'oxydation et de réduction dans le voltammogramme de complexe $[\text{NiL}_3]$, ce qui indique qu'un film s'est formé à la surface de l'électrode de carbone vitreux. En accord avec la littérature, nous pouvons dire qu'il y a absorption du composé à la surface de l'électrode au cours du balayage [209,211]. Par contre, il n'y a aucune augmentation considérable de l'amplitude des pics d'oxydation et de réduction dans le voltammogramme de complexe $[\text{NiL}_3]$, indiquant ainsi une absence de film à la surface de l'électrode de carbone vitreux. En accord avec la littérature, nous pouvons dire qu'il n'y a pas absorption du composé à la surface de l'électrode au cours du balayage [209,211].

L'étude du comportement électrochimique des bases de Schiff et de leurs complexes par voltammétrie cyclique, présente des déplacements de potentiels des pics cathodiques et anodiques avec l'apparition de nouveaux pics pour tous les complexes. Cette comparaison nous a permis de confirmer la réaction de complexation entre le cation métallique et les sites donneurs du ligand. Par ailleurs l'ensemble des complexes et des ligands se sont révélés électro actifs confirmant ainsi le transfert d'électron. En s'appuyant sur le lien qui existe entre la facilité d'un système à s'oxyder et son activité antioxydant, il est donc possible de prévoir le caractère antioxydant des composés des ligands et de leurs complexes.

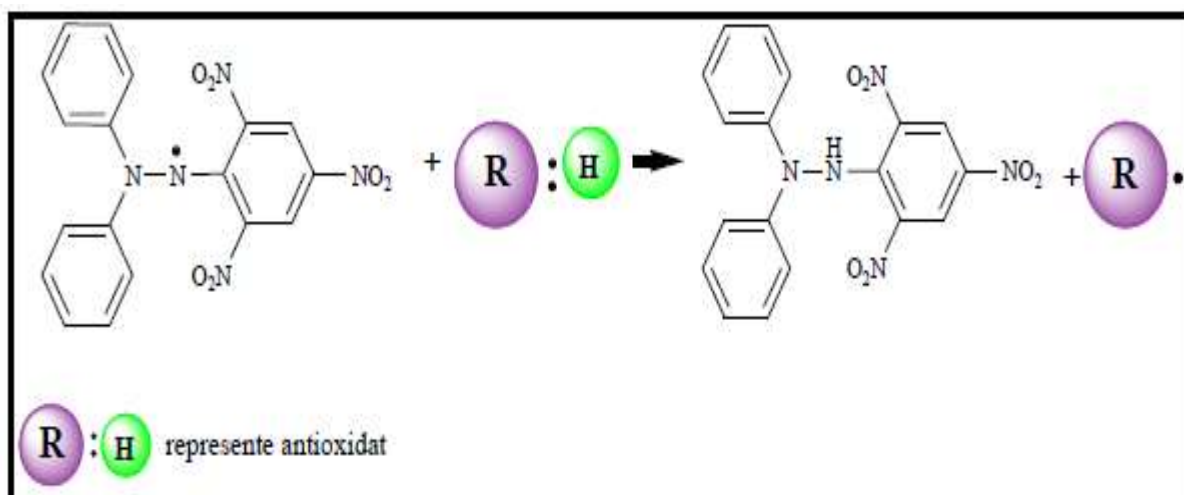
3.5. Étude des activités antioxydantes des ligands et des complexes

La mise en évidence de l'activité antioxydante *in vitro* des composés testés a été réalisée par le piégeage du radical libre DPPH, utilisant le Trolox comme standard. Le Trolox ou l'acide 3,4-dihydro-6-hydroxy-2, 5, 7,8-tétraméthyl-2H-1-benzopyrane-2-carboxylique, est un analogue hydrophile de la vitamine E. Comme cette dernière, il s'agit d'un antioxydant, qui est utilisé en biologie et en biochimie pour limiter les dommages dus au stress oxydant.

La méthode DPPH est la plus rapide, simple et peu coûteuse pour mesurer la capacité antioxydante des composés. Elle implique l'usage du radical libre 2,2-diphényles-1-picrylhydrazyl (DPPH•) et est largement utilisée pour tester la

capacité des composés à agir comme récupérateur de radical libre ou donneurs d'hydrogène et évaluer l'activité antioxydante des composés [195–197].

En effet la forme oxydée de DPPH a un maximum de l'absorption à 515-517 nm mais après la réaction avec l'antioxydant (c'est-à-dire après réduction de la DPPH), l'absorption diminue par suite de décoloration de DPPH (de pourpre à jaune). L'essai DPPH est donc basé sur le contrôle de la réduction de l'absorption maximum du DPPH (515-517 nm) qui est une conséquence de l'interaction des radicaux avec quelques antioxydants. L'équation 27 met en exergue le mécanisme réactionnel du test DPPH• entre l'espèce radicalaire DPPH• et un antioxydant (RH).



Equation 27: Mécanisme réactionnel du test DPPH• entre l'espèce radicalaire DPPH• et un antioxydant (RH)

Pour chaque échantillon, le test est répété trois fois et les densités optiques ont été lues au spectrophotomètre à 517 nm. Le tableau XXVIII présente l'ensemble des absorbances obtenues à l'issue du test de la capacité des ligands et des complexes à réduire l'absorption maximum du DPPH. Il en ressort que les absorbances des composés testés augmentent lorsque la concentration diminue.

Tableau XXVIII : Absorbances des échantillons à l'issue de l'incubation en fonction de la concentration

Échantillons testés	Concentrations (µg/mL)				
	200	100	50	25	12.5
Contrôle	1,182	1,182	1,182	1,182	1,182
H₂L₁	0,354	0,261	0,445	0,599	0,714
[CuL₁]₂	0,833	0,714	0,803	0,816	0,933
[CoL₁]₂	1,368	1,265	1,193	0,976	1,102
[NiL₁]₂	0,863	0,879	0,950	0,969	0,971
Contrôle	1,182	1,182	1,182	1,182	1,182
H₂L₂	0,126	0,143	0,130	0,154	0,282
[CuL₂]₂	1,262	1,220	1,093	1,030	1,001
[CoL₂]₂	2,216	2,348	1,162	1,061	1,076
[NiL₂]₂	0,956	0,954	1,057	1,067	1,0925
Contrôle	1,182	1,182	1,182	1,182	1,182
H₂L₃	0,745	0,676	1,028	1,044	1,090
[CuL₃]	2,374	1,764	1,3875	1,044	1,534
[CoL₃]	2,488	2,444	1,681	1,044	1,302
[NiL₃]	0,823	1,024	1,065	1,137	1,194
Contrôle	0,714	0,714	0,714	0,714	0,714
H₂L₄	1,303	0,963	0,736	0,691	0,611
[CuL₄]	1,175	0,743	0,616	0,652	0,631
[CoL₄]	1,312	0,904	0,713	0,660	0,607
[NiL₄]	1,1205	0,801	0,683	0,642	0,652
Trolox	0,067	0,071	0,076	0,262	0,413

Les absorbances obtenues ont été utilisées pour calculer le pourcentage d'activité antioxydante de chaque ligand et de leurs complexes, utilisant la formule ci-dessous

$$\% \text{ d'activité antioxydante} = \frac{[\text{Absorbance du Contrôle} - \text{Absorbance de l'essai}]}{\text{Absorbance du contrôle}} \times 100 \quad (2)$$

Le tableau XXIX regroupe les pourcentages d'activité antioxydante des ligands et des complexes à différentes concentrations.

Tableau XXIX : Activité antioxydante des échantillons à l'issue du test en fonction de la concentration

Echantillons testés	Concentrations ($\mu\text{g/mL}$)				
	12,5	25	50	100	200
H₂L₁	52,24	59,93	70,23	82,54	76,32
[CuL₁]₂	37,59	45,41	46,29	52,24	44,28
[CoL₁]₂	26,29	34,72	20,2	15,38	8,49
[NiL₁]₂	35,05	35,18	36,45	41,2	42,27
H₂L₂	81,14	89,7	91,3	90,43	91,57
[CuL₂]₂	15,59	18,39	26,89	31,1	33,04
[CoL₂]₂	9,83	18,66	22,27	28,03	29,19
[NiL₂]₂	26,92	28,63	29,3	36,05	36,19
H₂L₃	12,84	15,76	19,69	26,58	21,3
[CuL₃]	12,76	24,18	20,61	28,06	29,85
[CoL₃]	21,39	28,91	30,54	31,28	37,11
[NiL₃]	4,56	9,47	16,71	24,43	41,3
H₂L₄	14,5	7,12	12,17	13,99	21,79
[CuL₄]	11,69	14,72	27,87	36,27	21,09
[CoL₄]	21,78	31,16	37,11	43,11	23,57
[NiL₄]	9,51	10,08	10,08	30,08	22,19
Trolox	72,37	82,47	94,92	95,25	95,52

Les résultats obtenus du calcul des pourcentages d'activité antioxydante des ligands et des complexes à différentes concentrations, nous permet donc de faire une étude comparative des activités des ligands, des complexes et celles du Trolox utilisé comme référence antioxydante. Il en ressort de cette étude que dans la plus part des cas, les pourcentages d'activité antioxydante des ligands et des complexes augmentent avec la concentration.

3.5.1. Étude des activités antioxydantes des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes

Les figures 109 et 110 représentent les courbes d'évolution du pouvoir antioxydant à des concentrations différentes, des ligands H_2L_1 et H_2L_2 ainsi que de leurs complexes.

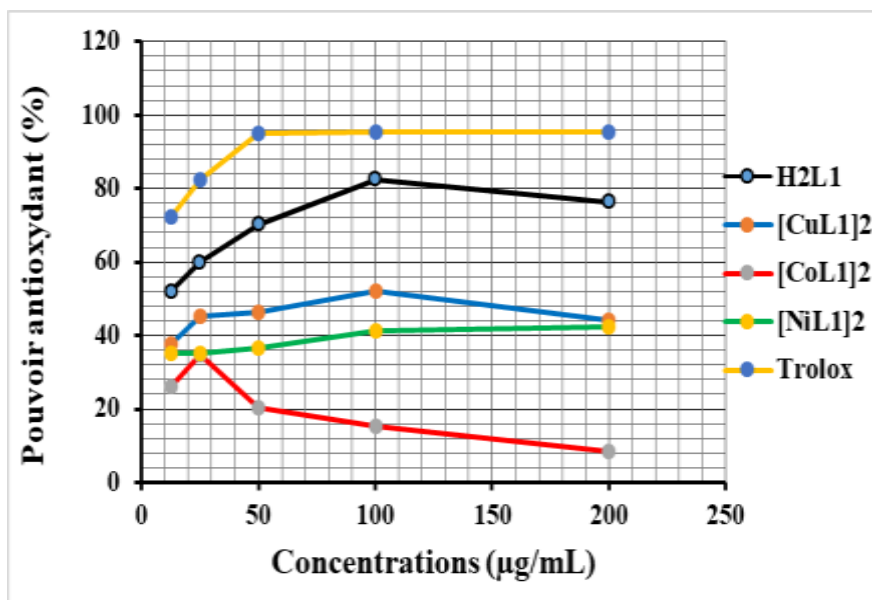


Figure 109. Évolution du pouvoir antioxydant de la base de Schiff H_2L_1 et ses complexes.

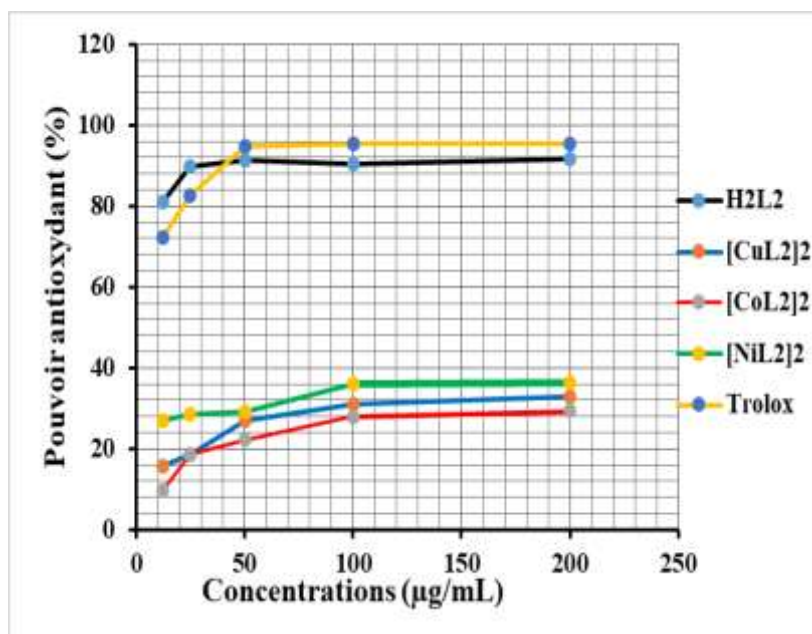


Figure 110. Évolution du pouvoir antioxydant de la base de Schiff H_2L_2 et ses complexes.

Il en ressort de cette étude que, la base de Schiff H_2L_1 et ses complexes ont tous des activités antioxydantes faibles comparées à celles du Trolox qui est la référence utilisée. Par ailleurs, les bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 présentent une importante activité antioxydante proche de celle du Trolox et qui évolue de la même façon. Cette importante activité antioxydante comparée à celles des complexes est certainement due à la présence des protons naphtholique et thiophénolique qui sont facilement donnés au radical DPPH[181,198]. On peut alors conclure que la réduction du radical DPPH par le ligand est dominée par le transfert de proton alors que celle des complexes est dominée par le transfert d'électron suite à la déprotonation du ligand[181,198].

3.5.2. Étude des activités antioxydantes des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes

Les figures 111 et 112 représentent les courbe d'évolution du pouvoir antioxydant à des concentrations différentes des ligands H_2L_3 et H_2L_3 et de leurs complexes.

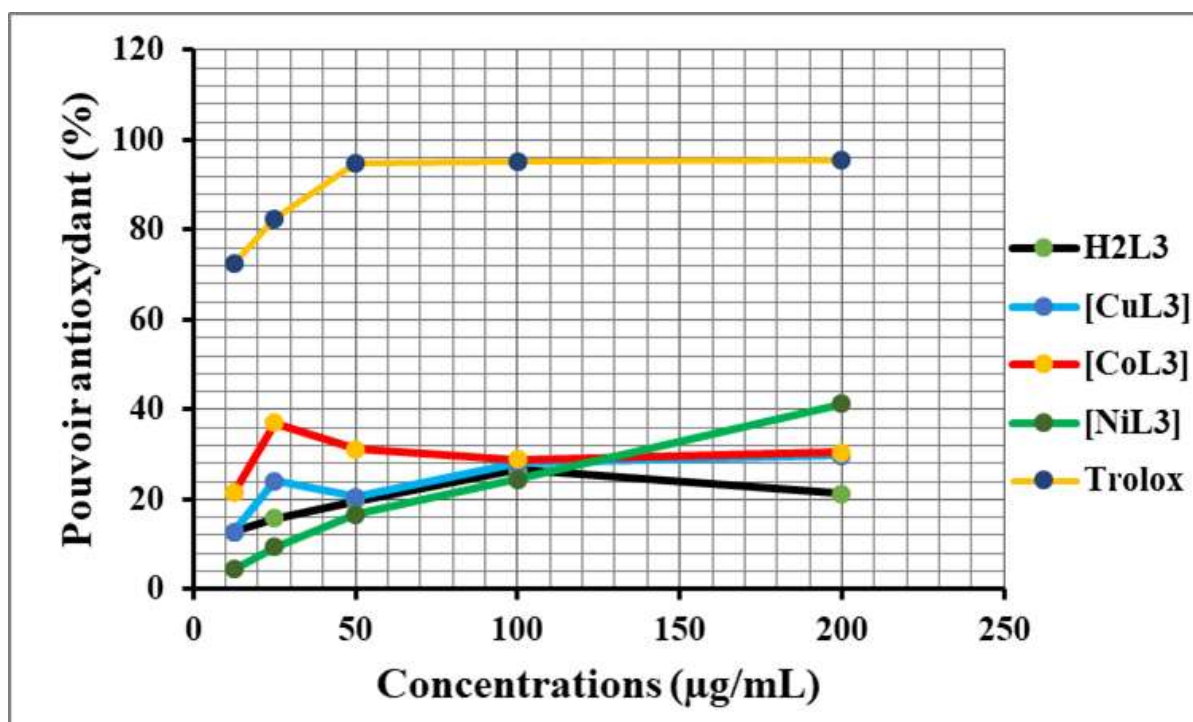


Figure 111. Évolution du pouvoir antioxydant de la base de Schiff H_2L_3 et ses complexes.

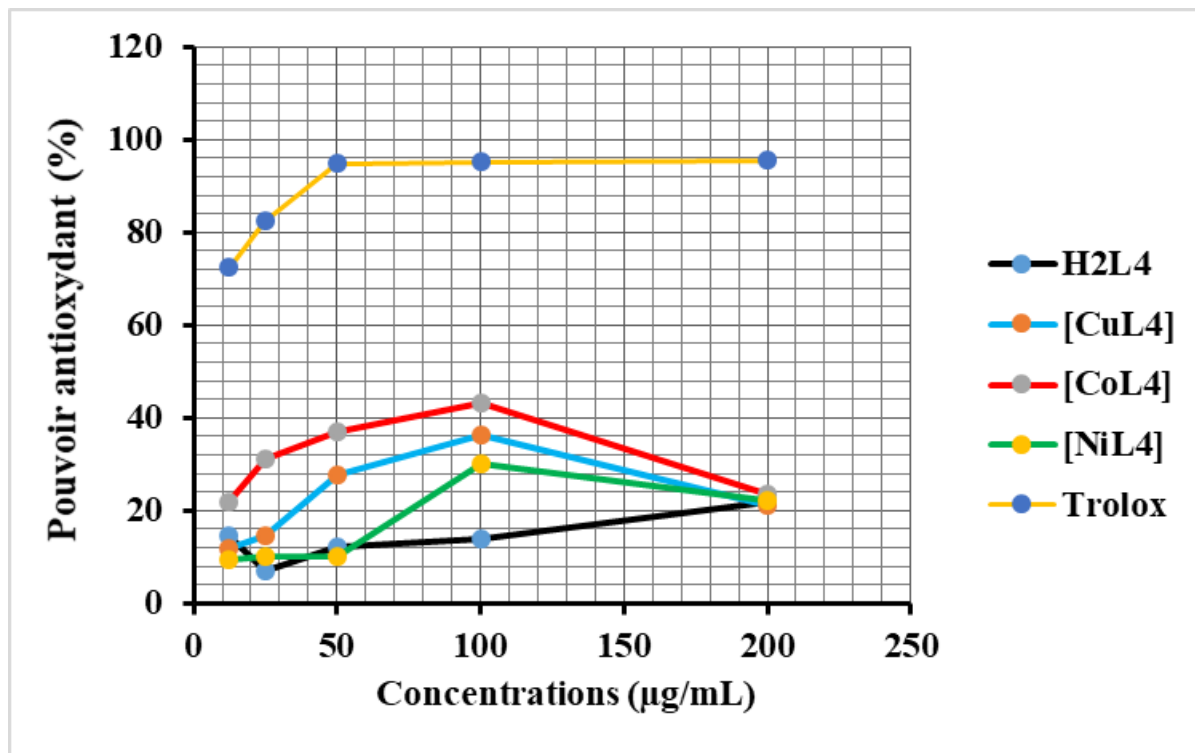


Figure 112. Évolution du pouvoir antioxydant de la base de Schiff H_2L_4 et ses complexes.

Il en ressort de cette étude que, les bases de Schiff H_2L_3 et H_2L_4 et leurs complexes ont tous des activités antioxydantes faibles comparées à celles du Trolox qui est la référence utilisée. Par ailleurs, tous les complexes présentent des activités antioxydantes importantes comparées à celle des bases de Schiff H_2L_3 et H_2L_4 . Cette importante activité antioxydante des complexes est en accord avec la littérature qui stipule que la complexation pourrait augmenter l'activité antioxydante [181,198]. On peut alors conclure que la réduction du radical DPPH par le ligand est dominée par le transfert de proton alors que celle des complexes est dominée par le transfert d'électron suite à la déprotonation du ligand [181,198]. Il est également à noter que les complexes $[CuL_3]$, $[CoL_3]$ et $[NiL_3]$ présentent des activités antioxydantes plus grandes comparées à celles des complexes $[CuL_4]$, $[CoL_4]$ et $[NiL_4]$ cela s'explique par le fait que les complexes $[CuL_3]$, $[CoL_3]$ et $[NiL_3]$ s'oxyde plus facilement que les complexes $[CuL_4]$, $[CoL_4]$ et

[NiL₄] qui ont un potentiel anodiques plus grands. Ce résultat a déjà été prouvé dans la littérature [181,198].

3.5.3. Détermination des IC₅₀ des bases de Schiff et de leurs complexes

Les différents pourcentages d'activité antioxydante ont été utilisés pour la détermination des IC₅₀ (la concentration de l'échantillon pouvant piéger 50% de DPPH') Yassa *et al.*, [214]. Pour obtenir les valeurs IC₅₀, les droites de régressions ont été tracées en utilisant les valeurs des différents pourcentages d'activité antioxydant en fonction du logarithme décimal des concentrations des échantillons [% d'activité antioxydant = $f(\log C)$]. Les équations des droites de régressions de forme $y = ax + b$ ont été utilisées. En supposant chaque fois que $y = 50$, on obtient $IC_{50} = 10^x$ où $x = (50 - b)/a$ [196,214].

La valeur IC₅₀ (autrement appelée concentration inhibitrice à 50%) ou EC₅₀ (Efficient Concentration à 50%) est ensuite déterminée pour les ligands, les complexes et le standard utilisé puis regroupée dans le tableau XXX. En effet la valeur IC₅₀ est définie comme étant la concentration de l'échantillon exigée pour donner une diminution de 50% de l'absorbance de la solution initiale du DPPH.

Tableau XXX: IC₅₀ des bases de Schiff et de leurs complexes.

Échantillons	IC ₅₀ (µg/mL)	Échantillons	IC ₅₀ (µg/mL)
H ₂ L ₁	13,75 ± 0,12	H ₂ L ₃	166,23 ± 0,90
[CuL ₁] ₂	43,19 ± 0,25	[CuL ₃]	73,93 ± 0,27
[CoL ₁] ₂	274,91 ± 0,65	[CoL ₃]	26,95 ± 0,72
[NiL ₁] ₂	178,06 ± 0,89	[NiL ₃]	184,92 ± 0,95
H ₂ L ₂	2,3 ± 0,23	H ₂ L ₄	274,78 ± 0,16
[CuL ₂] ₂	255,88 ± 0,56	[CuL ₄]	155,12 ± 0,28
[CoL ₂] ₂	36,06 ± 0,21	[CoL ₄]	41,3 ± 0,33
[NiL ₂] ₂	58,03 ± 0,76	[NiL ₄]	214,28 ± 0,38
Trolox	10,41 ± 0,62	Trolox	10,41 ± 0,62

3.5.3.1. Exploitation des IC_{50} des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes

La figure 113 représente l'histogramme comparatif des IC_{50} des bases de Schiff tridentées (H_2L_1 et H_2L_2) et de leurs complexes.

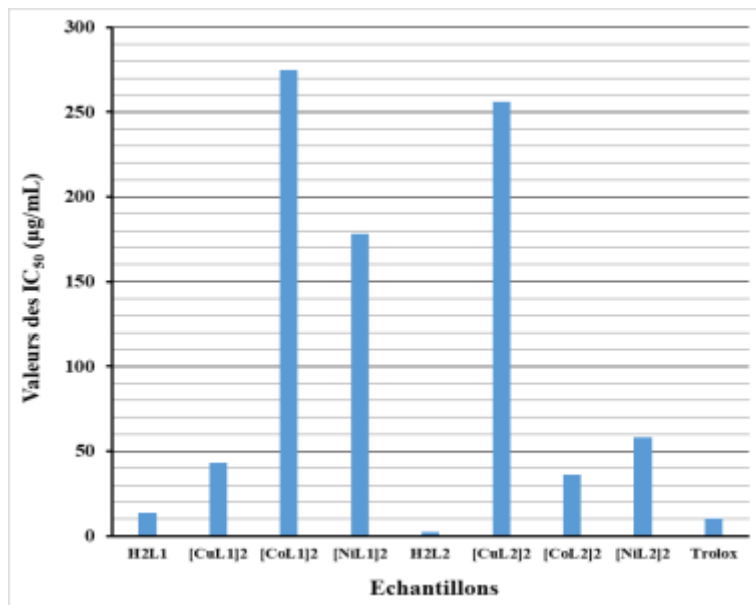


Figure 113. IC_{50} des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes.

Les IC_{50} sont inversement proportionnelles au pourcentage d'activité antioxydante. Donc pour les IC_{50} , les valeurs faibles reflètent un effet anti radicalaire important.

De cet histogramme, il est clair que les bases de Schiff tridentées H_2L_1 et H_2L_2 ont des activités anti radicalaires très significatives comparées aux complexes, mais la base de Schiff H_2L_2 se démarque et présente un effet anti radicalaire très important comparé aux autres composés testés et même comparés au Trolox utilisé comme standard. Lorsqu'on compare les effets anti radicalaires des deux bases de Schiff tridentées H_2L_1 et H_2L_2 , et en regardant leurs structures, on pourrait dire que la grosseur du cycle entraîne la diminution de l'effet anti radicalaire [181,198].

3.5.3.1. Exploitation des IC_{50} des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes

La figure 114 représente l'histogramme comparatif des IC_{50} des ligands H_2L_3 et H_2L_4 et de leurs complexes.

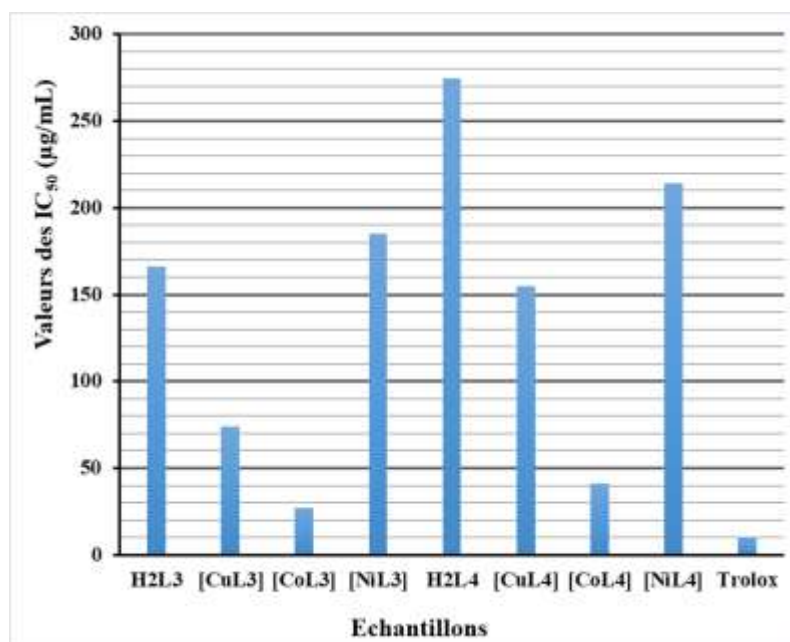


Figure 114. IC₅₀ des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes.

De cet histogramme, il est clair que les bases de Schiff tridentées H₂L₃ et H₂L₄ ont des activités anti radicalaires moins significatives comparées aux complexes et même comparé au Trolox utilisé comme standard. Lorsqu'on compare les effets anti radicalaires des deux bases de Schiff tétradentées H₂L₃ et H₂L₄, et en regardant leurs structures, on pourrait dire que la grosseur du cycle entraîne la diminution de l'effet anti radicalaire. Par ailleurs une étude comparative des valeurs de IC₅₀ des complexes dérivés des ligands H₂L₃ et H₂L₄ montre que les complexes des ligands H₂L₄ ont des activités anti radicalaires moins significatives comparées à celles des complexes des ligands H₂L₃. Ce qui confirme que l'augmentation de la grosseur du cycle pourrait diminuer l'effet anti radicalaire des composés[181,198].

3.6. Étude des activités antimicrobiennes *in vitro* des ligands et des complexes

Au cours de nos investigations, l'activité antimicrobienne a été évaluée contre cinq souches bactériennes en utilisant la méthode de diffusion de disque sur milieu de Mueller-Hinton gélosé et sur cinq souches fongiques et également par la méthode de diffusion de disque sur milieu SDA.

3.6.1. Étude des activités antimicrobiennes *in vitro* des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes

Le test de sensibilité bactérienne des ligands et des complexes a été évalué sur cinq souches bactériennes (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*, *Proteus mirabilis*) avec la ciprofloxacine comme antibiotique de référence tandis que le test de sensibilité fongique des ligands et des complexes a été évalué sur cinq souches fongiques de la famille des candidases (*Candida albicans*, *Candida glabrata*, *Candida tropicalis*, *Candida krusei*, *Candida parapsilosis*) avec la Ketoconazole comme antibiotique de référence.

3.6.1.1. Diamètres des zones d'inhibition (DZI) des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes

A l'issue des tests, l'action inhibitrice se traduit par l'apparition d'une zone d'inhibition autour du disque de papier imprégné par les composés testés. Les diamètres des zones d'inhibition (DZI) des bases de Schiff tridentées (H_2L_1 et H_2L_2) et de leurs complexes sur les souches bactériennes et fongiques, ont été mesurés et l'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans les Tableaux XXXI et XXXII. Les valeurs indiquées sont les moyennes de trois mesures des diamètres des zones d'inhibition des ligands et de leurs complexes.

Tableau XXXI: Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes sur les souches bactériennes

Souches bactériennes	Diamètres des zones d'inhibition								Standard <i>Ciprofloxacin</i>
	Échantillons testés								
	H ₂ L ₁	[CuL ₁] ₂	[CoL ₁] ₂	[NiL ₁] ₂	H ₂ L ₂	[CuL ₂] ₂	[CoL ₂] ₂	[NiL ₂] ₂	
<i>Escherichia coli</i>	-	-	12,00	-	6,00	10,33	-	-	28,75
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	12,50	12,00	-	-	-	-	12,00	30,50
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	-	-	8,33	4,50	4,00	-	6,00	26,00
<i>Enterococcus faecalis</i>	-	-	-	-	4,00	-	-	-	28,33
<i>Proteus mirabilis</i>	-	10,00	-	10,33	-	-	6,00	12,50	30,00

Tableau XXXII : Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes sur les souches fongiques

Souches fongiques	Diamètres des zones d'inhibition								Standard <i>Ketoconazole</i>
	Échantillons testés								
	H ₂ L ₁	[CuL ₁] ₂	[CoL ₁] ₂	[NiL ₁] ₂	H ₂ L ₂	[CuL ₂] ₂	[CoL ₂] ₂	[NiL ₂] ₂	
<i>Candida albicans</i>	-	-	-	-	12,75	-	-	12,00	46,33
<i>Candida glabrata</i>	-	-	-	-	-	-	-	12,00	40,00
<i>Candida tropicalis</i>	-	-	-	-	22,00	6,00	-	16,33	48,50
<i>Candida krusei</i>	-	-	-	-	20,00	-	-	12,12	48,00
<i>Candida parapsilosis</i>	4,00	-	-	-	-	4,00	-	17,75	44,33

(-) Signifie aucune activité 0,00 ± 0,00 mm.

Échantillon actif DZI ≥ 6,00 m

Les figures 115 et 116 représentent les histogrammes comparatifs des diamètres des zones d'inhibition des ligands H_2L_1 et H_2L_2 et de leurs complexes sur les souches bactériennes et fongiques respectivement.

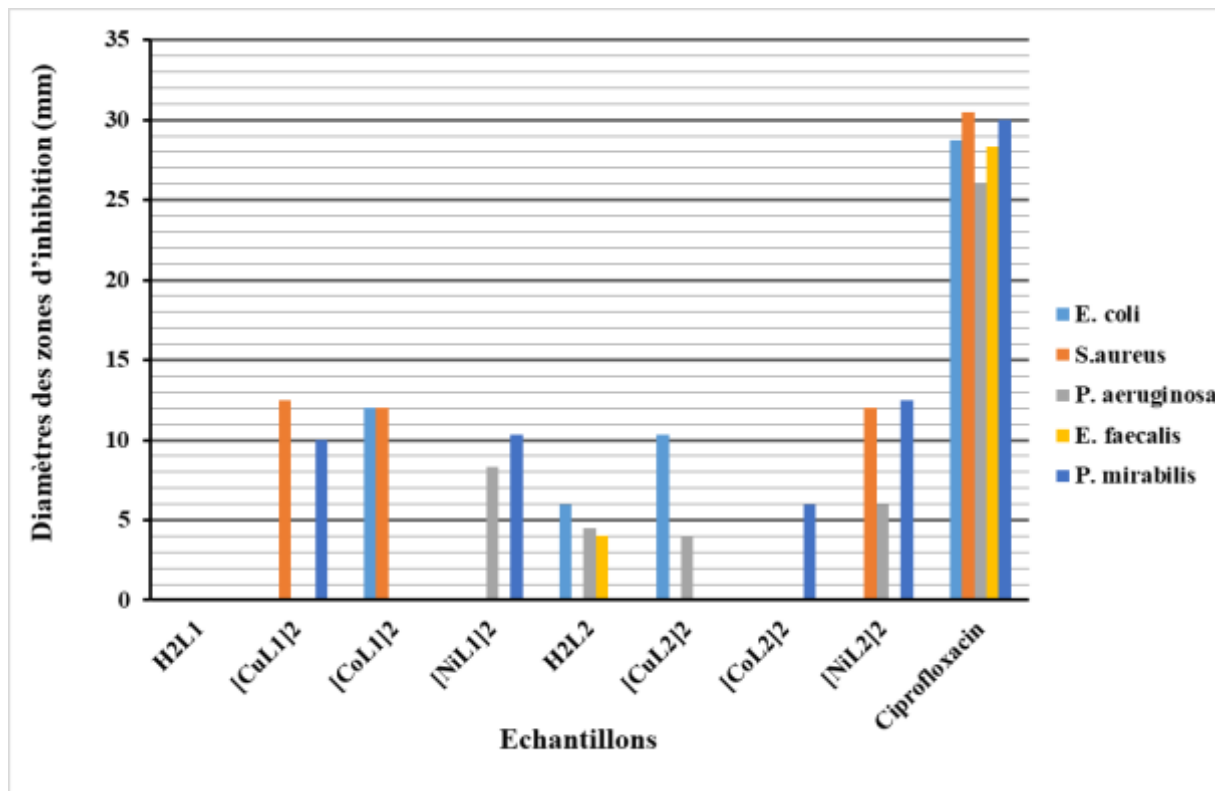


Figure 115. Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes

Les ligands tridentés et leurs complexes ont présentés des activités moins significatives comparés à la ciprofloxacine utilisée comme référence. Il est important de noter qu'aucune inhibition de la croissance bactérienne n'a été observée pour le ligand H_2L_1 alors que ses complexes $[CuL_1]_2$, $[CoL_1]_2$ et $[NiL_1]_2$ présentent des activités modérées sur *Escherichia coli* ($[CoL_1]_2$), *Staphylococcus aureus* ($[CuL_1]_2$ et $[CoL_1]_2$), *Pseudomonas aeruginosa* ($[NiL_1]_2$) et *Proteus mirabilis* ($[CuL_1]_2$ et $[NiL_1]_2$). À l'opposé, une faible inhibition de la croissance bactérienne a été observée pour le ligand H_2L_2 dont les complexes présentent des activités significative sur *Escherichia coli* ($[CuL_2]_2$), *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa* ($[NiL_2]_2$), *Proteus mirabilis* ($[NiL_2]_2$ et $[CoL_2]_2$).

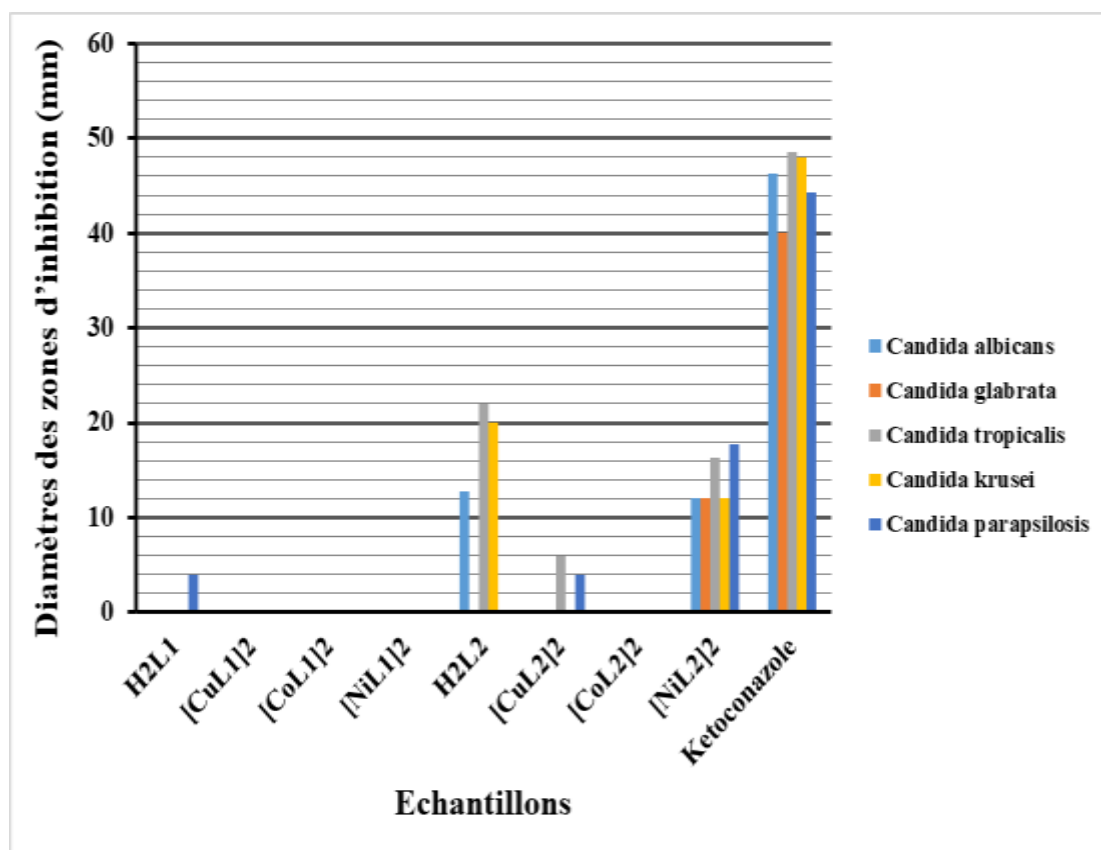


Figure 116. Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tridentés et de leurs complexes

Les ligands tridentés et leurs complexes ont présentés des activités antifongiques moins significatives comparées à la *Ketoconazole* utilisée comme référence. Il est important de noter qu'aucune inhibition de la croissance fongique n'a été observée pour le ligand H₂L₁ et les complexes [CuL₁]₂, [CoL₁]₂ et [NiL₁]₂ alors que le ligand H₂L₂ a présenté des activités significatives (DZI >10,00 mm) comparer à celles des complexes, sur *Candida albicans*, *Candida tropicalis*, *Candida krusei*. En revanche, le complexe de nickel [NiL₂]₂ présentent des activités modérées sur toutes les souches fongiques utilisées pour le test tandis que une faible inhibition de la croissance fongique (DZI ≤6,00 mm) a été observée pour le complexe [CuL₂]₂ sur *Candida tropicalis*, et *Candida parapsilosis*. En comparant les activités antifongiques des bases de Schiff H₂L₁ et H₂L₂, on pourrait à priori dire que la grosseur du cycle du naphthaldéhyde comparée à celle du salicyldéhyde a influencée l'activité de la base de Schiff H₂L₁ qui n'a présenté aucunes activités visibles [13,228,229].

À l'issus de la détermination des diamètres des zones d'inhibition, les échantillons sont ensuite exploités pour la détermination de leurs concentrations minimales inhibitrices (CMI), leurs concentrations minimales bactéricides (CMB) et leurs concentrations minimales fongicides (CMF).

3.6.1.2. Concentrations minimales inhibitrices (CMI) des bases de Schiff tridentées et de leurs complexes

Les concentrations minimales inhibitrices (CMI) des ligands et des complexes ont été déterminées par la méthode de micro dilution en milieu liquide comme décrit par Newton *et al.*, [217]. Il est question ici de déterminer les concentrations les plus basses en dessous desquelles aucune activité microbienne n'est observée Mativandlela *et al.*, [218].

Les tableaux XXXIII et XXXIV regroupent l'ensemble des résultats de la détermination des concentrations minimales inhibitrices (CMI), des concentrations minimales bactéricides (CMB) et des concentrations minimales fongicides (CMF):

- (MIC and MFC or MBC < 10 µg/mL): L'activité du composé est considérée comme significative.
- (10 ≤ MIC and MFC or MBC ≤ 256 µg/mL): L'activité du composé est considérée comme modérée.
- (MIC and MFC or MBC > 256 µg/mL) : L'activité du composé est considérée comme faible Kuete *et al.*, [230].
- (-) : concentrations > 256 µg/mL

Tableau XXXIII: Concentrations minimales inhibitrices (CMI), des concentrations minimales bactéricides (CMB) des bases de Schiff et de leurs complexes

Composés	Souches bactériennes									
	<i>Escherichia coli</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		<i>Enterococcus faecalis</i>		<i>Proteus mirabilis</i>	
	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC
H₂L₁	-	-	-	-	256	-	256	-	256	-
[CuL ₁] ₂	32	256	32	128	64	256	128	-	64	256
[CoL ₁] ₂	128	-	64	256	128	-	-	-	-	-
[NiL ₁] ₂	128	-	64	256	64	256	64	256	64	128
H₂L₂	-	-	-	-	256	-	128	-	128	-
[CuL ₂] ₂	128	-	128	-	64	-	128	-	256	-
[CoL ₂] ₂	128	-	64	-	64	-	256	-	256	-
[NiL ₂] ₂	128	-	128	-	64	-	64	256	64	128
Ciprofloxacin	2	2	1	2	2	8	4	4	2	8

Tableau XXXIV: Concentrations minimales inhibitrices (CMI), des concentrations minimales fongicides (CMF) des bases de Schiff et de leurs complexes.

Composés	Souches fongiques									
	<i>Candida albicans</i>		<i>Candida glabrata</i>		<i>Candida tropicalis</i>		<i>Candida krusei</i>		<i>Candida parapsilosis</i>	
	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC
H₂L₁	256	-	256	-	256	-	256	-	64	256
[CuL ₁] ₂	256	-	-	-	256	-	256	-	256	-
[CoL ₁] ₂	256	-	-	-	256	-	-	-	128	-
[NiL ₁] ₂	256	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H₂L₂	16	128	16	128	16	128	8	64	2	32
[CuL ₂] ₂	128	-	-	-	256	-	-	-	8	-
[CoL ₂] ₂	256	-	256	-	256	-	-	-	256	-
[NiL ₂] ₂	16	128	8	128	16	128	8	64	4	64
Ketoconazole	0,5	4	0,25	8	0,125	0,5	8	8	2	16

Il en ressort de ces deux tableaux que les souches fongiques choisies sont plus résistantes à nos composés comparé aux souches bactériennes choisies, ceci pour des concentrations allant jusqu'à 256 $\mu\text{g/mL}$. En revanche, dans le tableau XXXIV il est bien établi que la base de Schiff H_2L_2 et le complexe $[\text{NiL}_2]_2$ se sont comportés comme des bons fongicides avec des CMI $\leq 20 \mu\text{g/mL}$ et des CMF $\leq 128 \mu\text{g/mL}$ [230]. Il est également important de noter que la base de Schiff H_2L_3 présente une activité appréciable (CMI $\leq 20 \mu\text{g/mL}$) sur *Candida albicans*, *Candida krusei* et *Candida parapsilosis*[230]. On peut remarquer de très faibles activités antifongiques voire nulle de la part des complexes $[\text{NiL}_1]_2$ sur la totalité des souches fongiques utilisées.

Par ailleurs, dans le tableau XXXIII la plus part des composés synthétisés a présenté des activités antibactériennes modérée sur toutes les souches utilisées avec des CMI $\leq 256 \mu\text{g/mL}$ et des CMB $\leq 256 \mu\text{g/mL}$ [230]. On peut également noter des faibles concentrations inhibitrices chez les complexes $[\text{CuL}_1]_2$, $[\text{CoL}_1]_2$, $[\text{NiL}_1]_2$, $[\text{CuL}_2]_2$, $[\text{CoL}_2]_2$, $[\text{NiL}_2]_2$ comparer à celles de leurs ligands respectifs H_2L_1 et H_2L_2 . Ceci montre, en accord avec la littérature, que la complexation pourrait augmenter l'activité antimicrobienne. Cette augmentation de l'activité antimicrobienne des complexes des métaux comparée à celles des ligands peut s'expliquer sur la base de la théorie de la chélation d'une part et sur le concept de la perméabilité de la cellule du microorganisme d'autre part.

En ce qui concerne le concept de la perméabilité de la cellule du microorganisme, la membrane lipidique qui entoure la cellule favorise seulement le passage des matières solubles dans des lipides. Cela due à la liposolubilité qui est un facteur important qui contrôle l'activité antimicrobienne. Les complexes plus actifs que les ligands pourraient donc être plus lipophiles que les ligands [115,231].

Parlant de la chélation, la polarité des ions métalliques est réduite à un niveau élevé, cela due au chevauchement des orbitales atomiques du ligand et à la distribution partielle des charges positives du métal avec les atomes donneurs. En outre, la chélation augmente la délocalisation des électrons des orbitales p sur l'ensemble de l'anneau après la chélation et accroît la lipophilie du complexe. Cette lipophilie accroît la pénétration du complexe dans la membrane lipidique des bactéries ou de fongiques, augmentant ainsi leur bioviabilité et par conséquent l'activité biologique [115,231].

Pour une meilleure interprétation de ces résultats, il sera indispensable d'étudier le mécanisme d'action de ces composés sur les souches bactériennes.

3.6.2. Étude des activités antimicrobiennes *in vitro* des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes

Le test de sensibilité bactérienne des ligands et des complexes a été évalué sur cinq souches bactériennes (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*, *Proteus mirabilis*) avec la ciprofloxacine comme antibiotique de référence tandis que le test de sensibilité fongique des ligands et des complexes a été évalué sur cinq souches fongiques de la famille des candidases (*Candida albicans*, *Candida glabrata*, *Candida tropicalis*, *Candida krusei*, *Candida parapsilosis*) avec la Ketoconazole comme antibiotique de référence.

3.6.2.1. Diamètres des zones d'inhibition (DZI) des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes

À l'issue des tests, l'action inhibitrice se traduit par l'apparition d'une zone d'inhibition autour du disque de papier imprégné par les composés testés. Les diamètres des zones d'inhibition (DZI) des bases de Schiff tétradentées (H_2L_3 et H_2L_4) et de leurs complexes sur les souches bactériennes et fongiques, ont été mesurés et l'ensemble des résultats obtenus est regroupé dans les Tableaux XXXV et XXXVI. Les valeurs indiquées sont les moyennes de trois mesures des diamètres des zones d'inhibition des ligands et de leurs complexes.

Tableau XXXV: Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes sur des souches bactériennes

Souches bactériennes	Diamètres des zones d'inhibition								Standard <i>Ciprofloxacin</i>
	Échantillons testés								
	H ₂ L ₃	[CuL ₃]	[CoL ₃]	[NiL ₃]	H ₂ L ₄	[CuL ₄]	[CoL ₄]	[NiL ₄]	
<i>Escherichia coli</i>	-	8,33	10,50	-	6,00	12,00	12,00	-	28,75
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	10,33	7,00	-	-	-	-	-	30,50
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	-	6,50	-	-	6,00	6,00	4,12	26,00
<i>Enterococcus faecalis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	28,33
<i>Proteus mirabilis</i>	-	-	-	12,75	-	-	-	-	30,00

Tableau XXXVI: Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes sur des souches fongiques

Souches fongiques	Diamètres des zones d'inhibition								Standard <i>Ketoconazole</i>
	Échantillons testés								
	H ₂ L ₃	[CuL ₃]	[CoL ₃]	[NiL ₃]	H ₂ L ₄	[CuL ₄]	[CoL ₄]	[NiL ₄]	
<i>Candida albicans</i>	-	-	-	-	-	4,00	-	-	46,33
<i>Candida glabrata</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	40,00
<i>Candida tropicalis</i>	-	-	-	-	8,00	12,12	-	4,12	48,50
<i>Candida krusei</i>	7,00	-	-	-	-	6,00	-	-	48,00
<i>Candida parapsilosis</i>	8,50	-	6,00	-	-	-	-	4,00	44,33

(-) Signifie aucune activité 0,00 ± 0,00 mm.

Échantillon actif DZI ≥ 6,00 mm

Les figures 117 et 118 représentent les histogrammes comparatifs des diamètres des zones d'inhibition des ligands H_2L_3 et H_2L_4 et de leurs complexes sur les souches bactériennes et fongiques respectivement.

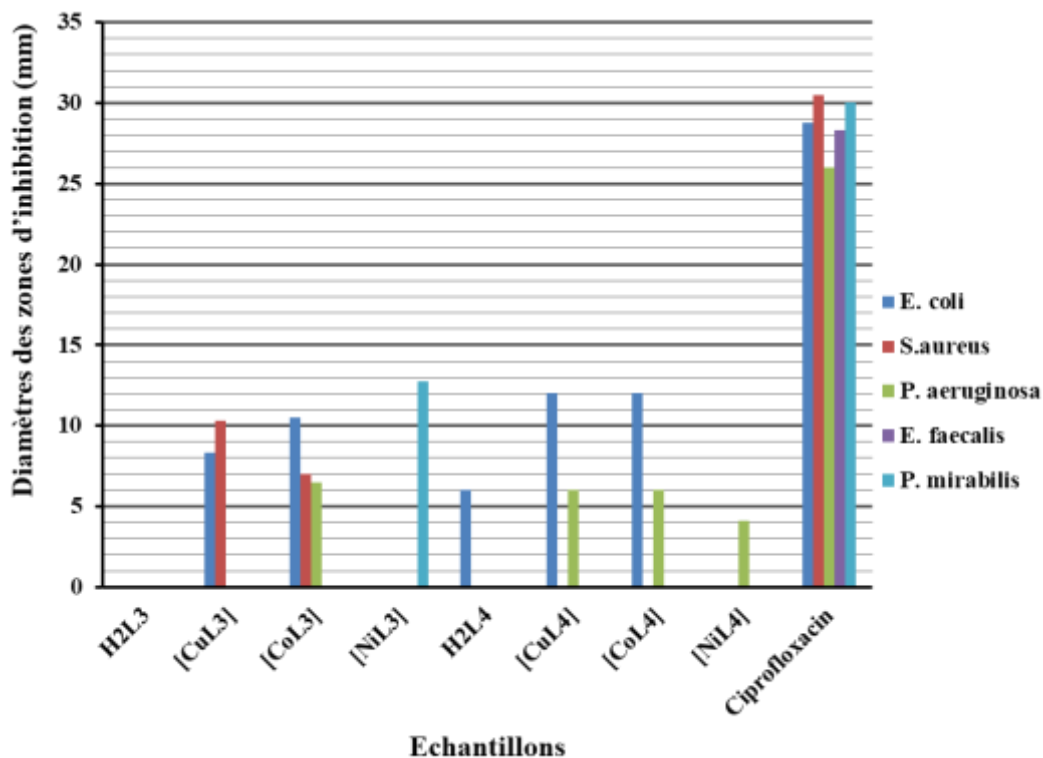


Figure 117. Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes sur les souches bactériennes.

Les ligands tétradentés et leurs complexes ont présentés des activités moins significatives comparés à la ciprofloxacine utilisée comme référence. Il est important de noter qu'aucune inhibition de la croissance bactérienne n'a été observée pour les ligands H_2L_3 et H_2L_4 alors que leurs complexes présentent des activités modérées sur *Escherichia coli* ([CuL₃], [CoL₃], [CuL₄] et [CoL₄]), *Staphylococcus aureus* ([CuL₃] et [CoL₃]), *Pseudomonas aeruginosa* ([CoL₃], [CuL₄], [CoL₄] et [NiL₄]) et *Proteus mirabilis* ([NiL₃]). À l'opposé, une faible inhibition de la croissance bactérienne a été observée pour le ligand H_2L_4 uniquement sur *Escherichia coli*. Nous devons aussi remarquer que, seule la souche *Enterococcus faecalis* résiste à tous les composés synthétisés.

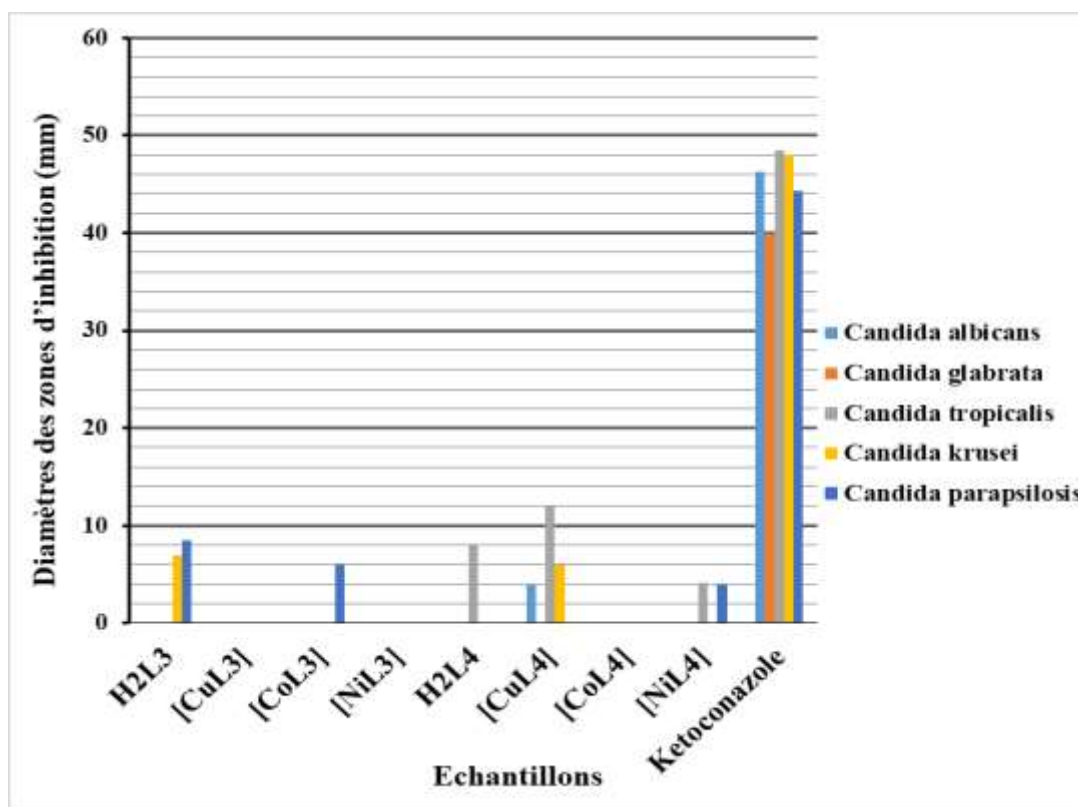


Figure 118. Diamètres des zones d'inhibition des bases de Schiff tétradentés et de leurs complexes sur les souches fongiques.

Les ligands tétradentés et leurs complexes ont présentés des activités antifongiques moins significatives comparées à la *Ketoconazole* utilisée comme référence. Il est important de noter qu'aucune inhibition de la croissance fongique n'a été observée pour les complexes [CoL₃], [CoL₄] et [NiL₃]. En revanche, une faible inhibition de la croissance fongique (DZI ≤ 6,00 mm) a été observée sur *Candida krusei* (H₂L₃ et [CuL₃]), *Candida parapsilosis* (H₂L₃, [CoL₃] et [NiL₄]), *Candida tropicalis* (H₂L₄, [CuL₄] et [NiL₄]). A l'opposé, le complexe de nickel [CuL₄] présente une activité significative (DZI >10,00 mm) comparé à celle du ligand H₂L₄, sur la souche *Candida tropicalis*. Ce qui corrobore avec l'affirmation selon laquelle la complexation pourrait rehausser l'activité antimicrobienne du ligand [13,228,229].

À l'issus de la détermination des diamètres des zones d'inhibition, les échantillons sont ensuite exploités pour la détermination de leurs concentrations minimales inhibitrices (CMI), leurs concentrations minimales bactéricides (CMB) et leurs concentrations minimales fongicides (CMF).

3.6.2.2. Concentrations minimales inhibitrices (CMI) des bases de Schiff tétradentées et de leurs complexes

Les concentrations minimales inhibitrices (CMI) des ligands et des complexes ont été déterminées par la méthode de micro dilution en milieu liquide comme décrit par Newton *et al.*, [217]. Il est question ici de déterminer les concentrations les plus basses en dessous desquelles aucune activité microbienne n'est observée Mativandlela *et al.*, [218].

Les tableaux XXXVII et XXXVIII regroupent l'ensemble des résultats de la détermination des concentrations minimales inhibitrices (CMI), des concentrations minimales bactéricides (CMB) et des concentrations minimales fongicides (CMF).

Sachant que :

- (MIC and MFC or MBC < 10 µg/mL): L'activité du composé est considérée comme significative.
- (10 ≤ MIC and MFC or MBC ≤ 256 µg/mL): L'activité du composé est considérée comme modérée.
- (MIC and MFC or MBC > 256 µg/mL) : L'activité du composé est considérée comme faible [230].
- (-) est utilisé pour les concentrations > 256 µg/mL

Tableau XXXVII: Concentrations minimales inhibitrices (CMI), des concentrations minimales bactéricides (CMB) des bases de Schiff et de leurs complexes

Composés	Souches bactériennes									
	<i>Escherichia coli</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		<i>Enterococcus faecalis</i>		<i>Proteus mirabilis</i>	
	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC
H₂L₃	128	-	128	-	8	128	128	-	64	128
[CuL ₃]	128	-	256	-	64	256	-	-	-	-
[CoL ₃]	128	-	64	256	128	-	-	-	128	-
[NiL ₃]	-	-	32	128	128	-	256	-	128	-
H₂L₄	64	256	32	128	128	-	-	-	-	-
[CuL ₄]	-	-	128	-	256	-	-	-	-	-
[CoL ₄]	128	-	64	256	32	128	256	-	128	-
[NiL ₄]	-	-	256	-	128	-	-	-	256	-
Ciprofloxacin	2	2	1	2	2	8	4	4	2	8

Tableau XXXVIII: Concentrations minimales inhibitrices (CMI), des concentrations minimales fongicides (CMF) des bases de Schiff et de leurs complexes

Composés	Souches fongiques									
	<i>Candida albicans</i>		<i>Candida glabrata</i>		<i>Candida tropicalis</i>		<i>Candida krusei</i>		<i>Candida parapsilosis</i>	
	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC
H₂L₃	64	256	-	-	128	-	64	256	32	128
[CuL ₃]	256	-	-	-	256	-	-	-	-	-
[CoL ₃]	256	-	256	-	128	-	256	-	128	-
[NiL ₃]	-	-	-	-	-	-	-	-	256	-
H₂L₄	256	-	-	-	256	-	256	-	64	256
[CuL ₄]	256	-	-	-	256	-	256	-	256	-
[CoL ₄]	128	-	128	-	128	-	128	-	128	-
[NiL ₄]	256	-	-	-	256	-	256	-	-	-
Ketoconazole	0,5	4	0,25	8	0,125	0,5	8	8	2	16

Il en ressort de ces deux tableaux que les souches fongiques choisies sont plus résistantes à nos composés comparé aux souches bactériennes choisies, ceci pour des concentrations allant jusqu'à 256 $\mu\text{g/mL}$. En revanche, dans le tableau XXXVIII il est important de noter que la base de Schiff H_2L_3 présente une activité appréciable ($\text{CMI} \leq 20 \mu\text{g/mL}$) sur *Candida albicans*, *Candida krusei* et *Candida parapsilosis* [230]. On peut remarquer de très faibles activités antifongiques voire nulle de la part des complexes $[\text{NiL}_3]$ et $[\text{NiL}_4]$ sur la totalité des souches fongiques utilisées.

Par ailleurs, dans le tableau XXXVII la plus part des composés synthétisés a présenté des activités antibactériennes modérées sur certaines souches utilisées avec des $\text{CMI} \leq 256 \mu\text{g/mL}$ et des $\text{CMB} \leq 256 \mu\text{g/mL}$ [230]. On peut également noter des faibles concentrations inhibitrices chez les complexes $[\text{CuL}_4]$, $[\text{NiL}_4]$ et $[\text{CuL}_3]$ comparé à celles des ligands. Ceci est en accord avec la littérature, que la complexation pourrait augmenter l'activité antimicrobienne. Cette augmentation de l'activité antimicrobienne des complexes des métaux comparée à celles des ligands peut s'expliquer sur la base de la théorie de la chélation d'une part et sur le concept de la perméabilité de la cellule du microorganisme d'autre part.

En ce qui concerne le concept de la perméabilité de la cellule du microorganisme, la membrane lipidique qui entoure la cellule favorise seulement le passage des matières solubles dans des lipides. Cela est dû à la liposolubilité qui est un facteur important qui contrôle l'activité antimicrobienne. Les complexes plus actifs que les ligands pourraient donc être plus lipophiles que les ligands [115,231].

Parlant de la chélation, la polarité des ions métalliques est réduite à un niveau élevé, cela due au chevauchement des orbitales atomiques du ligand et à la distribution partielle des charges positives du métal avec les atomes donneurs. En outre, la chélation augmente la délocalisation des électrons des orbitales p sur l'ensemble de l'anneau après la chélation et accroît la lipophilie du complexe. Cette lipophilie accroît la pénétration du complexe dans la membrane lipidique des bactéries ou des fongiques, augmentant ainsi leur bioviabilité et par conséquent l'activité biologique [115,231]. Pour une meilleure interprétation de ces résultats, il sera indispensable d'étudier le mécanisme d'action de ces composés sur les souches bactériennes.

CONCLUSION

Le défi de ce travail de thèse était de synthétiser des composés de coordination, de les caractériser, puis étudier leurs comportements électrochimiques et enfin évaluer leurs activités antibactériennes et antifongiques. Tout d'abord, deux bases de Schiff tridentées et deux bases de Schiff tétradentées ont été synthétisés respectivement par réaction de condensation entre 2-hydroxynaphtaldéhyde (salicyaldéhyde) et 2-aminothiophénol (H_2L_1 et H_2L_2) puis entre salicyaldéhyde (2-hydroxynaphtaldéhyde) et 4-nitro-orthophénylènediammine (H_2L_3 et H_2L_4). Puis des complexes de Co(II), Ni(II), Cu(II), ont également été synthétisés par la méthode de chauffage à reflux. Les bases de Schiff et les complexes obtenus ont été caractérisés à l'aide des méthodes physico-chimiques, spectroscopiques et thermiques connues. En suite le comportement électrochimique des ligands et des complexes a été cerné à l'aide de la voltammétrie cyclique. Les activités antibactériennes et antifongiques des bases de Schiff et de leurs complexes correspondant, ont été évaluées par la méthode de diffusion à travers la détermination des diamètres des zones d'inhibition (DZI) et des concentrations minimales inhibitrices (CMI), bactéricides (CMB) et fongicides (CMF). Tandis que leurs activités antioxydantes ont été évaluées par la méthode DPPH à travers la comparaison des pourcentages d'inhibition du radical DPPH.

L'analyse micro-élémentaire des bases de Schiff et de leurs complexes à montrer que les composés obtenus sont en accord avec les structures proposées et que les ratios de synthèses sont 1:2 pour les bases de Schiff tétradentés, 1:1 pour les bases de Schiff tridentés et 1:1 pour les différents complexes. Les analyses spectroscopiques RMN 1H et RMN ^{13}C ont confirmés les structures envisagées au terme de l'analyse micro-élémentaire à travers les signaux des différents protons et des carbones caractéristiques des composés synthétisés. L'analyse spectroscopique infrarouge a mis en évidence les différentes liaisons présentes dans les bases de Schiff et leurs complexes cela par le biais de leurs fréquences caractéristiques. Il en ressort que les bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 se sont coordonnées aux métaux à travers les atomes d'azote, d'oxygène et de soufre, tandis que les bases de Schiff H_2L_3 et H_2L_4 se sont coordonnées aux métaux à travers les deux atomes d'azote des groupes azométhines et les deux atomes d'oxygène des groupes hydroxyles fixés sur les cycles confirmant ainsi les natures tridentées et tétradentées des

bases de Schiff synthétisées. La spectroscopie UV-visible a permis de mettre en évidence les différentes transitions dans les complexes, justifier leurs couleurs et prévoir leurs structures géométriques. En absence des structures monocristallines, un environnement plan carré autour du métal a été envisagé pour les complexes $[\text{CuL}_1]_2$ et $[\text{CuL}_2]_2$ tandis qu'un environnement tétraédrique autour du métal a été envisagé pour les complexes de Co(II) et Ni(II) avec les ligands H_2L_1 et H_2L_2 . Par ailleurs, un environnement tétraédrique autour du métal a été envisagé pour les complexes Co(II) et Ni(II) tandis qu'un environnement plan carré autour du métal a été envisagé pour les complexes de Cu(II) avec les ligands H_2L_3 et H_2L_4 . Tout ceci sous réserve de la culture des monocristaux et de l'élucidation de la structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal.

L'analyse thermogravimétrique a montré que tous les complexes des bases de Schiff tétradentées se décomposent en une étape entre 100 et 550°C. Les complexes $[\text{CoL}_1]_2$, $[\text{CuL}_2]_2$, $[\text{NiL}_2]_2$ et $[\text{CoL}_2]_2$ quant à eux, se décomposent en deux étapes tandis que les complexes $[\text{CuL}_1]_2$, $[\text{NiL}_1]_2$ se décomposent en une seule étape.

Les composés synthétisés sont électro actifs dans la gamme de potentiel allant de -1,2 et 1,2V. L'étude des voltammogrammes met en évidence des systèmes redox Cu(II)/Cu(I), Co(III)/Co(II), Co(II)/Co(0) Ni(II)/Ni(I) et Ni(III)/Ni(II) pour les complexes des bases de Schiff tridentées tandis qu'on a les systèmes redox Cu(III)/Cu(II), Co(III)/Co(II), et Ni(III)/Ni(II) pour les complexes des bases de Schiff tétradentées. L'étude de la cinétique des différents systèmes montre que le régime est purement diffusionnel dans chaque cas et que les systèmes redox sont quasi-réversibles.

La corrélation entre le comportement électrochimique et les activités biologiques des ligands et des complexes a été justifiée par les résultats des activités antioxydantes des ligands et des complexes. Il ressort de cette étude que, toutes les bases de Schiff et leurs complexes ont des activités antioxydantes modérées comparées à celles du Trolox qui est la référence utilisée. Par ailleurs, les bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 présentent une importante activité antioxydante proche de celle du Trolox et qui évolue de la même façon. Cette importante activité antioxydante comparée à celles des complexes est certainement due à la présence des protons phénolique, naphtholique et thiophénolique qui sont facilement données au radical DPPH. Par contre tous les

complexes des bases de Schiff tétradentées H_2L_3 et H_2L_4 présentent des activités antioxydantes importantes comparées à celles des bases de Schiff H_2L_1 et H_2L_2 . Cette importante activité antioxydante des complexes est en accord avec la littérature qui stipule que la complexation pourrait augmenter l'activité antioxydante. On peut alors conclure que la réduction du radical DPPH par le ligand est dominée par le transfert de proton alors que celle des complexes est dominée par le transfert d'électron suite à la déprotonation du ligand. Lorsqu'on compare les effets anti radicalaires des deux bases de Schiff tétradentées H_2L_3 et H_2L_4 , et ceux des bases de Schiff tridentées H_2L_1 et H_2L_2 en regardant leurs structures, on pourrait dire que l'effet stérique du cycle naphthyl entraîne la diminution de l'effet anti radicalaire. Le potentiel du pic anodique est inversement proportionnel à l'effet antiradicalaire comme prévu dans la littérature, on peut alors dire que le potentiel du pic anodique est un indicateur dans la prévision de l'effet anti radicalaire d'un composé.

Il ressort de l'étude des activités antimicrobiennes que, les souches fongiques choisies sont plus résistantes à nos composés comparés aux souches bactériennes. Les complexes $[CuL_2]_2$, $[CoL_1]_2$, $[CuL_3]$, $[CoL_3]$, $[CuL_4]$, $[CoL_3]$ sont plus actifs que les ligands sur *Escherichia coli* tandis que les complexes $[CuL_1]_2$, $[CoL_1]_2$, $[NiL_2]_2$ et $[CuL_3]$ se sont révélés plus actifs que les ligands sur *Staphylococcus aureus*. Par ailleurs $[CuL_1]_2$, $[NiL_1]_2$, $[NiL_2]_2$ et $[NiL_3]$ se sont révélés plus actifs que les ligands sur *Proteus mirabilis*. La base de Schiff H_2L_2 et le complexe $[NiL_2]_2$ se sont comportés comme des bons fongicides avec des CMI ≤ 20 $\mu\text{g/mL}$ et des CMF ≤ 128 $\mu\text{g/mL}$. Il est également important de noter que la base de Schiff H_2L_2 présente une activité appréciable (CMI ≤ 20 $\mu\text{g/mL}$) sur *Candida albicans*, *Candida krusei* et *Candida parapsilosis*. Les activités antibactériennes élevées des complexes comparées à celles des ligands est en accord avec la littérature, qui stipule que la complexation pourrait augmenter l'activité antimicrobienne. Cette augmentation de l'activité antimicrobienne des complexes des métaux comparée à celles des ligands peut s'expliquer sur la base de la théorie de la chélation d'une part et sur le concept de la perméabilité de la cellule du microorganisme d'autre part. En ce qui concerne le concept de la perméabilité de la cellule du microorganisme, la membrane lipidique qui entoure la cellule favorise seulement le passage des matières solubles dans des lipides. La liposolubilité qui est un facteur

important qui contrôle l'activité antimicrobienne. Les complexes plus actifs que les ligands pourraient donc être plus lipophiles que les ligands. Parlant de la chélation, la polarité des ions métalliques est réduite à un niveau élevé, cela due au chevauchement des orbitales atomiques du ligand et à la distribution partielle des charges positives du métal avec les atomes donneurs. En outre, la chélation augmente la délocalisation des électrons des orbitales p sur l'ensemble de l'anneau après la chélation et accroît la lipophilie du complexe. Cette lipophilie accroît la pénétration du complexe dans la membrane lipidique des bactéries ou de fongiques, augmentant ainsi leur bioviabilité et par conséquent l'activité biologique.

Nous allons approfondir notre recherche, en réalisant la culture des monocristaux, dans le but d'avoir une idée exacte sur les structures des composés à travers la diffraction aux rayons-X (DRX) sur monocristal. En exploitant l'électro activité des composés pour les appliquer en catalyse, comme inhibiteur de corrosion ou encore pour modifier les électrodes lors des réactions d'électrocatalyse ou électropolymérisation. En étudiant l'influence du solvant sur le comportement voltammétrique cyclique des ligands et des complexes, en synthétiser d'autres complexes mixtes avec les ligands tridentés H_2L_1 et H_2L_2 afin d'élargir la liste des possibilités d'agents antimicrobiens et antioxydants.

RÉFÉRENCES

REFERENCES

- [1] C. Decamps, A.L. Hantson, L. Niemiowski, É. Capiou, M. De Meyer., Synthèse de molécules d'intérêt biologique. Contribution à la synthèse des bastadines. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*. 14, 2010, 593-602.
- [2] D. Mohanambal, S. Arul Antony., Synthesis, Characterization and Antimicrobial activity of some novel schiff Base 3d Transition Metal Complexes Derived from Dihydropyrimidinone and 4-Aminoantipyrine. *Research Journal of Chemical Sciences*. 4, 2014, 1-6.
- [3] A. Rauf, A. Shah, K.S. Munawar, S. Ali, M.N. Tahir, M. Javed, A.M. Khan., Synthesis, physicochemical elucidation, biological screening and molecular docking studies of a Schiff base and its metal (II) complexes. *Arabian Journal of Chemistry*. 13, 2020, 1130–1141.
- [4] E.N. Mainsah, S.-J.E. Ntum, M.A. Conde, G.T. Chi, J. Raftery, P.T. Ndifon., Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Cobalt (II) Complex of a Schiff Base Derived from Isoniazid and Pyridine-4-Carboxaldehyde. *Crystal Structure Theory and Applications*. 8, 2019, 28-45.
- [5] S.-J.E. Ntum, A.G. Paboudam, A.M. Conde, L.D. Nyamen, A. Mohamadou, J. Raftery, P.T. Ndifon., Synthesis and Crystal Structure of N-(2-Pyridylmethyl)-L-Alanine) Isothiocyanate Cobalt(III). *Crystal Structure Theory and Applications*. 6, 2017, 39–56.
- [6] E. Gungor, S. Celen, D. Azaz, H. Kara., Two tridentate Schiff base ligands and their mononuclear cobalt (III) complexes: Synthesis, characterization, antibacterial and antifungal activities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 94, 2012, 216–221.
- [7] A. Mumtaz, T. Mahmud, M.R. Elsegood, G.W. Weaver., Synthesis and characterization of new Schiff base transition metal complexes derived from drug together with biological potential study. *Journal Nuclear Medicine & Radiation Therapy*. 7, 2016, 1-4.

- [8] E.M. McGarrigle, D.G. Gilheany., Chromium- and manganese- salen promoted epoxidation of alkenes. *Chemical Reviews*. 105, 2005, 1563–1602.
- [9] Z. Guo, R. Xing, S. Liu, Z. Zhong, X. Ji, L. Wang, P. Li., Antifungal properties of Schiff bases of chitosan, N-substituted chitosan and quaternized chitosan. *Carbohydrate Research*. 342, 2007, 1329–1332.
- [10] G. Kumar, A. Kumar, N. Shishodia, Y.P. Garg, B.P. Yadav., Synthesis, spectral characterization and antimicrobial evaluation of schiff base Cu (II), Ni (II) and Co (II) novel macrocyclic complexes. *E-Journal of Chemistry*. 8, 2011, 1872-1880.
- [11] G. Kumar, D. Kumar, S. Devi, R. Johari, C.P. Singh., Synthesis, spectral characterization and antimicrobial evaluation of Schiff base Cu (II), Ni (II) and Co(II) complexes. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 45, 2010, 3056–3062.
- [12] S. Thirugnanaselvi, S. Kuttirani, I. Mohammed Bilal, D. Easwaramoorthy., (4Z)-4-(3-Phenyl allylidene amino)-3-hydroxy naphthalene-1-sulfonic acid (AC) and naphthalene-1-yl-thiophene-2-ylmethylene-amine (NT) as schiff bases antibacterial, antifungal. *International Journal of Chemical Science*. 14, 2016, 559-569.
- [13] E.N. Mainsah, P.T. Ndifon, E.N. Nfor, J.N. Njapba., Synthesis, characterization and antibacterial properties of some transition metal complexes of (1H-pyrrol-2-yl)-isonicotinoylhydrazone. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. 27, 2013, 395–404.
- [14] Md. Saddam Hossain, H. M. Tariqul, Md. Nuruzzaman, A. C. Sarker, B. M. Chaki, A. Latif, A. Alam, C.M. Zakaria, Md. Kudrat-E-Zahan, A Short Review on Antimicrobial Activity Study on Transition Metal Complexes of Ni Incorporating Schiff Bases. *Applied Chemistry*. 2, 2019, 1-16.
- [15] C.W. Dikio, B.J. Okoli, F.M. Mtunzi., Synthesis of new anti-bacterial agents: Hydrazide Schiff bases of vanadium acetylacetonate complexes. *Cogent Chemistry*. 3, 2017, 3-36.

- [16] F. Azam, S. Singh, S.L. Khokhra, O. Prakash., Synthesis of Schiff bases of naphtha [1, 2-d] thiazol-2-amine and metal complexes of 2-(2'-hydroxy) benzylideneaminonaphthothiazole as potential antimicrobial agents. *Journal of Zhejiang University Science B*. 8, 2007, 446–452.
- [17] S.K. Mohamed, A.A. Abdelhamid, M. Akkurt, P.E. Fanwick, A.M. Maharramov., 2-((E)-{[4-(Hydroxymethyl)phenyl]imino}methyl)phenol. *Acta Crystallographica*. 68, 2012, 1618–1628.
- [18] T.M. Fasina, O. Ogundele, I. Ayeni., Synthesis and biological properties of N₂O₂ Schiff bases derived from o-phenylenediamine and substituted salicylaldehydes. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 6, 2014, 816-819.
- [19] S.N. Kotkar, H.D. Juneja., Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Studies of N, O Donor Schiff Base Polymeric Complexes. *Journal of Chemistry*. 2013, 2013, 1–5.
- [20] M.A. Ashraf, K. Mahmood, A. Wajid, M.J. Maah, I. Yusoff., Synthesis, characterization and biological activity of Schiff bases. *International Conference on Chemistry and Chemical Process*. 10, 2011, 1–7.
- [21] J. Joseph, K. Nagashri, G.A.B. Rani., Synthesis, characterization and antimicrobial activities of copper complexes derived from 4-aminoantipyrine derivatives. *Journal of Saudi Chemical Society*. 17, 2013, 285–294.
- [22] C. Murli, D. Bhattacharyya, S.C. Gadkari., Front Matter, *Conference of Proceedings. American Institute of Physics*. 591, 2014, 1-15.
- [23] A. Jarrahpour, D. Khalili, E. De Clercq, C. Salmi, J.M. Brunel., Synthesis, antibacterial, antifungal and antiviral activity evaluation of some new bis-Schiff bases of isatin and their derivatives. *Molecules*. 12, 2007, 1720–1730.
- [24] R. Pallikkavil, M.B. Ummathur., Schiff Bases of Terephthalaldehyde with 2-Aminophenol and 2-Aminothiophenol and Their Metal Complexes. *Archives of Applied Science Research*. 4, 2012, 2223-2227.

- [25] E. Pahonțu, M. Proks, S. Shova, G. Lupașcu, D.-C. Ilieș, Ștefania-F. Bărbuceanu, L.-I. Socea, M. Badea, V. Păunescu, D. Istrati., Synthesis, characterization, molecular docking studies and in vitro screening of new metal complexes with Schiff base as antimicrobial and antiproliferative agents. *Applied Organometallic Chemistry*. 33, 2019, 1-17.
- [26] M. Gurjar, C. Ameta, R. Ameta, K. Meghwal, P. Punjabi., Microwave Assisted Synthesis, characterization and biological studies of isonicotinoylhydrazones and their Manganese (II) complexes. *European Chemical Bulletin*. 7, 2018, 52–58.
- [27] K. Liu, W. Shi, P. Cheng., The coordination chemistry of Zn (II), Cd (II) and Hg (II) complexes with 1, 2, 4-triazole derivatives. *Dalton Transactions*. 40, 2011, 8475–8490.
- [28] J.A. McCleverty, T.J. Meyer., Coordination chemistry of *s*, *p* and *f* metals, Comprehensive coordination chemistry, 2nd edition from biology to nanotechnology. *Journal of the American Chemical Society*. 4, 2004, 1921-1922.
- [29] K.L. Haas, K.J. Franz., Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology. *Chemical Reviews*. 109, 2009, 4921–4960.
- [30] M. R. Sato, P. B. da Silva, R. A. de Souza, K. C. dos Santos, M. Chorilli., Recent Advances in Nanoparticle Carriers for Coordination Complexes. *Current Topics in Medicinal Chemistry*. 15, 2015, 287-297.
- [31] Z. Hu, B.J. Deibert, J. Li., Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chemical Society Reviews*. 43, 2014, 5815–5840.
- [32] I. Warad, O. Ali, A. Al Ali, N.A. Jaradat, F. Hussein, L. Abdallah, N. Al-Zaqri, A. Alsalmeh, F.A. Alharthi., Synthesis and Spectral Identification of Three Schiff Bases with a 2-(Piperazin-1-yl)-N-(thiophen-2-yl methylene) ethanamine Moiety Acting as Novel Pancreatic Lipase Inhibitors: Thermal, DFT, Antioxidant, Antibacterial, and Molecular Docking Investigations. *Molecules*. 25, 2020, 1-15.

- [33] A.M. Yimer., Chemical Preparation, Spectro-Magnetic and Biocidal Studies on Some Divalent Transition Metal Complexes of Schiff's Base Derived from 1-Phenyl-2-(Pyridin-2-yl)ethane-1,2-dione and Ethylenediamine. *Modern Chemistry & Applications*. 2, 2014, 1-3.
- [34] M. Özdiñer, A. Atahan, S. Durmuş., Synthesis and Structural Characterization of N₂S₂O₂ type dimeric Schiff base. *Journal of New Results in Science*. 3, 2014, 42–46.
- [35] K.K. Sharma, R. Singh, N. Fahmi, R.V. Singh., Synthesis, coordination behavior, and investigations of pharmacological effects of some transition metal complexes with isoniazid Schiff bases. *Journal of Coordination Chemistry*. 63, 2010, 3071–3082.
- [36] W. Qin, S. Long, M. Panunzio, S. Biondi., Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules*. 18, 2013, 12264–12289.
- [37] K. Sztanke, A. Maziarka, A. Osinka, M. Sztanke., An insight into synthetic Schiff bases revealing antiproliferative activities. *In vitro Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 21, 2013, 3648–3666.
- [38] A.B. Sahare, R.B. Mohod., synthesis and study of some transition metal complexes of Schiff base ligand. *International Journal of Current Engineering and Scientific Research*. 6, 2019, 1377-1386.
- [39] K.C. Prakasha, G.M. Raghavendra, R. Harisha, D.C. Gowda., Design, synthesis and antimicrobial screening of amino acids conjugated 2-amino-4-arylthiazole derivatives. *International Journal Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 3, 2011, 120–125.
- [40] G. Kumar, D. Kumar, S. Devi, A. Kumar, R. Johari., Synthesis, Physical Characterization and Biological Evaluation of Schiff BaseCr (III), Mn (III) and Fe (III) Complexes. *E-Journal of Chemistry*. 7, 2010, 813-820.
- [41] G. Mathur, P.K. Sharma, S. Nain., A Review on Isatin Metal Complexes Derived from Schiff Bases. *Current Bioactive Compounds*. 14, 2018, 211–216.

- [42] A.M. Atria, Y. Moreno, E. Spodine, M.T. Garland, R. Baggio., A discrete dinuclear Cu (II)–Gd (III) complex derived from a Schiff base ligand, [CuGd(ems)(NO₃)₃H₂O]Cu(ems)(ems: N, N'-ethylene-bis-5-methoxy salicylaldimine). *Inorganica Chimica Acta*. 335, 2002, 1–6.
- [43] C.M. Da Silva, D.L. da Silva, L.V. Modolo, R.B. Alves, M.A. de Resende, C.V. Martins, Â. de Fátima., Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*. 2, 2011, 1–8.
- [44] S.-H. Zhang, C. Feng., Microwave-assisted synthesis, crystal structure and fluorescence of novel coordination complexes with Schiff base ligands. *Journal of Molecular Structure*. 977, 2010, 62–66.
- [45] E. Ali, M.R. Naimi-Jamal, M.G. Dekamin., Highly efficient and rapid synthesis of imines in the presence of nano-ordered MCM-41-SO₃H heterogeneous catalyst. *Scientia Iranica*. 20, 2013, 592–597.
- [46] M. Liu, M.A. Little, K.E. Jelfs, J.T. Jones, M. Schmidtman, S.Y. Chong, T. Hasell., Cooper, Acid-and base-stable porous organic cages: shape persistence and pH stability via post-synthetic “tying” of a flexible amine cage. *Journal of the American Chemical Society*. 136, 2014, 7583–7586.
- [47] R.M. Clarke, T. Storr., The chemistry and applications of multimetallic salen complexes. *Dalton Transactions*. 43, 2014. 9380–9391.
- [48] V. K. Rao, S.S. Reddy, B.S. Krishna, K.R.M. Naidu, C.N. Raju, S.K. Ghosh., Synthesis of Schiff's bases in aqueous medium: a green alternative approach with effective mass yield and high reaction rates. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 3, 2010, 217–223.
- [49] N. Nanjundan, R. Narayanasamy, S. Geib, K. Velmurugan, R. Nandhakumar, M.D. Balakumaran, P.T. Kalaichelvan., Distorted tetrahedral bis-(N, S) bidentate Schiff base complexes of Ni (II), Cu (II) and Zn (II): Synthesis, characterization and biological studies. *Polyhedron*. 110, 2016, 203–220.

- [50] S. Dutta, A. Chakravorty., Water soluble manganese (III) and manganese (IV) complexes of tridentate onco ligands. *Polyhedron*. 13, 1994, 1811–1816.
- [51] A. Bhattacharyya, B.N. Ghosh, K. Rissanen, S. Chattopadhyay., Synthesis, characterization and self-assembly of three dicyanamide bridged polynuclear copper (II) complexes with N₂O donor tridentate Schiff bases as blocking ligands. *Polyhedron*. 117, 2016, 138–147.
- [52] S. Bag, P.K. Bhaumik, S. Jana, M. Das, P. Bhowmik, S. Chattopadhyay., Syntheses and characterizations of square planar nickel (II) complexes with pendant ligands: Examples of bi-dentate bonding modes of potentially tri- and tetra-dentate Schiff bases. *Polyhedron*. 65, 2013, 229–237.
- [53] N. Sarkar, P.K. Bhaumik, S. Chattopadhyay., Manganese (III) complexes with tetradentate salicylaldehyde Schiff bases: Synthesis, structure, self assembly and catalase activity. *Polyhedron*. 115, 2016, 37–46.
- [54] M. Roy, A. Bauzá, A. Frontera, S. Banerjee, S. Halder, A. Saha., An experimental and computational investigations of supramolecular anion- $\pi/\pi-\pi/\pi$ -anion assemblies in mononuclear Zn (II) complexes with a versatile tetradentate N-donor Schiff base ligand. *Polyhedron*. 102, 2015, 764–772.
- [55] J. Pérez-Pérez, J.G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, J.C. Borbolla, D. Martínez-Otero, J.M. Vázquez-Pérez., Schiff pentadentate ligands based on an [ON₂O₂] core displaying structural isomerism and their coordination to dibutyltin moieties. *Inorganic Chemistry Communications*. 70, 2016, 75–78.
- [56] C. Krueger, P. Augustin, J. Pavlik, I. Nemeč, R. Boča, F. Renz., Iron (III) complexes with pentadentate Schiff-base ligands: Influence of crystal packing change and pseudohalido coligand variations on spin crossover. *Polyhedron*. 87, 2015, 194–201.
- [57] P. Ekmekcioglu, N. Karabocek, S. Karabocek, M. Emirik., Synthesis, structural and biochemical activity studies of a new hexadentate Schiff base ligand and its

- Cu (II), Ni (II), and Co (II) complexes. *Journal of Molecular Structure*. 1099, 2015, 189–196.
- [58] M. Ren, Z.-L. Xu, S.-S. Bao, T.-T. Wang, Z.-H. Zheng, R.A. Ferreira, L.-M. Zheng, L.D. Carlos., Lanthanide salen-type complexes exhibiting single ion magnet and photoluminescent properties. *Dalton Transactions*. 45, 2016, 2974–2982.
- [59] A.K. Asatkar, S.P. Senanayak, A. Bedi, S. Panda, K.S. Narayan, S.S. Zade., Zn(II) and Cu(II) complexes of a new thiophene-based salphen-type ligand: solution-processable high-performance field-effect transistor materials. *Chemical Communications*. 50, 2014, 7036–7039.
- [60] M. Azam, Z. Hussain, I. Warad, S.I. Al-Resayes, M.S. Khan, M. Shakir, A. Trzesowska-Kruszynska, R. Kruszynski., Novel Pd(II)–salen complexes showing high in vitro anti-proliferative effects against human hepatoma cancer by modulating specific regulatory genes. *Dalton Transactions*. 41, 2012, 10854–10864.
- [61] J. Cheng, K. Wei, X. Ma, X. Zhou, H. Xiang., Synthesis and photophysical properties of colorful salen-type Schiff bases. *The Journal of Physical Chemistry*. 117, 2013, 16552–16563.
- [62] A. Haikarainen, J. Sipilä, P. Pietikäinen, A. Pajunen, I. Mutikainen., Synthesis and characterization of bulky salen-type complexes of Co, Cu, Fe, Mn and Ni with amphiphilic solubility properties. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 14, 2001, 991–995.
- [63] C.J. Whiteoak, G. Salassa, A.W. Kleij., Recent advances with π -conjugated salen systems. *Chemical Society Reviews*. 41, 2012, 622–631.
- [64] S.M. Abdallah, M.A. Zayed, G.G. Mohamed., Synthesis and spectroscopic characterization of new tetradentate Schiff base and its coordination compounds of NOON donor atoms and their antibacterial and antifungal activity. *Arabian Journal of Chemistry*. 3, 2010, 103–113.

- [65] P. Krishnamoorthy, P. Sathyadevi, R.R. Butorac, A.H. Cowley, N.S. Bhuvanesh, N. Dharmaraj., Copper (I) and nickel (II) complexes with 1: 1 vs. 1: 2 coordination of ferrocenyl hydrazone ligands: Do the geometry and composition of complexes affect DNA binding/cleavage, protein binding, antioxidant and cytotoxic activities. *Dalton Transactions*. 41, 2012, 4423–4436.
- [66] S.T. Chew, K.M. Lo, S.K. Sinniah, K.S. Sim, K.W. Tan., Synthesis, characterization and biological evaluation of cationic hydrazone copper complexes with diverse diimine co-ligands. *Royal Society of Chemistry Advances*. 4, 2014, 61232–61247.
- [67] F. Kitamura, K. Sawaguchi, A. Mori, S. Takagi, T. Suzuki, A. Kobayashi, M. Kato, K. Nakajima., Coordination structure conversion of hydrazone–palladium (II) complexes in the solid state and in solution. *Inorganic Chemistry*. 54, 2015, 8436–8448.
- [68] M. Bagherzadeh, M. Zare., Synthesis and characterization of NaY zeolite-encapsulated Mn-hydrazone Schiff base: an efficient and reusable catalyst for oxidation of olefins. *Journal of Coordination Chemistry*. 65, 2012, 4054–4066.
- [69] R. Manikandan, P. Viswanathamurthi, M. Muthukumar., Ruthenium(II) hydrazone Schiff base complexes: Synthesis, spectral study and catalytic applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 83, 201, 297–303.
- [70] J.R. Dilworth, R. Hueting., Metal complexes of thiosemicarbazones for imaging and therapy. *Inorganica Chimica Acta*. 389, 2012, 3–15.
- [71] P.G. Cozzi., Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*. 33, 2004, 410–421.
- [72] N.R. Bader., Applications of schiff's bases chelates in quantitative analysis a review. *RASAYAN journal of Chemistry*. 3, 2010, 660–670.

- [73] H. Nazır, M. Yıldız, H. Yılmaz, M.N. Tahir, D. Ülkü., Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine. *Journal of Molecular Structure*. 524, 2000, 241–250.
- [74] A. Makal, W. Schilf, B. Kamiński, A. Szady-Chelmieniecka, E. Grech, K. Woźniak., Hydrogen bonding in Schiff bases–NMR, structural and experimental charge density studies. *Dalton Transactions*. 40, 2011, 421–430.
- [75] D. Maity, M.G. Drew, J.F. Godsell, S. Roy, G. Mukhopadhyay., Synthesis and characterization of Cu (II) complexes of tetradentate and tridentate symmetrical Schiff base ligands involving o-phenelenediamine, salicylaldehyde and diacetylmonoxime. *Transition Metal Chemistry*. 35, 2010, 197–204.
- [76] L. Spörkel, J. Jankowska, W. Thiel., Photoswitching of Salicylidene Methylamine: A Theoretical Photodynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry*. 119, 2015, 2702-2719.
- [77] S. Raunier, T. Chiavassa, F. Duvernay, F. Borget, J.-P. Aycard, E. Dartois, L. d’Hendecourt., Tentative identification of urea and formamide in ISO-SWS infrared spectra of interstellar ices. *Astronomy & Astrophysics*. 416, 2004, 165–169.
- [78] A.M. Asiri, K.O. Badahdah., Synthesis of some new anils: part 1. Reaction of 2-hydroxy-benzaldehyde and 2-hydroxynaphthaldehyde with 2-aminopyridine and 2-aminopyrazine. *Molecules*. 12, 2007, 1796–1804.
- [79] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh., Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid. *Applied Surface Science*. 239, 2005, 154–164.
- [80] M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M. Ghorbani, M.R. Arshadi., Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media. *Materials Chemistry and Physics*. 78, 2003, 800–808.

- [81] A. Yurt, A. Balaban, S.U. Kandemir, G. Bereket, B. Erk., Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel. *Materials Chemistry and Physics*. 85, 2004, 420–426.
- [82] B. Belete, H. chen-Hsiung, Electrocatalytic H₂ evolution of a Schiff-base assisted Cu(II) derivative as catalyst on homogeneous and heterogeneous phase. *Catalysis Communications*. 119, 2019, 111–114.
- [83] M. Kazemnejadi, A. Shakeri, M. Mohammadi, M. Tabefam., Direct preparation of oximes and Schiff bases by oxidation of primary benzylic or allylic alcohols in the presence of primary amines using Mn(III) complex of polysalicylaldehyde as an efficient and selective heterogeneous catalyst by molecular oxygen. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 14, 2017, 1917–1933.
- [84] M.A. Hassan, A.M. Omer, E. Abbas, W.M.A. Baset, T.M. Tamer., Preparation, physicochemical characterization and antimicrobial activities of novel two phenolic chitosan Schiff base derivatives. *Scientific Reports*. 8, 2018, 1–14.
- [85] A.G. Meyer, J.H. Ryan., 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Azomethine Ylides with Carbonyl Dipolarophiles Yielding Oxazolidine Derivatives. *Molecules*. 21, 2016, 935-948.
- [86] D.S. Malik, B. Nema., Antimicrobial activities of Schiff Bases: A review. *International Journal of Theoretical & Applied Sciences*. 8, 2016, 28-30.
- [87] W. Al Zoubi., Biological Activities of Schiff Bases and Their Complexes: A Review of Recent Works. *International Journal of organic chemistry*. 3, 2013, 73-95.
- [88] N. Chaudhary., In vitro antibacterial studies of some transition metal complexes of Schiff base derived from 2-aminophenol and furan-2-carbaldehyde. *Archives of Applied Sciences and Research*, 5, 2013, 227-231.
- [89] K. Siddappa, S. B. Mane., Pharmacological activity of (E)-3-2-(1-(1-Hydroxynaphthalen-2-Yl)Methyleneamino) Phenyl) -2-Methylquinazoline-4 (3h)

- One Schiff base And Its transition metal momplexes. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 5, 2013, 725-732.
- [90] P. Krishnamoorthy, P. Sathyadevi, R.R. Butorac, A.H. Cowley, N.S. Bhuvanesh, N. Dharmaraj., Copper(I) and nickel(II) complexes with 1:1 vs. 1: 2 coordination of ferrocenyl hydrazone ligands: Do the geometry and composition of complexes affect DNA binding/cleavage, protein binding, antioxidant and cytotoxic activities. *Dalton Transactions*. 41, 2012, 4423–4436.
- [91] G. Nizami, and R. Sayyed., Antimicrobial, electrochemical and thermodynamic studies of Schiff base complexes and their potential as anticarcinogenic and antitumor agents: A review. *Journal of Applied Chemistry*, 10, 2017, 40-51.
- [92] A. Basu., Metals in medicine: an overview. *Scientific Reviews and Chemical Communications*. 5, 2015, 77-87.
- [93] W. Maret., The metals in the biological periodic system of the elements: Concepts and conjectures. *International Journal of Molecular Sciences*. 17, 2016, 1-8.
- [94] H. Taghreed, Mahdi, T. Raheem, Ismael, H. Ahmed., Mixed Ligands (Schiff Bases, Antibiotics Drugs) Metal Complexes. *Amazon.com: Books*. 5, 2020, 23-45.
- [95] C. DavidáGarner., Bioinorganic chemistry: a personal perspective. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 21, 1997, 3903–3908.
- [96] M. Frezza, S. Hindo, D. Chen, A. Davenport, S. Schmitt, D. Tomco, Q. Ping Dou., Novel Metals and Metal Complexes as Platforms for Cancer Therapy. *Current Pharmaceutical Design*. 16, 2010, 1813–1825.
- [97] D.R. Williams, Metals-ligands, and cance. *Chemical Reviews*. 72, 1972, 203–213.
- [98] J. Leblanc et P. Verger., Les minéraux et Oligoéléments : 1ère partie : calcium, chrome, cobalt, cuivre, lithium, manganèse, molybdène. *CholéDoc*. 85, 2004, 1-383.
- [99] W. Mertz., The essential trace elements. *Science*. 213, 1981, 1332-1338.

- [100] C. Philippe., technique d'analyse des oligoéléments chez l'homme, Technique & documentation. *Lavoisier*. 1 and 2, 1995, 1-238.
- [101] CP. S. ski, T. Fraczek, M. Markowicz, E. Mikiciuk-Olasik., Development of copper based drugs, radiopharmaceuticals and medical materials. *Biometals*. 25, 2012, 1089–1112.
- [102] S. Medici, M. Peana, V.M. Nurchi, J.I. Lachowicz, G. Crisponi, M.A. Zoroddu., Noble metals in medicine: Latest advances. *Coordination Chemistry Reviews*. 284, 2015, 329–350.
- [103] S. Rafique, M. Idrees, A. Nasim, H. Akbar, A. Athar., Transition metal complexes as potential therapeutic agents. *Biotechnology and Molecular Biology Reviews*. 5, 2010, 38–45.
- [104] J. Dupont, G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira., Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: Recyclable Catalysts for Biphase Hydrogenation Reactions. *Journal of American Chemical Society*. 124, 2002, 4228–4229.
- [105] Weltgesundheits organisation. Oligo-éléments, éléments mineurs et éléments en traces dans le lait maternel, *Internationale Atomenergie-Organisation: rapport d'une étude collective OMS AIEA, Organisation Mondiale de la Santé*, Genève. 1989, 25-32.
- [106] E.L. Chang, C. Simmers, D.A. Knight., Cobalt(II) complexes as antiviral and antibacterial agents. *Pharmaceuticals*. 3, 2010, 1711–1728.
- [107] C.R. Munteanu, K. Suntharalingam., Advances in cobalt complexes as anticancer agents. *Dalton Transaction*. 44, 2015, 13796–13808.
- [108] K. Siddappa, B. Mane, M. Prabhu., (E)-3-2-(1-(2,4-Dihydroxyphenyl) ethyldeneamino)phenyl)-2-methylquinazoline-4(3H)-One Schiff base And Its transition metal complexes: A New Drug of choice against Methicillin-Resistant

- Staphylococcus aureus. Hindawi *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2014, 2014, 343-540.
- [109] D. Ghosh., Biometals in health and disease: a review. *World Journal of Pharmaceutical Research*. 5, 2016, 390-399.
- [110] M. Rowinska-Zyrek, J. Zakrzewska-Czerwinska, A. Zawilak-Pawlik, H. Kozlowski., Ni²⁺ chemistry in pathogens – a possible target for eradication. *Dalton Transaction*. 43, 2014, 8976–8989.
- [111] G. Psomas, D.P. Kessissoglou., Quinolones and non-steroidal anti-inflammatory drugs interacting with copper(II), nickel(II), cobalt(II) and zinc(II): structural features, biological evaluation and perspectives. *Dalton Transaction*. 42, 2013, 6252–6276.
- [112] P. Pfeiffer, Th. Besse, H. Pfitaner, W. Scholl and E. Thielert., Innere Komplexsalze der Aldimin- und Azoreihe. *Journal für praktische Chemie*. 149, 1937, 217-296.
- [113] S.M. Sondhi, S. Arya, R. Rani, N. Kumar, P. Roy., Synthesis, anti-inflammatory and anticancer activity evaluation of some mono-and bis-Schiff's bases. *Medicinal Chemistry Research*. 21, 2012, 3620–3628.
- [114] S. Murtaza, M.S. Akhtar, F. Kanwal, A. Abbas, S. Ashiq, S. Shamim., Synthesis and biological evaluation of schiff bases of 4-aminophenazone as an anti-inflammatory, analgesic and antipyretic agent. *Journal of Saudi Chemical Society*. 21, 2017, 359–372.
- [115] N. Arshad, M. Ahmad, M.Z. Ashraf, H. Nadeem., Spectroscopic, electrochemical DNA binding and in vivo anti-inflammatory studies on newly synthesized Schiff bases of 4-aminophenazone. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 138, 2014, 331–346.

- [116] B.S. Creaven, B. Duff, D.A. Egan, K. Kavanagh, G. Rosair, V.R. Thangella, M. Walsh., Anticancer and antifungal activity of copper (II) complexes of quinolin-2 (1H)-one-derived Schiff bases. *Inorganica Chimica Acta*. 363, 2010, 4048–4058.
- [117] Z.H. Chohan, M. Arif, Z. Shafiq, M. Yaqub, C.T. Supuran., In vitro antibacterial, antifungal & cytotoxic activity of some isonicotinoylhydrazide Schiff's bases and their cobalt (II), copper (II), nickel (II) and zinc (II) complexes. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. 21, 2006, 95–103.
- [118] E.M. McGarrigle, D.G. Gilheany., Chromium- and manganese- salen promoted epoxidation of alkenes. *Chemical Reviews*. 105, 2005, 1563–1602.
- [119] S.Y. Ebrahimipour, H. Khabazadeh, J. Castro, I. Sheikhshoaie, A. Crochet, K.M. Fromm., *Cis*-Dioxido-molybdenum (VI) complexes of tridentate ONO hydrazone Schiff base: Synthesis, characterization, X-ray crystal structure, DFT calculation and catalytic activity. *Inorganica Chimica Acta*. 427, 2015, 52–61.
- [120] O.S. Taskin, S. Dadashi-Silab, B. Kiskan, J. Weber, Y. Yagci., Highly efficient and reusable microporous Schiff base network polymer as a heterogeneous catalyst for CuAAC click reaction. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 216, 2015, 1746–1753.
- [121] D.S. Ahmed, G.A. El-Hiti, A.S. Hameed, E. Yousif, A. Ahmed., New tetra-Schiff bases as efficient photostabilizers for poly (vinyl chloride). *Molecules*. 22, 2017, 1-16.
- [122] H.C. Neu, T.D. Gootz., Antimicrobial chemotherapy. *Medical Microbiology 4th Edition*. 11, 1996, 7627-8029.
- [123] H. Keypour, M. Rezaeivala, M. Mirzaei-Monsef, K. Sayin, N. Dilek, H. Unver., Synthesis and characterization of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes with a new homopiperazine macrocyclic Schiff base ligand. *Inorganica Chimica Acta*. 432, 2015, 243–249.

- [124] H. Keypour, M. Liyaghati-Delshad, M. Rezaeivala, M. Bayat., Synthesis, characterization, antibacterial activities and theoretical studies of Mn (II) and Cd (II) complexes with new macrocyclic Schiff base ligands incorporating a phenanthroline head unit. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 12, 2015, 621–630.
- [125] H. Keypour, A. Shooshtari, M. Rezaeivala, F.O. Kup, H.A. Rudbari., Synthesis of two new N₂O₄ macroacyclic Schiff base ligands and their mononuclear complexes: Spectral, X-ray crystal structural, antibacterial and DNA cleavage activity. *Polyhedron*. 97, 2015, 75–82.
- [126] S.S. Mandal, K.I. Ansari, J.D. Grant III., Apoptosis and anti-tumour activities of manganese(III)-salen and -salphen complexes. *Dalton Transaction*. 28, 2009, 8525-8531.
- [127] K.I. Ansari, S. Kasiri, J.D. Grant, S.S. Mandal., Fe (III)-salen and salphen complexes induce caspase activation and apoptosis in human cells. *Journal of Biomolecular Screening*. 16, 2011, 26–35.
- [128] L. Cantas, S.Q.A. Shah, L.M. Cavaco, C. Manaia, F. Walsh, M. Popowska, H. Garelick, H. Bürgmann, H. Sørum, A brief multi-disciplinary review on antimicrobial resistance in medicine and its linkage to the global environmental microbiota. *Frontiers in Microbiology*. 14, 2013, 1-14.
- [129] Chakrawarti Prasun, S. R. Wakode., Synthesis, Characterization and Evaluation of Antimicrobial Activity of Various Mannich Bases of Isoindole-1-one Derivatives. *International Journal of Science and Research*. 4, 2015, 2624 – 2628.
- [130] K. Bockstae, A.V. Aerschot., Antimicrobial resistance in bacteria. *Central European Journal of Medicine*. 4, 2009, 141-155.
- [131] C.M. Schroeder, J. Meng, S. Zhao, C. DebRoy, J. Torcolini, C. Zhao, P.F. McDermott, D.D. Wagner, R.D. Walker, D.G. White., Antimicrobial Resistance

- of *Escherichia coli* O26, O103, O111, O128, and O145 from Animals and Humans. *Emerging Infectious Diseases Journal*. 8, 2002, 1409–1414.
- [132] M. Kohanski, D. Dwyer, J. Collins., How antibiotics kill bacteria: from targets to networks. *Nature Reviews Microbiology*. 8, 2010, 423–435.
- [133] J. Kriengkauykiat, J.I. Ito, S.S. Dadwal., Epidemiology and treatment approaches in management of invasive fungal infections. *Clinical Epidemiology*. 3, 2011, 175–191.
- [134] M.A. Ghannoum, L.B. Rice., Antifungal Agents: Mode of Action, Mechanisms of Resistance, and Correlation of These Mechanisms with Bacterial Resistance. *Clinical Microbiology Reviews*. 12, 1999, 501–517.
- [135] H.C. Neu, T.D. Gootz., Antimicrobial chemotherapy. *Medical Microbiology 4th Edition*. 11, 1996, 7627-8029.
- [136] P. A. Kokane, D. Phadtare, B. Bhairav and R. B. Saudagar., Review on Fungal Biomolecules. *International Journal (IJUPBS)*. 4, 2015, 169-183.
- [137] C. Zhang, J. Du, Z. Peng., Correlation between *Enterococcus faecalis* and persistent intraradicular infection compared with primary intraradicular infection: a systematic review. *Journal of Endodontics*. 41, 2015, 1207–1213.
- [138] M. Beganovic, M.K. Luther, L.B. Rice, C.A. Arias, M.J. Rybak, K.L. LaPlante., A review of combination antimicrobial therapy for *Enterococcus faecalis* bloodstream infections and infective endocarditis. *Clinical Infectious Diseases*. 67, 2018, 303–309.
- [139] A. Endimiani, F. Luzzaro, G. Brigante, M. Perilli, G. Lombardi, G. Amicosante, G.M. Rossolini, A. Toniolo., *Proteus mirabilis* bloodstream infections: risk factors and treatment outcome related to the expression of extended-spectrum β -lactamases. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 49, 2005, 2598–2605.

- [140] M. Ahariz, I. Loeb, P. Courtois., Candidoses orales et prothèses dentaires. *Revue de Stomatologie et de Chirurgie Maxillo-Faciale*. 111, 2010, 74–78.
- [141] J. Xiao, X. Huang, N. Alkhers, H. Alzamil, S. Alzoubi, T.T. Wu, D.A. Castillo, F. Campbell, J. Davis, K. Herzog., *Candida albicans* and early childhood caries: a systematic review and meta-analysis. *Caries Research*. 52, 2018, 102–112.
- [142] S. Anane, F. Khalfallah., Diagnostic biologique des candidoses systémiques: difficultés et perspectives. *Pathologie Biologie*. 55, 2007, 262–272.
- [143] D. Lye, A. Hughes, D. O'Brien, E. Athan., *Candida glabrata* prosthetic valve endocarditis treated successfully with fluconazole plus caspofungin without surgery: a case report and literature review. *European Journal of Clinical Microbiology and Infectious Diseases*. 24, 2005, 753-755.
- [144] S. Silva, M. Negri, M. Henriques, R. Oliveira, DW. Williams, J. Azeredo., *Candida glabrata*, *Candida parapsilosis* and *Candida tropicalis*: biology, epidemiology, pathogenicity and antifungal resistance. *FEMS Microbiology Reviews*. 36, 2012, 288-305.
- [145] P.L. Fidel, J.A. Vazquez, J.D. Sobel., *Candida glabrata*: review of epidemiology, pathogenesis, and clinical disease with comparison to *C.albicans*. *Clinical Microbiology Reviews*. 12, 1999, 80–96.
- [146] M. Goldman, J.C. Pottage Jr, D.C. Weaver., *Candida krusei* fungemia. Report of 4 cases and review of the literature. *Medicine*. 72, 1993, 143–150.
- [147] Y.H. Samaranayake, L.P. Samaranayake., *Candida krusei*: biology, epidemiology, pathogenicity and clinical manifestations of an emerging pathogen. *Journal of Medical Microbiology*. 41, 1994, 295–310.
- [148] J. R. Wingard, W. G. Merz, M. G. Rinaldi, T. R. Johnson, J. E. Karp, R. Saral., Increase in *Candida krusei* Infection among Patients with Bone Marrow Transplantation and Neutropenia Treated Prophylactically with Fluconazole. *The New England Journal of Medicine*. 325, 1991, 1274-1277.

- [149] S. Anane, E. Kaouech, B. Zouari, S. Belhadj, K. Kallel, E. Chaker., Les candidoses vulvovaginales : facteurs de risque et particularités cliniques et mycologiques. *Journal de Mycologie Médicale*. 20, 2010, 36–41.
- [150] A.C. Abreu, A.J. McBain, M. Simoes., Plants as sources of new antimicrobials and resistance-modifying agents. *Natural Product Reports*. 29, 2012, 1007–1021.
- [151] F. Prestinaci, P. Pezzotti, A. Pantosti., Antimicrobial resistance: a global multifaceted phenomenon, *Pathogens and Global Health*. 109, 2015, 309–318.
- [152] S.A. Zaki, S. Karande, Multidrug-resistant typhoid fever: a review. *The Journal of Infection in Developing Countries*. 5, 2011, 324–337.
- [153] A. Gnanamani, P. Hariharan, M. Paul-Satyaseela, Staphylococcus aureus: Overview of bacteriology, clinical diseases, epidemiology, antibiotic resistance and therapeutic approach, *Frontiers in Staphylococcus Aureus*. 45, 2017, 4–28.
- [154] E. A. Morell, M. Daniel, B. A. Balkin., Methicillin-Resistant *Staphylococcus Aureus*: A Pervasive Pathogen Highlights the Need for New Antimicrobial Development. *The Yale Journal of Biology and Medicine*. 83, 2010, 223–233.
- [155] S. Ciccarelli, I. Stolfi, G. Caramia., Management strategies in the treatment of neonatal and pediatric gastroenteritis. *Infection and Drug Resistance*. 6, 2013, 133-161.
- [156] E. Dun., Antifungal resistance in yeast vaginitis. *The Yale Journal of Biology and Medicine*. 72, 1999, 281-285.
- [157] J. Loeffler, D.A. Stevens., Antifungal drug resistance. *Clinical Infectious Diseases*. 36, 2003, 31–41.
- [158] S.G. Whaley, E.L. Berkow, J.M. Rybak, A.T. Nishimoto, K.S. Barker, P.D. Rogers., Azole Antifungal Resistance in *Candida albicans* and Emerging Non-*albicans Candida* Species, *Frontiers. Microbiology*. 7, 2017, 1-12.

- [159] S.J. Rehm, A. Tice., Staphylococcus aureus: methicillin-susceptible S. aureus to methicillin-resistant S. aureus and vancomycin-resistant S. aureus. *Clinical Infectious Diseases*. 51, 2010, 176–182.
- [160] A. Jafari-Sales, F. Farhadi, M. Ezdiyadi, D. Tarbiat-Nazloo., Study of antibiotic resistance pattern in methicillin-resistant Staphylococcus aureus isolated from clinical samples of hospitals in Tabriz–Iran. *International Journal of Biomedicine and Public Health*. 1, 2018, 71–75.
- [161] G. Garcia-Effron, D.P. Kontoyiannis, R.E. Lewis, D.S. Perlin., Caspofungin-resistant *Candida tropicalis* strains causing breakthrough fungemia in patients at high risk for hematologic malignancies. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 52, 2008, 4181–4183.
- [162] C.M. Da Silva, D.L. da Silva, L.V. Modolo, R.B. Alves, M.A. de Resende, C.V. Martins, Â. de Fátima., Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*. 2, 2011, 1–8.
- [163] Y. Zhou, M. Zhao, Y. Wu, C. Li, J. Wu, M. Zheng, L. Peng, S. Peng., A class of novel Schiff's bases: Synthesis, therapeutic action for chronic pain, anti-inflammation and 3D QSAR analysis. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 18, 2010, 2165–2172.
- [164] S. Kumar, M. S. Niranjana, K. C. Chaluvareddy, C. M. Jamakhandi, D. Kadadevar., Synthesis and antimicrobial study of some Schiff bases of sulphonamides. *Journal of Current Pharmaceutical Research*. 1, 2010, 39-42.
- [165] E. Yousif, E. Rentschler, N. Salih, J. Salimon, A. Hameed, M. Katan., Synthesis and antimicrobial screening of tetra Schiff bases of 1, 2, 4, 5-tetra (5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-yl) benzene. *Journal of Saudi Chemical Society*. 18, 2014, 269–275.
- [166] M. Rahangdale, G. Pethe, A. Yaul, A. Aswar., Synthesis, spectral characterization and antimicrobial studies of some transition metal complexes with ONNO-donor

- tetradentate ligand. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2, 2011, 341-348.
- [167] W. Mahmoud, G. Mohamed, M. El-Dessouky., Synthesis, structural characterization, in vitro antimicrobial and anticancer activity studies of ternary metal complexes containing glycine amino acid and the anti-inflammatory drug lornoxicam. *Journal of Molecular Structure*. 1082, 2015, 12–22.
- [168] G.G. Mohamed, E.M. Zayed, A.M.M. Hindy., Coordination behavior of new bis Schiff base ligand derived from 2-furan carboxaldehyde and propane-1,3-diamine. Spectroscopic, thermal, anticancer and antibacterial activity studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 145, 2015, 76–84.
- [169] O. Abdel-Rahman., Correlation between PD-L1 expression and outcome of NSCLC patients treated with anti-PD-1/PD-L1 agents: A meta-analysis. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*. 101, 2016, 75–85.
- [170] F. Chioma, A. Ekennia, C. Ibeji, S. Okafor, D. Onwudiwe, A. Osowole, O. Ujam., Synthesis, characterization, antimicrobial activity and DFT studies of 2-(pyrimidin-2-ylamino) naphthalene-1, 4-dione and its Mn(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*. 1163, 2018, 455–464.
- [171] F. Chioma, A. Ekennia, A. Osowole, S. Okafor, C. Ibeji, D. Onwudiwe, O.T. Ujam., Synthesis, characterization, in-vitro antimicrobial properties, molecular docking and DFT studies of 3-{(E)-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)imino] methyl}naphthalen-2-ol and Heteroleptic Mn(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes. *Open Chemistry*. 16, 2018, 184–200.
- [172] C. Festus, A. Ekennia, A. Osowole, L. Olasunkanmi, D. Onwudiwe, O. Ujam., Synthesis, experimental and theoretical characterization, and antimicrobial studies of some Fe(II), Co(II), and Ni(II) complexes of 2-(4, 6-dihydroxypyrimidin-2-ylamino) naphthalene-1, 4-dione. *Research on Chemical Intermediates*. 44, 2018, 5857–5877.

- [173] I. Sheikhshoaie, N. Lotfi, J. Sieler, H. Krautscheid, M. Khaleghi., Synthesis, structures and antimicrobial activities of nickel (II) and zinc (II) diaminomaleonitrile-based complexes. *Transition Metal Chemistry*. 43, 2018, 555–562.
- [174] A. Sobola, G. Watkins., Antimicrobial activity and Cu (II) complexes of Schiff bases derived from ortho-aminophenol and salicylaldehyde derivatives. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 5, 2013, 147–154.
- [175] S.-J.E. Ntum, A.G. Paboudam, A.M. Conde, L.D. Nyamen, A. Mohamadou, J. Raftery, P.T. Ndifon, Synthesis and Crystal Structure of N-(2-Pyridylmethyl)-L-Alanine) Isothiocyanate Cobalt(III). *Crystal Structure Theory and Applications*. 6, 2017, 39–56.
- [176] K.M. Raj, B.H. Mruthyunjayaswamy., Synthesis, spectroscopic characterization, electrochemistry and biological evaluation of some metal(II) complexes with ONO donor ligand containing benzo[b] thiophene and coumarin moieties. *Journal of Molecular Structure*. 1074, 2014, 572–582.
- [177] L.S. de Oliveira, M.A. Balbino, M.M.T. de Menezes, E.R. Dockal, M.F. de Oliveira., Voltammetric analysis of cocaine using platinum and glassy carbon electrodes chemically modified with Uranyl Schiff base films. *Microchemical Journal*. 110, 2013, 374–378.
- [178] I.C. Santos, M. Vilas-Boas, M. Piedade, C. Freire, M.T. Duarte, B. de Castro., Electrochemical and X-ray studies of nickel(II) Schiff base complexes derived from salicylaldehyde: Structural effects of bridge substituents on the stabilisation of the +3 oxidation state. *Polyhedron*. 19, 2000, 655–664.
- [179] I.P. Ejidike, P.A. Ajibade., Transition metal complexes of symmetrical and asymmetrical Schiff bases as antibacterial, antifungal, antioxidant, and anticancer agents: progress and prospects. *Reviews in Inorganic Chemistry*. 35, 2015, 191–224.

- [180] K.S. Shaju, K. Joby Thomas, K. Vidhya Thomas, P. Vinod., Comparative Cyclic Voltammetric studies of (S)-2-(anthracen-9(10H)-ylideneamino)-3-phenylpropanoic acid and its Cu(II) complex. *VISTAS-A Multidisciplinary Research Journal*. 7, 2018, 73-84.
- [181] S.A.H. Elbohy., Synthesis and Electrochemical Studies of Some Metal Complexes with Phosphorus Schiff Base Ligand. *International Journal of Electrochemical Science*. 8, 2013, 12384-12401.
- [182] M. Morena, J.-P. Cristol, L. Senécal, H. Leray-Moragues, D. Krieter, B. Canaud., Oxidative stress in hemodialysis patients: Is NADPH oxidase complex the culprit. *Kidney International*. 61, 2002, 109–114.
- [183] J. Pincemail, M. Meurisse, R. Limet, J.O. Defraigne., Méthodes d'évaluation du stress oxydatif chez l'homme: importance en matière de prévention. *Cancérologie*. 95, 1999, 1–4.
- [184] J. Pincemail, M. Meurisse, R. Limet, J.O. Defraigne., Stress oxydant, antioxydants nutritionnels et vieillissement. *Acta Medica International*. 4, 2001, 158-164.
- [185] S. Palazzetti, M.-J. Richard, A. Favier, I. Margaritis., Overloaded training increases exercise-induced oxidative stress and damage. *Canadian Journal of Applied Physiology*. 28, 2003, 588–604.
- [186] A. Favier., Le stress oxydant: intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *Journal de la société Chimique de France*. 270, 2013, 108-115.
- [187] A. Favier., Stress oxydant et pathologies humaines. *Annales Pharmaceutiques Françaises*. 64, 2006, 390–396.
- [188] S. Khokhar, R. Apenten., Iron binding characteristics of phenolic compounds: some tentative structure–activity relations. *Food Chemistry*. 81, 2003, 133–140.

- [189] G. Fabre, I. Bayach, K. Berka, M. Paloncýová, M. Starok, C. Rossi, J.-L. Duroux, M. Otyepka, P. Trouillas., Synergism of antioxidant action of vitamins E, C and quercetin is related to formation of molecular associations in biomembranes. *Chemical Communication*. 51, 2015, 7713–7716.
- [190] K. Jomova, M. Valko., Advances in metal-induced oxidative stress and human disease. *Toxicology*. 283, 2011, 65–87.
- [191] M. Andjelković, J. Van Camp, B. De Meulenaer, G. Depaemelaere, C. Socaciu, M. Verloo, R. Verhe., Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups. *Food Chemistry*. 98, 2006, 23–31.
- [192] A. El Hassane, S. Shah, N. Hassan, N. El Moussaoui, R. Ahmad, M. Zulkefeli, J. Weber., Antioxidant activity of hispidin oligomers from medicinal fungi: a DFT study. *Molecules*. 19, 2014, 3489-3507.
- [193] F. Di Meo, V. Lemaure, J. Cornil, R. Lazzaroni, J.L. Duroux, Y. Olivier, P. Trouillas., Free radical scavenging by natural polyphenols: atom versus electron transfer. *The Journal of Physical Chemistry. A*. 117, 2013, 2082-2092.
- [194] G. Cao, H.M. Alessio, R. Cutler., Oxygen-radical absorbance capacity assay for antioxidants. *Free Radical Biology and Medicine*. 14, 1993, 303-311.
- [195] M. Karekal, V. Biradar, M. Mathada., Synthesis, characterization, antimicrobial, DNA cleavage, and antioxidant studies of some metal complexes derived from schiff base containing indole and quinoline moieties. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2013, 2013, 1-16.
- [196] S.M. Abdallah, M.A. Zayed, G.G. Mohamed., Synthesis and spectroscopic characterization of new tetradentate Schiff base and its coordination compounds of NOON donor atoms and their antibacterial and antifungal activity. *Arabian Journal of Chemistry*. 3, 2010, 103–113.
- [197] D.B. Gujarathi, P.T. Tryambake, G.J. Hase, R.K. Gaikwad, M.B. Khatal., Preparation of Schiff base of 1, 2, 4-Triazole-4-amine with 3-Nitrobenzaldehyde,

- Its Complexation with Cu(II) and Zn(II) and Antimicrobial Activity of Complexes. *Pelagia Research Library*. 8, 2017, 223-228.
- [198] E. Allen., The melting point of impure organic compounds. *Journal of Chemical Education*. 19, 1942, 274-278.
- [199] K.T. Savjani, A.K. Gajjar, J.K. Savjani., Drug solubility: importance and enhancement techniques. *ISRN Pharmaceutics*. 2012, 2012, 1-11.
- [200] P. Venkataraman., Preparation Characterization, ¹H, ¹³C NMR Study and Antibacterial Studies of Schiff Bases and Their Zn (II) Chelates. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 4, 2013, 1536-1550.
- [201] S. Mcindoe., Spectroscopic and mass spectrometric methods for the characterisation of metal clusters. *Coordination Chemistry Reviews*. 200, 2000, 901–932.
- [202] J. Kumirska, M. Czerwicka, Z. Kaczyński, A. Bychowska, K. Brzozowski, J. Thöming, P. Stepnowski., Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. *Marine Drugs*. 8, 2010, 1567–1636.
- [203] G.Y. Nagesh, K.M. Raj, B.H. Mruthyunjayaswamy., Synthesis, characterization, thermal study and biological evaluation of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of Schiff base ligand containing thiazole moiety. *Journal of Molecular Structure*. 1079, 2015, 423–432.
- [204] N. Kavitha, P.A. Lakshmi., Synthesis, characterization and thermogravimetric analysis of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes supported by ONNO tetradentate Schiff base ligand derived from hydrazino benzoxazine. *Journal of Saudi Chemical Society*. 21, 2017, 457–466.
- [205] R. Kooliyat, J.T. Kakkassery, V.P. Raphael, S.V. Cheruvathur, B.M. Paulson., Synthesis, Cyclic Voltammetric, Electrochemical, and Gravimetric Corrosion Inhibition Investigations of Schiff Base Derived from 5, 5-Dimethyl-1, 3-

- cyclohexanedione and 2-Aminophenol on Mild Steel in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄. *International Journal of Electrochemistry*. 2019, 2019, 1-14.
- [206] B. Sarma, D.K. Das., Synthesis, Spectroscopy, Thermal Analysis, Electrochemistry and Superoxide Scavenging Activity of a New Bimetallic Copper(II) Complex. *Journal of Chemistry*. 2013, 2013, 1-5.
- [207] S. Elbohy., Synthesis and Electrochemical Studies of Some Metal Complexes with Phosphorus Schiff Base Ligand. *International Journal of Electrochemical Science*. 8, 2013, 12387–12401.
- [208] L.L. Mensor, F.S. Menezes, G.G. Leitão, A.S. Reis, T.C. dos Santos, C.S. Coube, S.G. Leitão., Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. *Phytotherapy Research*. 15, 2001, 127–130.
- [209] M. Dieng, A.D. Fall, K. Diatta, W. Diatta, E. Bassene., Dosage des polyphénols et activité anti-oxydante de feuilles et d'inflorescences mâles de *Borassus aethiopum*, Mart (Arecaceae). *International Journal of Biological and Chemical Sciences*. 9, 2015, 1067–1071.
- [210] N. Yassa, H.R. Beni, A. Hadjiakhoondi., Free radical scavenging and lipid peroxidation activity of the Shahani black grape. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 11, 2008, 2513-2516.
- [211] M.L. Tereschuk, M.V. Riera, G.R. Castro, L.R. Abdala., Antimicrobial activity of flavonoids from leaves of *Tagetes minuta*. *Journal of Ethnopharmacology*. 56, 1997, 227–232.
- [212] N.E. Hernández, M.L. Tereschuk, L.R. Abdala., Antimicrobial activity of flavonoids in medicinal plants from Tafi del Valle (Tucuman, Argentina). *Journal of Ethnopharmacology*. 73, 2000, 317–322.
- [213] F. Salie, P.F.K. Eagles, H.M.J. Leng., Preliminary antimicrobial screening of four South African Asteraceae species. *Journal of Ethnopharmacology*. 52, 1996, 27–33.

- [214] S.P.N. Mativandlela, N. Lall, J.J.M. Meyer., Antibacterial, antifungal and antitubercular activity of (the roots of) *Pelargonium reniforme* (CURT) and *Pelargonium sidoides* (DC)(Geraniaceae) root extracts. *South African Journal of Botany*. 72, 2006, 232–237.
- [215] A.O. Sobola, G.M. Watkins., Antimicrobial activity and Cu(II) complexes of Schiff bases derived from ortho-aminophenol and salicylaldehyde derivatives. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 5, 2013, 147–154.
- [216] D. İnci, R. Aydın, Y. Zorlu., NOO-type tridentate Schiff base ligand and its one-dimensional Cu(II) coordination polymer: Synthesis, crystal structure, biomacromolecular interactions and radical scavenging activities. *Inorganica Chimica Acta*. 514, 2021, 119-129.
- [217] J. LIU, B. Wu, B. Zhang, Y. Liu., Synthesis and characterization of metal complexes of Cu (II), Ni (II), Zn (II), Co (II), Mn (II) and Cd (II) with tetradentate Schiff bases. *Turkish Journal of Chemistry*. 30, 2006, 41–48.
- [218] G. Kumar, D. Kumar, S. Devi, R. Johari, C.P. Singh., Synthesis, spectral characterization and antimicrobial evaluation of Schiff base Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 45, 2010, 3056–3062.
- [219] M. Sayed, M. Zayed, G. Mohamed., Synthesis and spectroscopic characterization of new tetradentate Schiff base and its coordination compounds of NOON donor atoms and their antibacterial and antifungal activity. *Arabian Journal of Chemistry*. 3, 2010, 103–113.
- [220] A.A. Osowole, R. Kempe, R. Schobert, K. Effenberger., Synthesis, spectroscopic, thermal, and in vitro anticancer properties of some M (II) complexes of 3-(1-(4, 6-dimethyl-2-pyrimidinylimino) methyl-2-naphthol, Synthesis and Reactivity in Inorganic. *Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 41, 2011, 825–833.

- [221] F. Doğan, M. Ulusoy, Ö. Öztürk, İ. Kaya, B. Salih., Synthesis, characterization and thermal study of some tetradentate Schiff base transition metal complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 98, 2009, 785–792.
- [222] G. Nizami, R. Sayyed., Antimicrobial, electrochemical and thermodynamic studies of Schiff base complexes and their potential as anticarcinogenic and antitumor agents: A review. *Journal of Applied Chemistry*. 10, 2017, 40-51.
- [223] F.K. Ommenya, E.A. Nyawade, D.M. Andala, J. Kinyua., Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Schiff Base, 4-Chloro-2-{(E)-[(4-Fluorophenyl)imino]methyl}phenol Metal (II) Complexes. *Journal of Chemistry*. 2020, 2020, 1-8.
- [224] S.M. Sondhi, S. Arya, R. Rani, N. Kumar, P. Roy., Synthesis, anti-inflammatory and anticancer activity evaluation of some mono-and bis-Schiff's bases. *Medicinal Chemistry Research*. 21, 2012, 3620–3628.
- [225] H. Keypour, A. Shooshtari, M. Rezaeivala, F. Mohsenzadeh, H.A. Rudbari., Synthesis and characterization of transition metal complexes of a hexadentate N_4O_2 donor Schiff base ligand: X-ray crystal structures of the copper (II) and zinc (II) complexes and their antibacterial properties. *Transition Metal Chemistry*. 40, 2015, 715–722.

ANNEXES

ANNEXE 1: LISTES DES PUBLICATIONS

- 1. Kuate M.,** Conde A. M., Ngandung E. M., Paboudam A. G., Tchienou F. M., Ketchemen I. Y, Tonle K. I., and Ndifon, P.T. (2020), Synthesis, Characterization, Cyclic Voltammetry, and Biological Studies of Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes of a Tridentate Schiff Base, 1-((E)-(2-Mercaptophenylimino) Methyl)Naphthalen-2-ol (H_2L_1), *Hindawi Journal of Chemistry*, 2020, 21 pages,

- 2. Kuate M.,** Conde, M.A., Nchimi, K.N., Paboudam, A.G., Ntum, S.-J.E. and Ndifon, P.T. (2018), Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of (E)-2-(4-Dimethylbenzylidimino)-Glycylglycine, (Glygly-DAB) a Schiff Base Derived from 4-Dimethylaminobenzaldehyde and Glycylglycine. *International Journal of Organic Chemistry*, 8, 298-308.

ANNEXE 2 : Spectres RMN-¹H des complexes

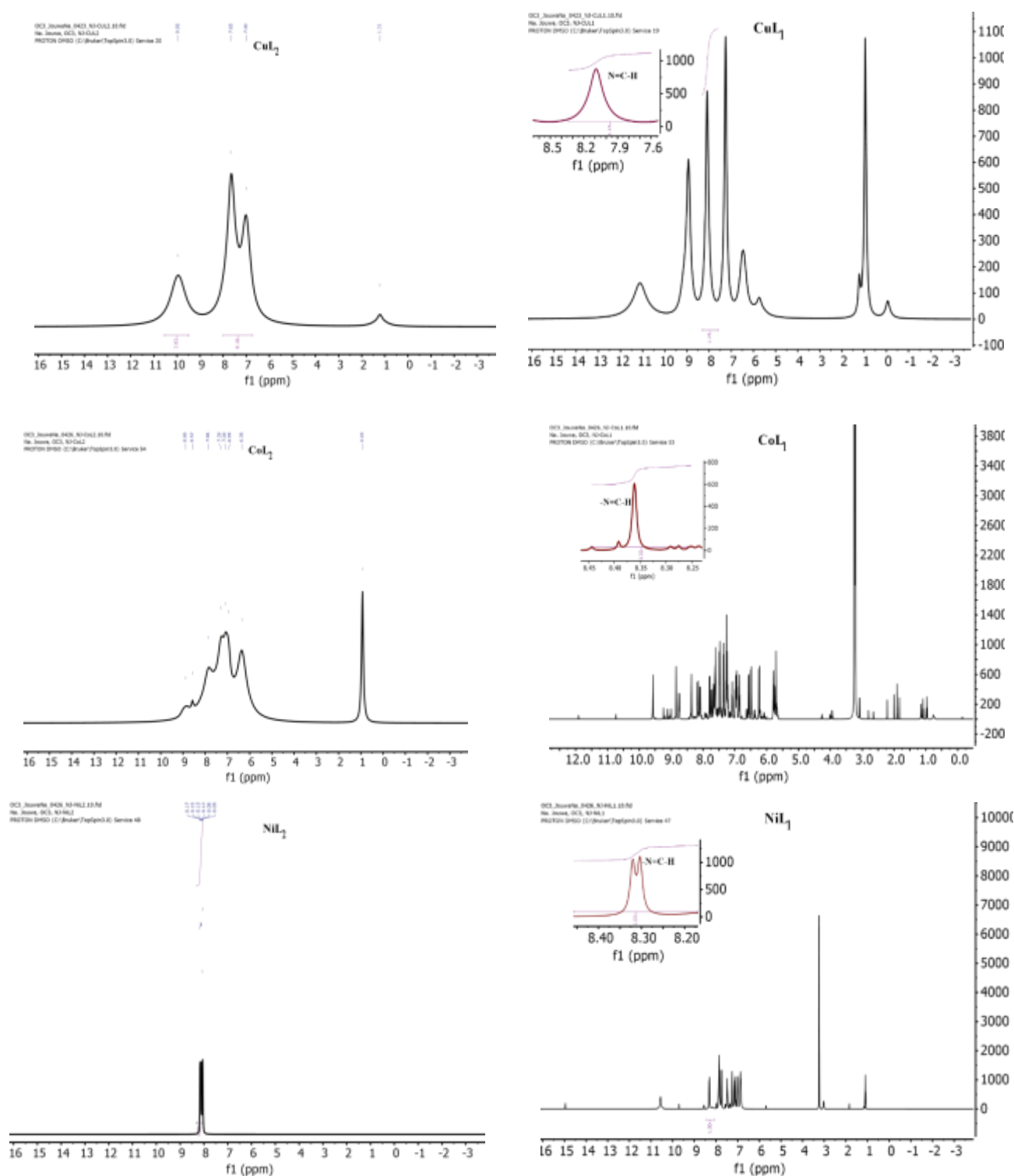


Figure 119. Spectre RMN-¹H du complexe [ML₁]₂ et [ML₂]₂ (M= Cu, Co et Ni)

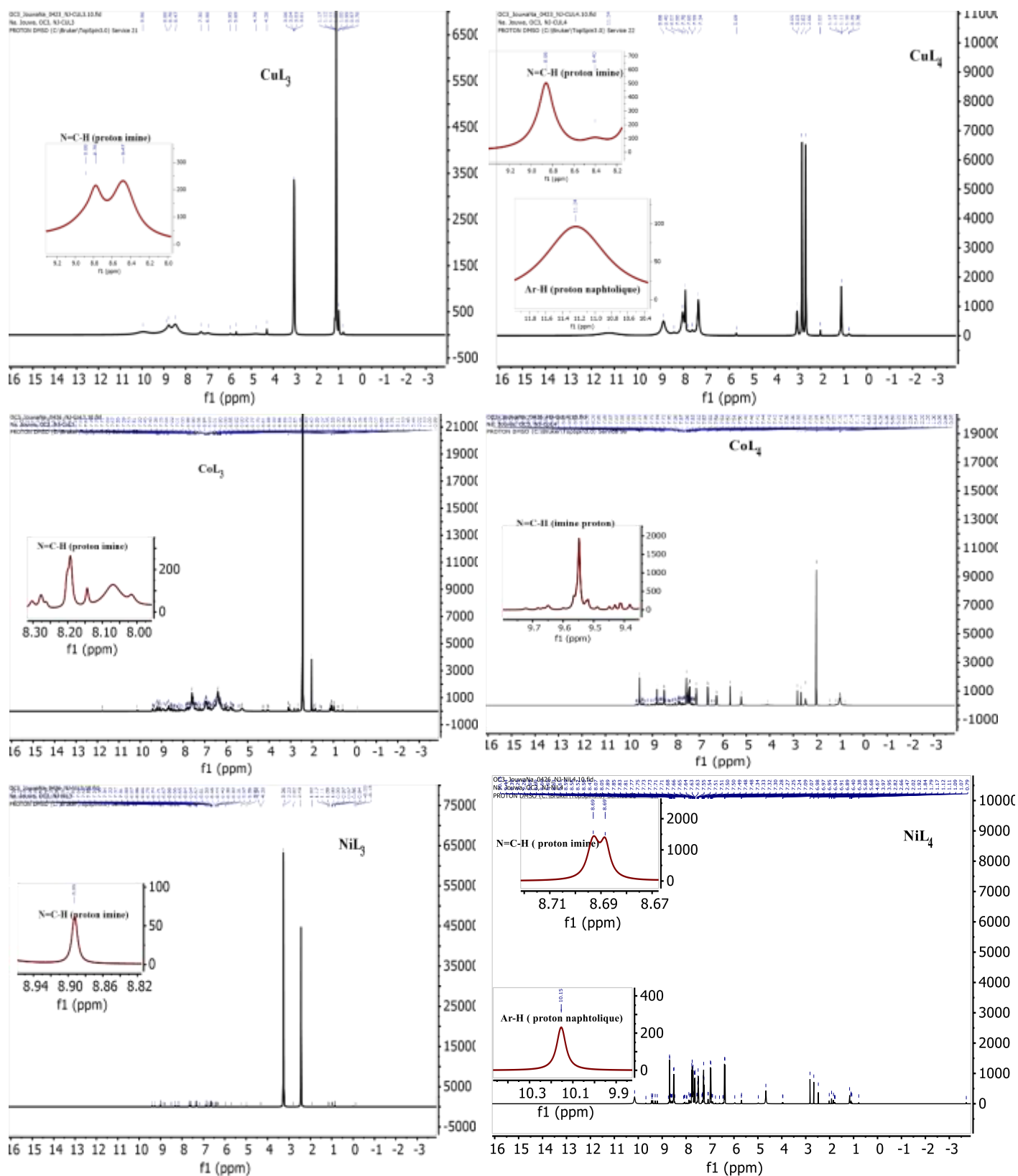


Figure 120. Spectre RMN-1H des complexes des bases de Schiff tétradentées

ANNEXE 3 : Voltammogrammes cycliques superposés des complexes

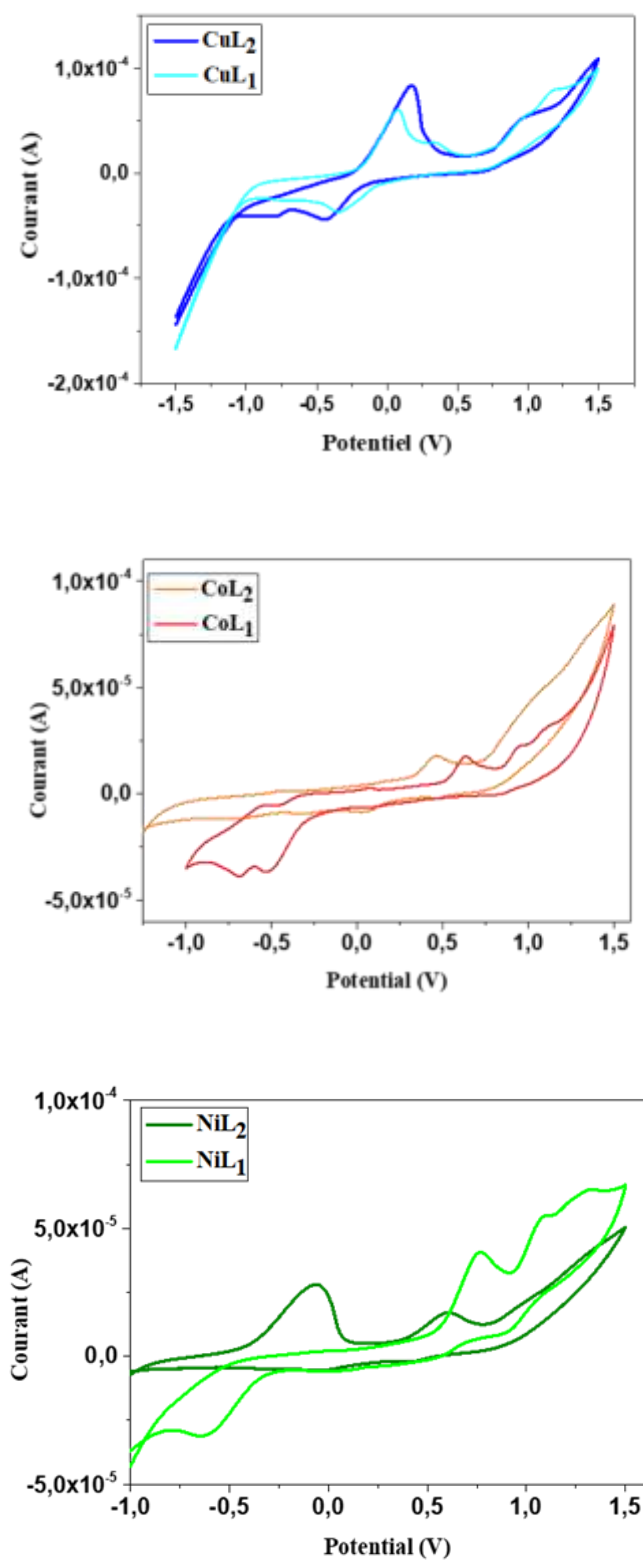


Figure 121. Voltammogrammes cycliques superposés des complexes des bases de Schiff tridentées

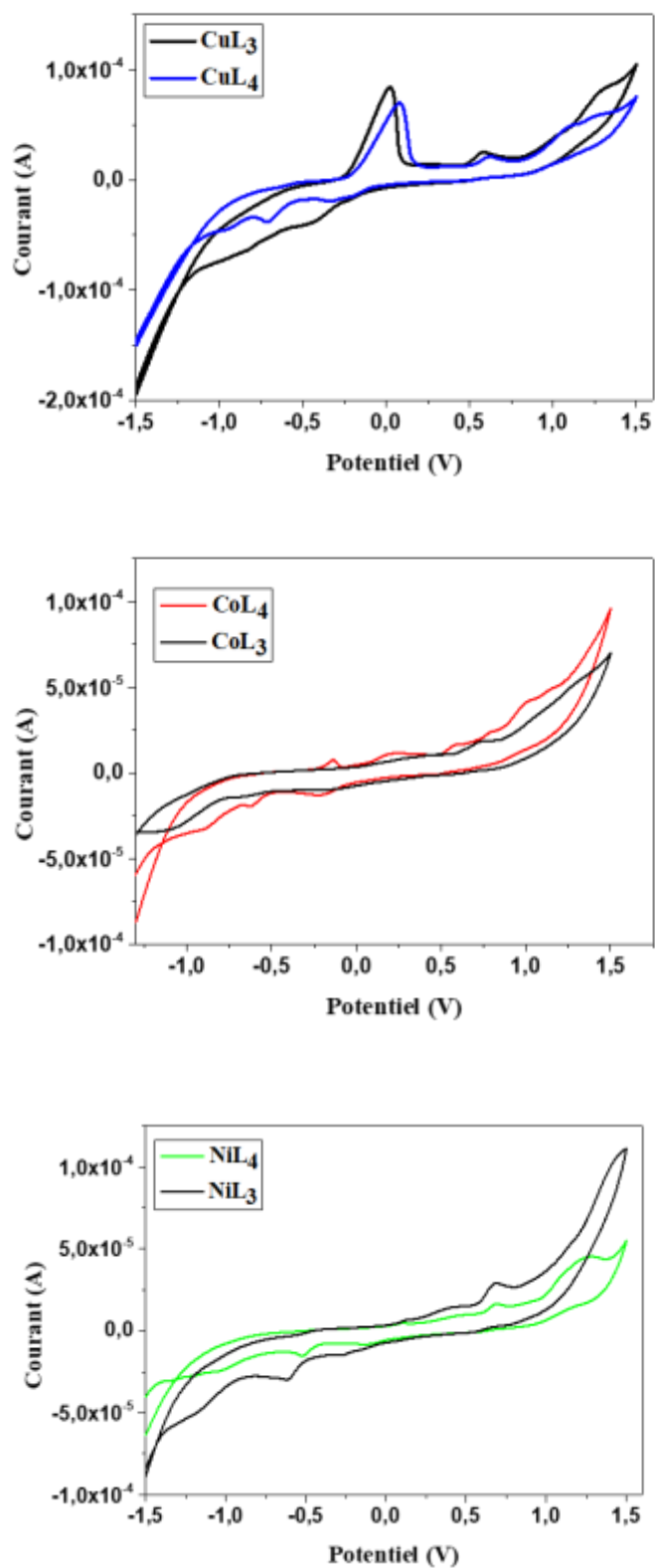
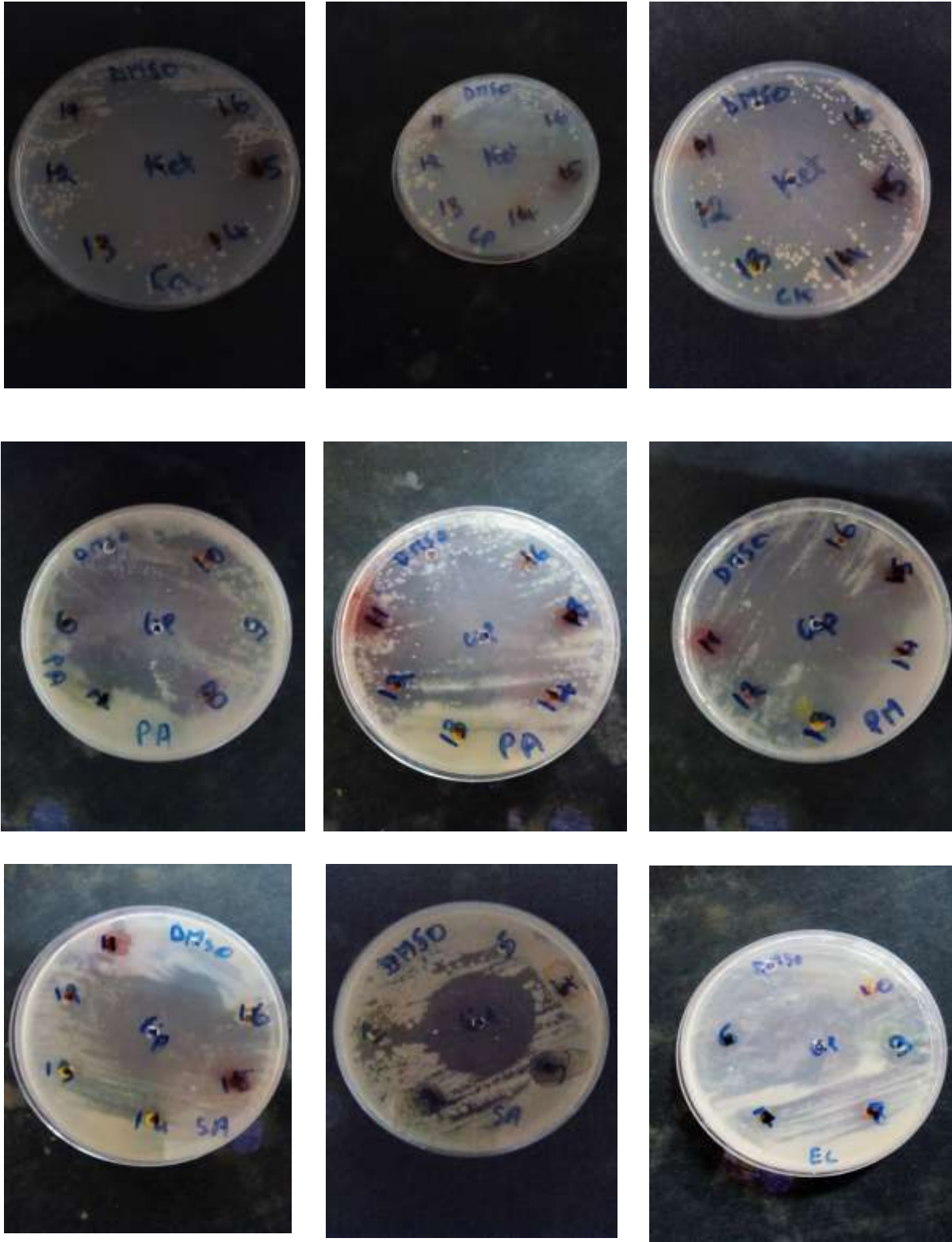


Figure 122. Voltammogrammes cycliques superposés des complexes des bases de Schiff tétradentées

ANNEXE 4 : Quelques photos des microplates à l'issue des tests antimicrobiens

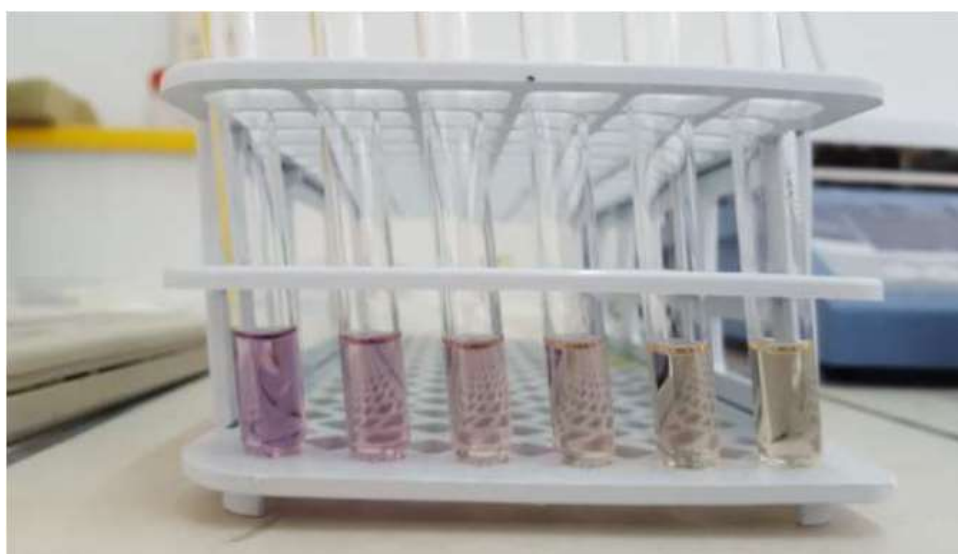




Ca: *Candida albicans*, *Ck*: *Candida krusei*, *Cp*: *Candida parapsilosis*, *Ec* : *Escherichia coli*,
Sa : *Staphylococcus aureus*, *Pa* : *Pseudomonas aeruginosa*, *Ef* : *Enterococcus faecalis*,
Pm: *Proteus mirabilis*.




N° échantillon	Code correspondant	N° échantillon	Code correspondant
1	H ₂ L ₁	9	H ₂ L ₃
2	[CuL ₁] ₂	10	[CuL ₃]
3	[CoL ₁] ₂	11	[CoL ₃]
4	[NiL ₁] ₂	12	[NiL ₃]
5	H ₂ L ₂	13	H ₂ L ₄
6	[CuL ₂] ₂	14	[CuL ₄]
7	[CoL ₂] ₂	15	[CoL ₄]
8	[NiL ₂] ₂	16	[NiL ₄]

ANNEXE 5 : Photos des tubes contenant des solutions des échantillons pour le test à la DPPH



Research Article

Synthesis, Characterization, Cyclic Voltammetry, and Biological Studies of Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes of a Tridentate Schiff Base, 1-((E)-(2-Mercaptophenylimino) Methyl) Naphthalen-2-ol (H_2L_1)

Maurice Kuate ^{1,2}, Mariam Asseng Conde ², Evans Ngandung Mainsah,³
Awawou G. Paboudam ¹, Francis Merlin M. Tchieno,^{4,5} Kevin I. Y. Ketchemen ¹,
Ignas Tonle Kenfack,⁴ and Peter T. Ndifon ¹

¹Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde I, Yaounde, Cameroon

²Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Douala, Douala, Cameroon

³Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Buea, Buea, Cameroon

⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Dschang, Dschang, Cameroon

⁵Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Maroua, Maroua, Cameroon

Correspondence should be addressed to Peter T. Ndifon; pndifon@yahoo.com

Received 24 March 2020; Revised 20 July 2020; Accepted 24 October 2020; Published 9 November 2020

Academic Editor: Radhey Srivastava

Copyright © 2020 Maurice Kuate et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

A novel tridentate Schiff base, 1-((E)-(2-mercaptophenylimino) methyl) naphthalen-2-ol (H_2L_1), was synthesized by the condensation reaction of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with 2-aminothiophenol in absolute ethanol. The resulting ligand was reacted with Co(II), Ni(II), and Cu(II) ions to obtain tetrahedral CoL_1 , NiL_1 , and square planar CuL_1 complexes. The Schiff base and its metal complexes were characterized using ¹H-NMR, microanalysis, FT-IR, UV-visible, and mass spectroscopy (ESI-MS). All the compounds are soluble in DMSO and DMF. Spectroscopic studies show that the ligand coordinates to the metal center through the azomethine nitrogen, naphthoxide oxygen, and thiophenoxide sulfur to form a tridentate chelate system. Conductance measurements show that these compounds are molecular in solution. Cyclic voltammetry studies show Co(III)/Co(II) and Cu(II)/Cu(I) redox systems to be quasi-reversible involving a monoelectronic transfer while Ni(III)/Ni(II) was irreversible. *In vitro* antibacterial and antifungal activity against five bacterial strains (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*, and *Proteus mirabilis*) and five fungal strains (*Candida albicans*, *Candida glabrata*, *Candida tropicalis*, *Candida krusei*, and *Candida parapsilosis*) showed no antifungal activity but moderate antibacterial activity on *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, and *P. mirabilis* bacterial strains. Antioxidant studies reveal that the ligand and its Cu(II) complex are more potent than Co(II) and Ni(II) complexes to eliminate free radicals.

1. Introduction

The synthesis, structure, and reactivity of Schiff bases have generated a lot of interest due to their ease of preparation and structural flexibility. Schiff bases are known to possess potential applications in biological modeling, catalysis, design of molecular magnets, and the synthesis of therapeutic agents [1–4]. Schiff bases have also been shown to exhibit a

broad range of biological activities, including antifungal, antibacterial, antioxidant, and anti-inflammatory properties [4–9]. The common structural feature of Schiff's bases is the presence of the characteristic azomethine functionality, $RHC = NR'$, which has been shown to account for the observed pharmacological activities [4]. Schiff bases of salicylaldehyde derivative behave generally as bidentate ligands and coordinate through the oxygen atom of the phenolic

group and the nitrogen atom of the azomethine group. Schiff bases are found to be the most appropriate chelating ligands in coordination chemistry due to their ability to bond through N, O, and/or S atoms [5, 6] as either bidentate or tridentate chelators which typically form four- or six-coordinate complexes.

The stabilization of metal centers using bidentate mixed donor Schiff bases involving N- and O-donors has been extensively studied [5–8]. Most tridentate donor ligands have been shown to stabilize metal ion centers, forming strain-free five- or six-membered rings [9, 10].

The increasing resistance of microbes to antibacterial and antifungal drugs has necessitated the search for new compounds to target these pathogens. The incorporation of metal-based systems into organic molecules is expected to enhance the biological properties of these drugs. Complexes of Schiff bases have been extensively studied as potential antibacterial, antifungal, and anticancer agents [11–13]. Tridentate Schiff base complexes having oxygen, nitrogen, and sulfur donor atoms have been reported to possess unusual structure [14], antimicrobial [15, 16], anti-inflammatory [17, 18], antiviral, anticancer [19], and electrochemical properties [20, 21]. In recent years, tridentate Schiff bases derived from aminophenol received enormous attention as ligands due to their metal-binding ability and their various applications. Our group has recently embarked on studies on the biological activities of complexes of heterocyclic Schiff base ligands [15, 22]. One such class of heterocyclic Schiff base ligands is the pyridine carboxaldehyde isonicotinoyl hydrazones, derived from isoniazid (isonicotinic acid hydrazide) which are generally bidentate or tridentate chelators and typically form six-coordinate complexes [22–24].

In continuation of our studies on metal complexes of aromatic Schiff base ligands, we report, herein, the synthesis and electrochemical studies of Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes of a tridentate Schiff base derived from 2-aminothiophenol and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and the evaluation their antioxidant and antimicrobial properties.

2. Experimental

2.1. Materials and Measurements. All reagents and solvents were obtained from commercial sources and used without any further purification. Microanalysis (C, H, and N) data were obtained using a Perkin-Elmer model 240C elemental analyzer. Infrared spectra were determined using KBr pellets on an FTIR spectrophotometer Shimadzu model 8400s in the region $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Electronic spectra were recorded in DMSO on UV-Vis spectrophotometer spectroScan 80D in a 200–800 nm range. $^1\text{H-NMR}$ for the ligand was recorded on a Bruker AMX 300 spectrometer operating at 300.13 MHz using DMSO- d_6 as solvent and TMS as a standard reference. The high-resolution mass spectrum was obtained with a Waters Micromass LCT Premier Mass Spectrometer in Electron Spin ionization (ESI) mode. The cyclic voltammograms were recorded on a μ -Autolab III potentiostat using a conventional three-electrode cell. A glassy carbon electrode was used as the working electrode

while Ag/AgCl and platinum gauze were employed as the reference and auxiliary electrodes, respectively. A 0.1 M H_2SO_4 solution was used as the supporting electrolyte, and all synthesized compounds were dissolved in DMF. All electrochemical measurements were carried out in solutions containing 10^{-3} M for either the ligand or its metal complexes. These solutions were degassed with N_2 prior to any recording of cyclic voltammograms while maintaining them under an inert atmosphere.

2.2. Synthesis. The Schiff base ligand and its complexes were synthesized according to the general synthetic procedure [25, 26].

2.2.1. Synthesis of Schiff Base (H_2L_1). The Schiff base (H_2L_1) was synthesized by the condensation of 2-aminothiophenol and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. An ethanolic solution of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde (3,271 g; 19 mmol) was slowly added to an ethanolic solution of 2-aminothiophenol (2 mL; 19 mmol). The reaction mixture was maintained under reflux for two hours. The volume of the resulting yellow solution was reduced by evaporation and cooled in ice water. The yellow precipitate formed was filtered, washed several times with ethanol, and air-dried. The yellow product was collected: Yield: 92%; m.p 160°C ; Analysis for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NOS}$ (%); Found (calc): C, 73.00 (73.09); H, 4.43 (4.69); N, 4.90 (5.01); ESI-MS in methanol: m/z 279.2.

2.2.2. Synthesis of the Complexes. All complexes were synthesized using the same procedure. 1.00 mmol of metal nitrate hydrate was dissolved in 10 mL ethanol and added dropwise to a vigorously stirring (1.00 mmol) methanolic solution of ligand H_2L_1 . The resulting solution was stirred under reflux for two hours and cooled. The colored precipitate of each complex was obtained, filtered, washed thoroughly with ethanol, and air-dried at room temperature.

2.3. Electrochemical Studies. Cyclic voltammetry studies were carried out on a μ -Autolab (type III) potentiostat, with a three-electrode cell containing a glassy carbon as the working electrode, an Ag/AgCl reference electrode, and Pt foil counter electrode. Prior to each experiment, the glassy carbon electrode was properly cleaned by polishing using an Al_2O_3 suspension. Solutions of the Schiff base ligand and complexes ($1.0 \times 10^{-3}\text{ M}$) in DMF with sulfuric acid (0.1 M) as a supporting electrolyte were degassed using dry nitrogen gas for 15 minutes and then blanketed with the same gas during the experiments. All compounds were investigated at room temperature. The voltammograms were recorded at a potential scan rate of $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.4. In Vitro Antioxidant Activity. The ligand, H_2L_1 , and its complexes were tested for *in vitro* antioxidant activities at 37°C using DPPH free radical scavenging assay [27] with some modifications. Solutions of the ligand and complexes at different concentrations (200, 100, 50, 25.5, and $12.25\ \mu\text{g}$ /

mL) were prepared in methanol as solvent. 1 mL of each sample at different concentrations and 540 μL of DPPH (0.08 mg/mL) solution were measured into different test tubes, and the mixture was shaken vigorously for about 2-3 minutes. The contents of the test tubes were then incubated in the dark for 30 minutes at room temperature. A blank DPPH solution without the sample used for the baseline correction gave a strong absorption maximum at 517 nm (purple color with $\epsilon = 8.32 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). After incubation, the absorbance value for each sample 510–520 nm was measured using a UV-visible spectrometer. The observed decrease in absorbance values indicates that the compounds show scavenging activity and the relative free radical scavenging effects were calculated using the formula [28]:

$$\text{scavenging effects (\%)} = \frac{[\text{Abs}_{\text{control}} - \text{Abs}_{\text{sample}}]}{\text{Abs}_{\text{control}}} \times 100, \quad (1)$$

where $\text{Abs}_{(\text{control})}$ is the absorbance of DPPH radical + DMF and $\text{Abs}_{(\text{sample})}$ is the absorbance of DPPH radical + sample (test samples/standard). Each analysis was made in triplicate, and the obtained mean data were compared with Trolox values used as standard.

2.5. Antimicrobial Study. The Schiff base ligand and its respective metal(II) complexes were screened for *in vitro* antibacterial and antifungal activity against some bacterial strains (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*, and *Proteus mirabilis*) and some fungal strains (*Candida albicans*, *Candida glabrata*, *Candida tropicalis*, *Candida krusei*, and *Candida parapsilosis*); Ciprofloxacin and Ketoconazole (at 1 mg/ml in DMSO) were used as antibacterial and antifungal references, respectively.

2.5.1. Determination of the Diameters of Zone of Inhibition. The diameters of the zone of inhibition of the synthesized ligand and its complexes were determined using the agar well diffusion method [29, 30]. The stock solutions (1 mg/mL) of the compounds were prepared in DMSO. For the determination of the zone of inhibition, the medium was poured into the Petri dish and allowed to solidify at room temperature. Wells were made on the solidified medium, and the prepared solutions were added to the wells and allowed to diffuse into the wells. The indicator organisms were overlaid on to the agar medium, and the plates were incubated at 37°C for 24 hours for the bacteria and 48 hours for the yeasts. The antimicrobial activities were assessed by measuring the diameter of the zone of inhibition of the bacterial and fungal growth around every well with a ruler following two axes. For every product tested, three determinations were done.

2.5.2. Minimum Inhibitory Concentration. The minimum inhibitory concentrations (MICs) were determined by the method of microdilution in a liquid environment in the 96-

well microtiter plates for the bacterial species [31]. The quantitative antifungal activities of the test compounds were evaluated using the microdilution broth method [32]. Twofold serial dilutions of the compounds were prepared in 96-well microtiter plates using sterile nutrient broth as diluent. The plates were inoculated with 100 μL bacterial or fungal suspensions containing 1.5×10^8 colony-forming units (CFUs) [32] and incubated at 37°C for 48 hours for fungal species and 24 hours for bacterial species. The MIC value was defined as the lowest concentration of the compounds giving complete inhibition of visible growth.

3. Results and Discussion

The ligand H_2L_1 was prepared by condensing equimolar amounts of 2-aminothiophenol with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde in absolute ethanol under reflux (see Scheme 1).

The corresponding Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes were synthesized in 1 : 1 molar ratio of the Schiff base ligand and the metal(II) ions using $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. The ligand is soluble in methanol and hot ethanol while both the ligand and its complexes are soluble in DMF and DMSO. The analysis and physical properties of the prepared compounds are given in Table 1.

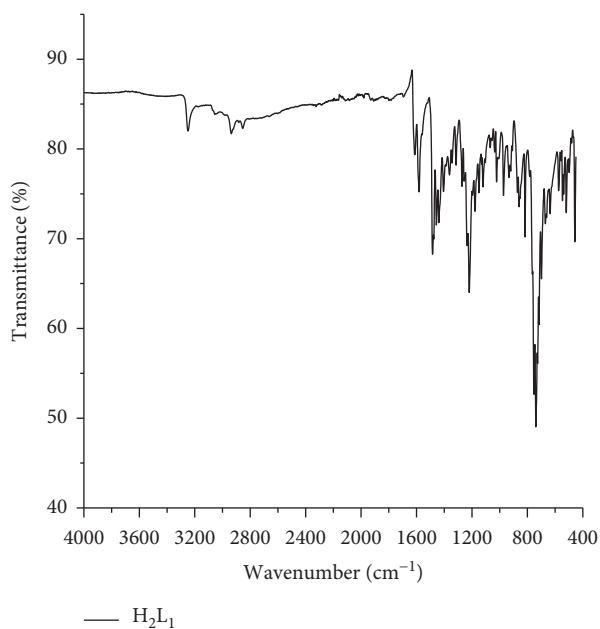
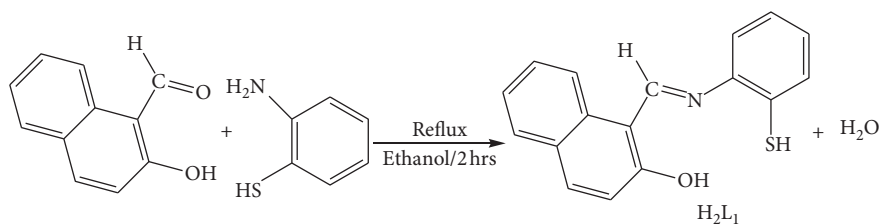
The yellow color of the ligand has been used to predict the formation of the Schiff base. Elemental analysis values for the ligand and its complexes (Table 1) tallied with the expected values, thus confirming the purity of the compounds and the formation of the Schiff base ligand. A 1 : 1 reaction ratio for metal ion and the ligand during the formation of the complexes was proposed. Thus, the complexes were of the form $[\text{ML}]$, which may thus dimerize [33, 34], to form a neutral dimeric four-coordinate complex $[\text{ML}]_2$. The dimerization is presumed to occur as a result of bridging between the two M(II) centers through the deprotonated thiophenolic sulfur atoms. The very low molar conductivities of the synthesized compounds in DMSO indicated that all complexes are molecular in nature.

3.1. Infrared Study. The infrared spectrum of the ligand is presented in Figure 1 and the data are summarized in Table 2. The infrared spectrum of the ligand exhibits absorption bands around 3255 and 2943 cm^{-1} which are attributed to the hydroxyl and thiol groups, respectively. The broad nature of the bands indicates the existence of an intramolecular hydrogen bonding between the O-H and nitrogen atom of $-\text{C}=\text{N}$ groups [34]. The loss of absorption band at 3317–3385 cm^{-1} for $\nu_{(\text{N-H})}$ stretch of 2-aminothiophenol and at 1706 cm^{-1} for $\nu_{(\text{C=O})}$ of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and appearance of a peak at 1612 cm^{-1} attributed to azomethine group $\nu_{(\text{C=N})}$ in the ligand are indicative of the formation of the Schiff base, H_2L_1 .

The IR spectrum of the ligand has been compared with the IR spectra of metal complexes (Figure S1) that revealed the binding modes of the ligand to metal ions, which is confirmed by the change in the positions of absorption bands. The strong band at 1612 cm^{-1} attributed to the imine $\nu_{(\text{C=N})}$ functional group of the free ligands was redshifted, to

TABLE 1: Analysis and physical properties of Schiff base and the corresponding complexes.

Compounds	Color	Yield (%)	Melting point (°C)	Molar mass (g·mol ⁻¹)	% found (calculated)			Λ_m ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
					C	H	N	
H ₂ L ₁	Yellow	92.00	160	279.36	73.00 (73.09)	4.43 (4.69)	4.90 (5.01)	0.6
CuL ₁	Dark green	61.70	>360	681.77	61.34 (59.90)	3.03 (3.25)	4.07 (4.11)	2.0
CoL ₁	Dark brown	65.50	>360	686.06	59.47 (59.52)	3.42 (3.45)	3.96 (4.08)	1.2
NiL ₁	Red	64.40	>360	672.07	60.64 (60.76)	3.28 (3.30)	3.98 (4.17)	0.8

FIGURE 1: Infrared spectrum of the ligand H₂L₁.

SCHEME 1: Reaction equation of synthesis of the Schiff base.

TABLE 2: Infrared data of the Schiff base (H₂L) and its corresponding complexes.

Compounds	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-S}}$	$\nu_{\text{C-S asym}}$	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{S-H}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_{\text{M-S}}$	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$
H ₂ L ₁	1612	1238	738	817	3255	2943	—	—	—	—
CuL ₁	1600	1348	741	824	—	—	522	561	456	—
CoL ₁	1600	1360	747	837	—	—	501	555	468	3452
NiL ₁	1608	1375	746	821	—	—	508	575	454	—

1608–1600 cm^{-1} , in the complexes and indicative of the involvement of the imine nitrogen atom in coordination [34, 35]. The disappearance of the absorption bands around 3255 and 2943 cm^{-1} attributed to O-H and S-H groups in the spectra of the complexes is due to deprotonation and involvement of the oxygen and sulfur atoms in the coordination to metal ion [34, 35], thus confirming the tridentate nature of the ligand. This is further supported by the appearance of three new bands at 522–501 cm^{-1} , 575–555 cm^{-1} , and 468–454 cm^{-1} in the far-infrared spectra of the complexes, assigned to $\nu_{(\text{M-N})}$, $\nu_{(\text{M-O})}$ and $\nu_{(\text{M-S})}$, respectively [34–36]. In addition, the broad absorption peak observed at 3452 cm^{-1} in the Co(II) complex is attributed to O-H of the water molecule of crystallization.

3.2. ^1H NMR Spectral Analysis. ^1H -NMR spectra of the ligand and metal complexes confirmed the binding of the Schiff base with metal ions (Ni(II), Co(II), and Cu(II)). The intensities of each signal in the ^1H -NMR spectra of the ligand and its metal complexes were proportional as expected to the number of different types of protons present. The ^1H -NMR data of the compounds and the chemical shifts of the different types of protons are listed in Table 3.

The ^1H -NMR spectrum of the ligand is presented in Figure 2. The phenolic proton of the ligand appears downfield as a singlet at 15.01 ppm while the signal at 3.35 ppm was attributed to the thiol (-SH) proton. The broadness of the signal was due to a strong hydrogen bonding between the imine nitrogen and the phenolic proton [34–36]. On the other hand, the azomethine proton (-HC=N-) appeared as a strong singlet at 9.78 ppm, confirming the formation of the Schiff base. All the aromatic protons were observed at 7.89–7.02 ppm [38].

A comparison of ^1H -NMR spectra of copper, cobalt, and nickel complexes with that of the free ligand displayed an upfield shift in the signal of azomethine proton which appeared at 8.09–8.36 ppm suggesting the coordination of azomethine nitrogen to the metal ions [37]. However, signals at 15.01 ppm and 3.35 ppm corresponding to a hydroxyl group and thiol group, respectively, in free ligand were found to be absent in both complexes, indicating the deprotonation of the hydroxyl group of naphthaldehyde moiety and thiol group of 2-aminothiophenol [38]. However, the peak in the range 10–11 ppm corresponds to the possible enamine tautomerization proton. Moreover, the signal observed at 3.34 ppm, corresponding to two protons in Co(II) complex spectrum, is assigned to one water molecule of crystallization [38]. The above conclusion is in agreement with the IR analysis which confirmed that the ligand is tridentate and coordinates to the metal using the azomethine nitrogen, phenolic oxygen, and thiophenolic sulfur atoms. The ^1H -NMR data of the ligand and its complexes are presented in Table 3.

3.3. Mass Spectra. The ESI-MS of the Schiff base was performed to determine the molecular weight and fragmentation pattern. The molecular ion peak was observed at m/z 279.2 confirming formula weight ($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NOS}$) of H_2L_1 . The

peak at m/z 302.2 can be assigned to $[\text{M} + \text{Na}]^+$ and the peak at m/z = 304.1 is assigned to $[\text{MH} + \text{Na}]^+$ probable (^{13}C -isotope in this case, due to its very low relative abundance) [39]. The mass spectrum of H_2L_1 is shown in Figure 3.

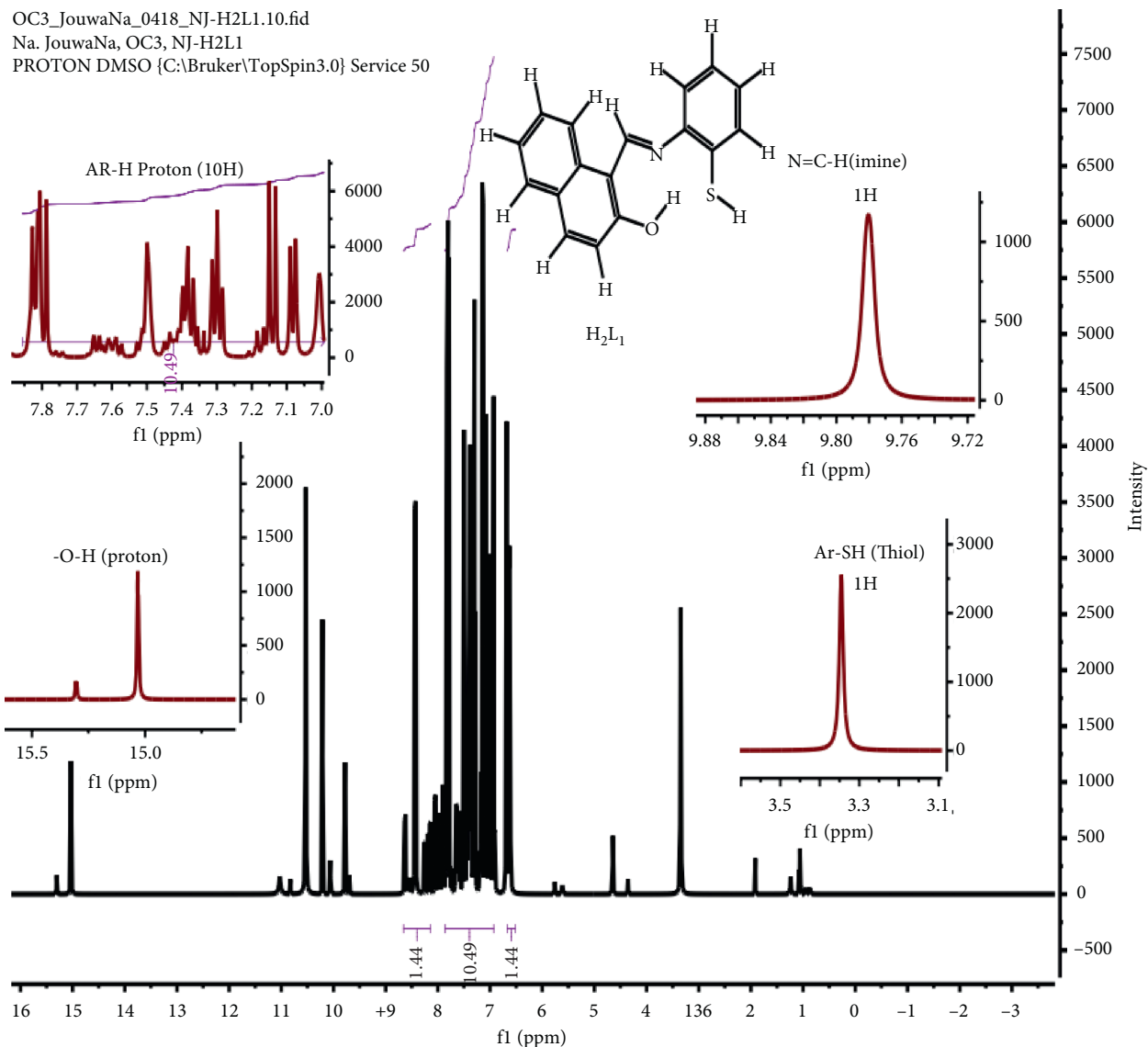
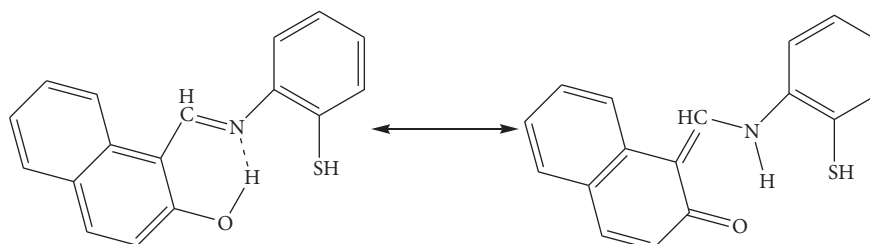
3.4. Electronic Spectra. The UV-visible spectra of compounds are presented in Figure 4, and their electronic data in DMSO are given in Table 4. The spectrum of H_2L_1 exhibited high-intensity bands at 362 nm (27624 cm^{-1}), assigned to $\pi \rightarrow \pi^*$ transition, and at 465 nm (21505 cm^{-1}) assigned to $n \rightarrow \pi^*$ transition [39, 40]. The band at 362 nm in the spectrum of the Schiff base experienced a blue shift in the spectra of the complexes. The spectrum of CuL_1 complex shows an absorption band at 586 nm attributed to $^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{A}_{1g}$ transition of square planar geometry around Cu(II) while the band observed at 436 nm was attributed to charge transfer transition [40]. The spectrum of CoL_1 complex shows an absorption band at 640 nm attributed to $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ transition which corresponds to tetrahedral geometry, while the band observed at 476 nm corresponds to charge transfer transition [41–44]. The spectrum of NiL_1 showed absorption bands at 564 nm, attributed to $^3\text{T}_2(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ transition which corresponds to tetrahedral geometry, and the band observed at 453 nm is charge transfer transitions [39].

3.5. Thermal Analysis. The differential and thermogravimetric analyses of CuL_1 , CoL_1 , and NiL_1 complexes were determined under a nitrogen gas inert atmosphere in the range 0 and 600°C. The thermograms and data obtained are shown in Figure 5 and Table 5, respectively. The thermal decomposition curves of CuL_1 and NiL_1 complexes showed single step decomposition corresponding to the loss of two molecules of ligand at 385°C (found: 72.11; calc: 72.56) and 428°C (found: 68.36; calc: 68.55), respectively, with a DTA of 400°C and 430°C, respectively. The thermal decomposition curve of the CoL_1 complex showed two-step decomposition. The first step at 220°C gave a loss (found: 15.12; calc: 15.11) which corresponds to one molecule of aminothiophenol, while the second step occurred in the range of 400–556°C (found: 44.05; calc: 44.10) corresponding to the loss of one molecule of aminothiophenol and two molecules of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde [39].

3.6. Proposed Structures of Complexes. In agreement with microanalysis and all the spectroscopic results, the tridentate Schiff base coordinated to the metal using nitrogen atom of the azomethine group (-HC=N-), oxygen atom of hydroxynaphthaldehyde, and sulfur atom of the aminothiophenol. During the coordination, complexes probably dimerized to form neutral dimeric four-coordinate systems [33]. The dimerization is presumed to occur as a result of the bridging between the M(II) centers through the deprotonated thiophenolic sulfur atoms as described in Figure 6.

TABLE 3: $^1\text{H-NMR}$ data of ligand and its complexes.

Compounds	$\delta_{(\text{O-H})}$	$\delta_{(\text{N=C-H})}$	$\delta_{(\text{S-H})}$	$\delta_{(\text{Ar-H})}$	$\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$
H_2L_1	15.01 ppm (s, 1H)	9.78 ppm (s, 1H)	3.35 ppm (s, 1H)	7.89–7.02 (m, 10H)	—
CuL_1	—	8.09 ppm (s, 1H)	—	7.25–6.45 (m, 10H)	—
CoL_1	—	8.36 ppm (s, 1H)	—	7.59–6.69 (m, 10H)	3.34 ppm (s, 2H)
NiL_1	—	8.31 ppm (s, 1H)	—	7.78–6.69 (m, 10H)	—

FIGURE 2: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the Schiff base ligand H_2L_1 .

SCHEME 2: Scheme showing the possibility of the Schiff base to tautomerize [31].

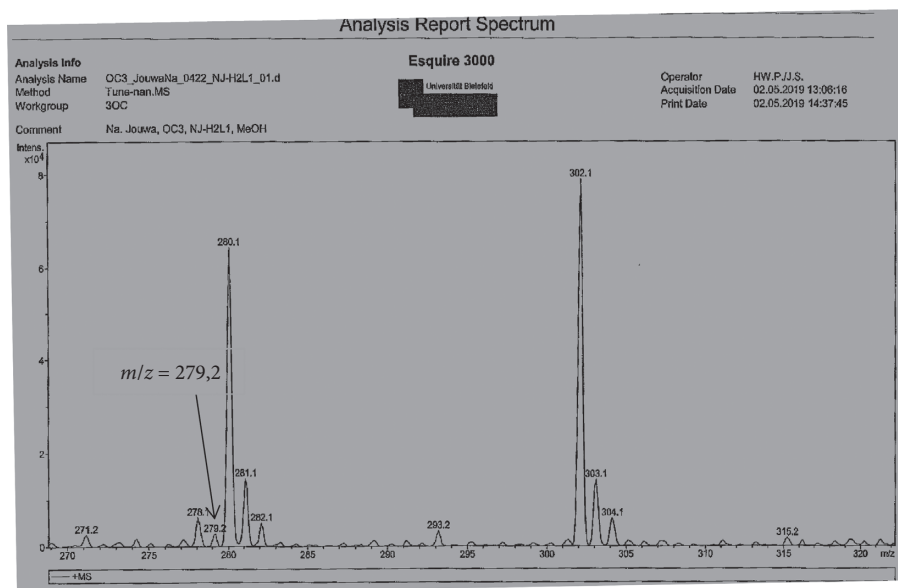
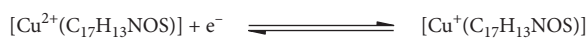


FIGURE 3: Mass spectra of the Schiff base ligand H_2L_1 .



SCHEME 3: Electron transfer process in Cu(II) complex.

4. Cyclic Voltammetry Study

The electrochemical behavior of H_2L_1 and its Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes were investigated in DMF between -1.5 V and 1.5 V and a scan rate of 100 $mV \cdot s^{-1}$.

4.1. Cyclic Voltammetry Study of Ligand H_2L_1 . The cyclic voltammograms of the ligand (Figure 7) show three anodic waves at $E_{pa1} = 0.587$ V, $E_{pa2} = 0.897$ V, and $E_{pa3} = 1.105$ V. The first one, observed at 0.587 V, may be ascribed to the oxidation of the naphtone generated from the tautomeric equilibrium (Ketamine-Enamine) (see Scheme 2).

The last two waves at 0.897 and 1.105 V are attributed to the oxidation of thiophenolic and naphtholic groups, respectively [41–46]. For the return sweep, three cathodic waves were observed at 0.748 , -0.141 , and -1.075 V. The first wave observed at $E_{pc1} = 0.748$ V corresponds to the reduced species of the oxidized thiophenolic with naphtholic groups. The second wave is attributed to the naphtholic reduced form at $E_{pc2} = -0.141$ V while the third one observed at $E_{pc3} = -1.075$ V is attributed to the reduction of the azomethine group [41–46].

4.2. Cyclic Voltammetry Study of Cu(II) Complex. The cyclic voltammogram of CuL_1 complex (Figure 8) exhibits four oxidation peaks. The first peak at $E_{pa1} = 0.082$ V corresponds to the oxidation of Cu(I) to Cu(II), and the last three peaks at $E_{pa2} = 0.352$ V, $E_{pa3} = 0.943$ V, and $E_{pa4} = 1.174$ V are attributed to the oxidation of azomethine group, thiophenolic group, and naphtholic group, respectively [44]. On the

cathodic side, two peaks were observed at $E_{pc1} = -0.346$ V and $E_{pc2} = -0.705$ V which correspond to the reduction of Cu(II) to Cu(I) and the reduction of the azomethine group, respectively [46]. When this cyclic voltammogram is compared to that of the ligand, the shift in the reduction potential of the azomethine group is observed. This confirms the involvement of the azomethine group in coordination. However, the oxidation potential of the thiophenolic and naphtholic moieties seems to be more positive than the value observed for the ligand, which may be related to the relative stability of the coordination bonding between the oxygen and sulfur atom with copper (II) ion [45]. The controlled potential electrolysis carried out shows that the peak corresponds to a one-electron transfer process, as given in Scheme 3.

4.3. Cyclic Voltammetry Study of Co(II) Complex. The cyclic voltammograms of CoL_1 complex (Figure 9) exhibit one oxidation peak at $E_{pa} = -0.603$ V corresponding to the oxidation of Co(II) to Co(III) and a reduction peak at $E_{pc} = -0.474$ V corresponding to the reduction of Co(III) to Co(II) [44–46]. When this cyclic voltammogram is compared to that of the ligand, a disappearance of the azomethine group reduction peak in the complex is observed. However, the oxidation potential of the thiophenolic and naphtholic moieties seems to be more positive than the value observed for the ligand which may be related to the relative stability of the coordination bonding between the oxygen and sulfur atom with cobalt (II) ion [46]. The controlled potential electrolysis carried out shows that the peak corresponds to a one-electron transfer process, as given in Scheme 4.

4.4. Cyclic Voltammetry Study of Ni(II) Complex. The cyclic voltammogram of NiL_1 complex (Figure 10) exhibits one oxidation peak at $E_{pa} = 0.840$ V corresponding to the

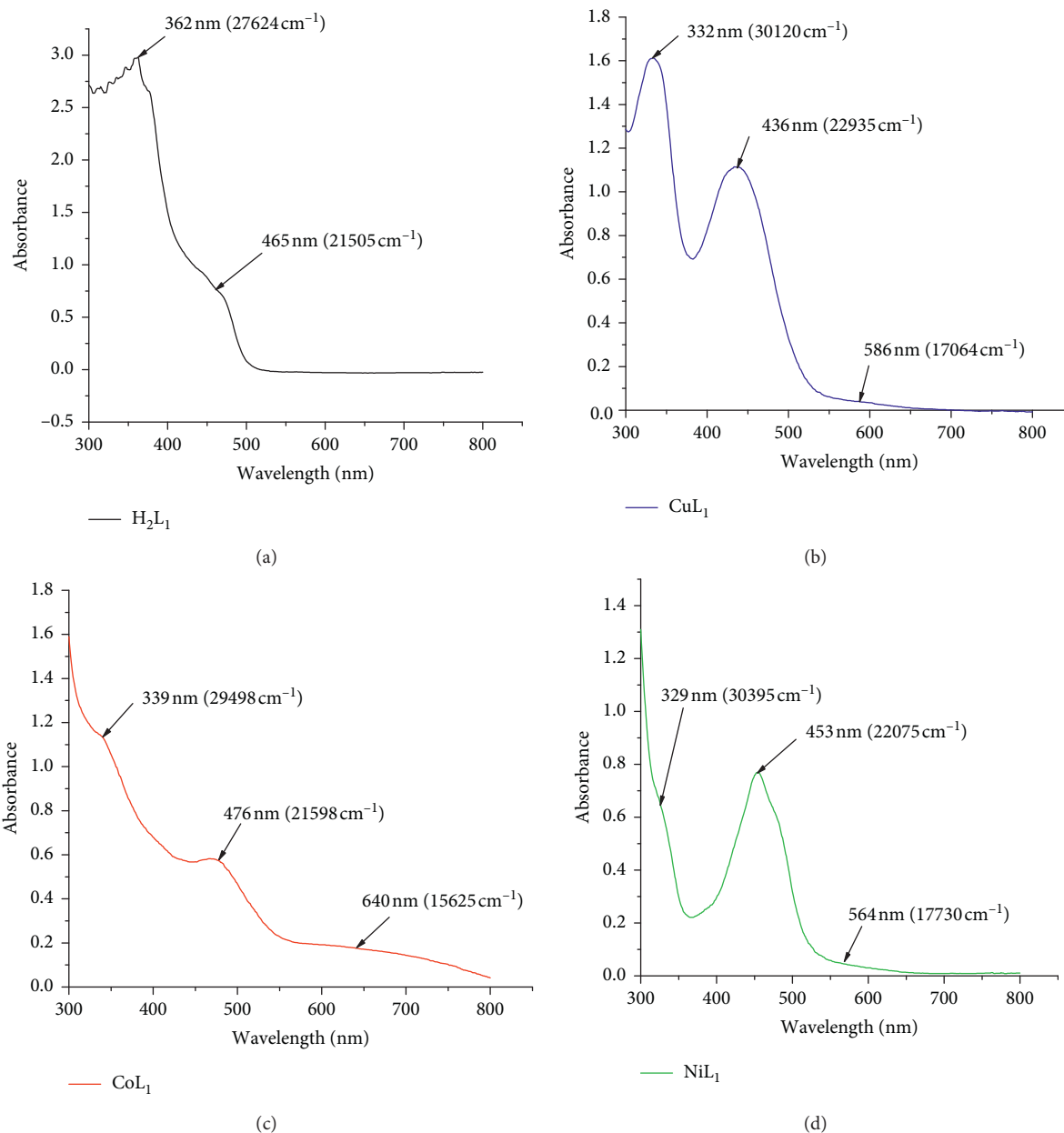


FIGURE 4: Electronic spectrum of ligand H_2L_1 and its corresponding complexes.



SCHEME 4: Electron transfer process in Co(II) complex.

oxidation of Ni(II) to Ni(III) and a reduction peak observed at $E_{pc} = 0.487$ V corresponding to the reduction of Ni(III) to Ni(II) [46]. When this cyclic voltammogram is compared to that of the ligand, a disappearance of the azomethine group reduction peak in the complex is observed. However, the oxidation potential of the thiophenolic and naphtholic groups seems to be more positive than the value observed for the ligand [45]. The controlled potential electrolysis carried out shows that the peak

corresponds to a one-electron transfer process, as given in Scheme 5.

In order to study the kinetics of the electrochemical process, the redox systems of the complexes were investigated separately in the reduced potentials range of -1 to 1.5 V using various scan rates (10 to 220 $mV \cdot s^{-1}$). The obtained voltammograms are given in Figure 11. The peak-to-peak separation ΔE_p of 0.428 V and 0.592 V for Cu(II)/Cu(I) and Co(III)/Co(II), respectively, indicates the quasi-reversibility of the redox system studied. The ratio of cathodic to anodic peak height was close to 1. However, the peak current increases with an increase in the square root of the scan rates (Figure 12). This establishes the electrode process as diffusion controlled. The ratio of cathodic to anodic peak height of redox couple Ni(III)/Ni(II) is greater than 1, which

TABLE 4: Electronic spectral data of the ligand and its corresponding complexes.

Compounds	λ (nm) and ν (cm^{-1})	ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Assignments	Suggested structures
H_2L_1	362 nm (27624 cm^{-1})	2901	$\pi \rightarrow \pi^*$	—
	465 nm (21505 cm^{-1})	740	$n \rightarrow \pi^*$	
CuL_1	332 nm (30120 cm^{-1})	1610	H_2L_1 chromophore ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Square planar
	436 nm (22935 cm^{-1})	1113	Charge transfer ($\text{L} \rightarrow \text{M}$)	
	586 nm (17064 cm^{-1})	40	${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$	
CoL_1	339 nm (29498 cm^{-1})	1137	H_2L_1 chromophore ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Tetrahedral
	476 nm (21598 cm^{-1})	578	Charge transfer ($\text{L} \rightarrow \text{M}$)	
	640 nm (15625 cm^{-1})	176	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (P)	
NiL_1	329 nm (30395 cm^{-1})	626	H_2L_1 chromophore ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Tetrahedral
	453 nm (22075 cm^{-1})	772	Charge transfer ($\text{L} \rightarrow \text{M}$)	
	564 nm (17730 cm^{-1})	46	${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2(\text{F})$	



SCHEME 5: Electron transfer process in Ni(II) complex.

indicates the irreversibility of the system. We can only note that the plot of the cathodic potential peak versus the logarithm of scan rate showed a nonlinear relationship (Figure 13) but the cathodic potential depends on the scan rate. This indicates that the processes at the surface of the electrodes are slow [42–46]. The cyclic voltammograms of the ligand and its complexes were scanned 20 times at a scan rate of $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and superposed. Since all the peaks were observed in the same position in all the cycles, it can be concluded that there is no adsorption of the compound on the glassy carbon electrode surface [46].

5. Biological Study

5.1. Antimicrobial Activity of the Ligand and Its Metal Complexes. The Schiff base and its metal complexes were tested against five bacterial strains (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*, and *Proteus mirabilis*) and five fungi (*Candida albicans*, *Candida glabrata*, *Candida tropicalis*, *Candida krusei*, and *Candida parapsilosis*) while Ciprofloxacin and Ketoconazole were used as the standard for bacterial and fungal studies, respectively.

5.1.1. Determination of the Diameters of Zone of Inhibition (DZI). The diameters of the zone of inhibition of the ligand and its complexes were determined using the agar well diffusion method (Figure 14) [29]. The diameters of zone of inhibition of the bacteria are summarized in Table 6 while Figure 15 is a histogram of the diameter of zone of inhibition.

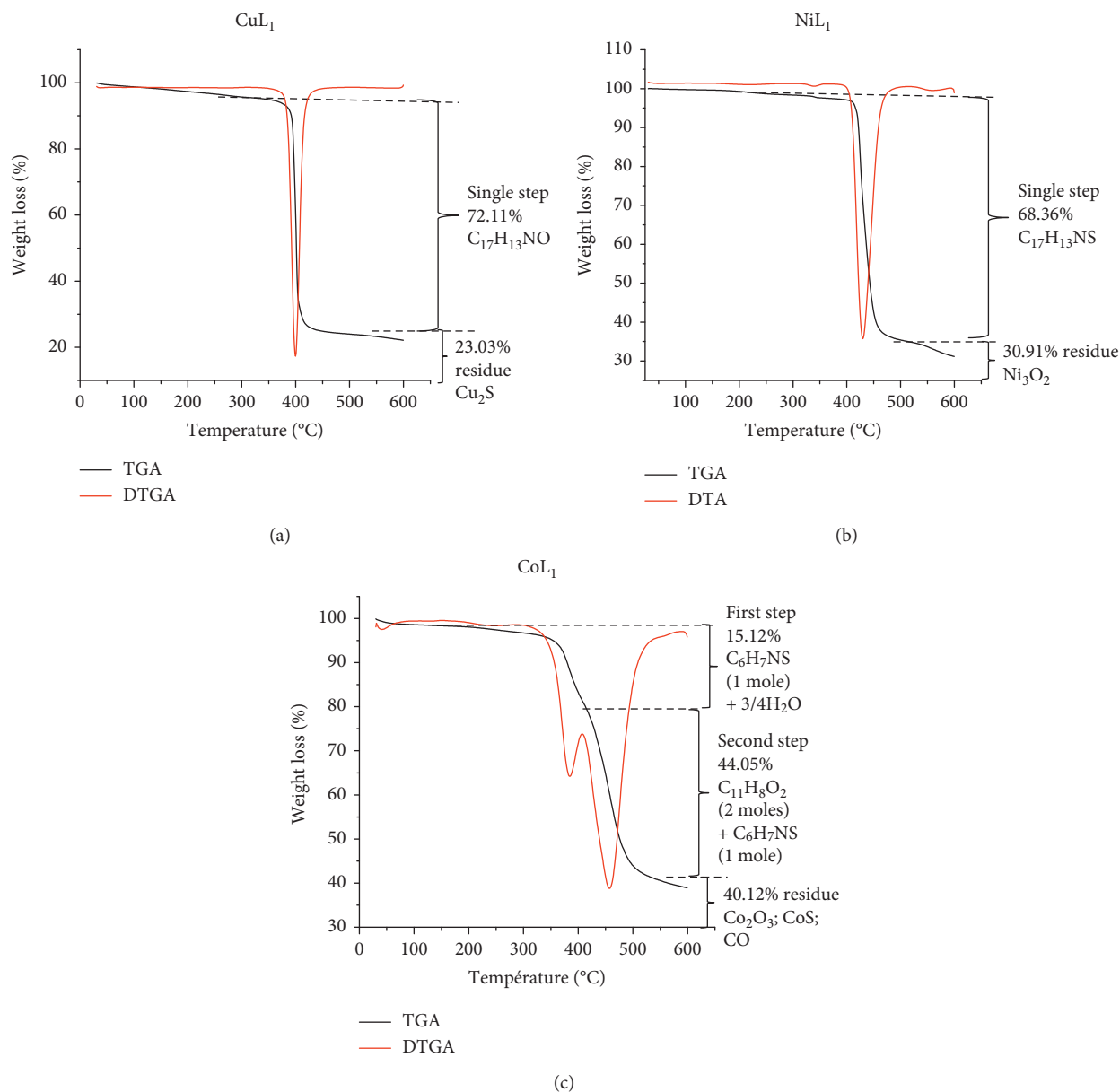
The results revealed that the synthesized compounds exhibited various levels of inhibition. It was found that the Schiff base H_2L_1 did not show any antibacterial activity against the tested bacterial and fungal strains except *Candida parapsilosis* on which activity is moderate while its metal(II) complexes showed moderate antibacterial activity compared to the ligand but very low compared to the standards used on

Escherichia coli, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Proteus mirabilis* tested. This enhancement in the activity of the metal complexes can be explained on the basis of the chelation theory [47–50]. On chelation, the polarity of the metal ion will be reduced to a greater extent due to the overlap of the ligand orbital and partial sharing of the positive charge of the metal ion with donor groups. Furthermore, the mode of action of the compound may involve the formation of a hydrogen bond through the azomethine group with the active center of cell constituents, resulting in interference with the normal cell process [50].

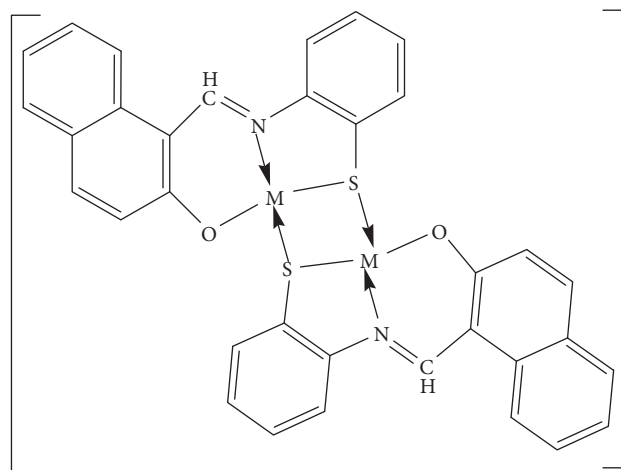
5.1.2. Minimum Inhibitory Concentration (MIC). The minimal inhibitory concentrations of the compounds were determined using the microdilution in a liquid environment in 96-well microtiter plates [31, 32, 51]. The microbial culture was placed in the presence of the compounds in decreasing order of concentration, in the wells of the microplates. After incubation, the lowest concentration of the antimicrobials in which there was no visible growth of the microorganism represents their minimum inhibitory concentration.

5.1.3. Minimum Bactericidal Concentration (MBC). The minimum bactericidal concentrations of the compounds were determined by sowing $10\ \mu\text{L}$ of the content of every well presenting no manifested change of color after the revelation at the p-iodonitrotetrazolium chloride (INT). After sowing in the sterile boxes of a Petri dish of 90 mm containing MHA, these boxes were incubated at 37°C for 24 hours. At the end of the incubation, the smallest concentration underneath of which no resumption of the bacterial growth was observed is the minimum bactericidal concentration. The minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) results are summarized in Table 7.

5.1.4. Minimum Fungicidal Concentration (MFC). The minimum fungicidal concentrations were obtained by planting out on liquid environment (every well of the 96-well microtiter plate containing $150\ \mu\text{L}$ of culture medium) $50\ \mu\text{L}$ of the content of the wells that did not present any growth.

FIGURE 5: TGA and DTA of CuL_1 , NiL_1 , and CoL_1 complexes.TABLE 5: Thermoanalytical results for CuL_1 , CoL_1 , and NiL_1 complexes.

Compounds	Step	TGA temperature (°C)	DTA temperature (°C)	Weight loss (%)		Process	Fragment lost
				Found	Calc		
CuL_1	Single	385	400 (endothermic)	72.11	72.56	Decomposition	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}$ (2 moles) Cu_2S
	Residue	>600		23.03	23.34		
CoL_1	1	220	384 (endothermic)	15.12	15.11	Decomposition	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NS}$ (1 mole) + $3/4\text{H}_2\text{O}$
	2	400–556	457 (endothermic)	44.05	44.10	Decomposition	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$ (2 moles) + $\text{C}_6\text{H}_7\text{NS}$ (1 mole)
	Residue	>600	—	40.12	41.52		Co_2O_3 ; CoS ; CO
NiL_1	Single	428	430 (endothermic)	68.36	68.55	Decomposition	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NS}$ (2 moles) Ni_3O_2
	Residue	>600		30.91	30.96		



M = Cu²⁺; Co²⁺; Ni²⁺

FIGURE 6: Proposed structure of the M(II) complexes.

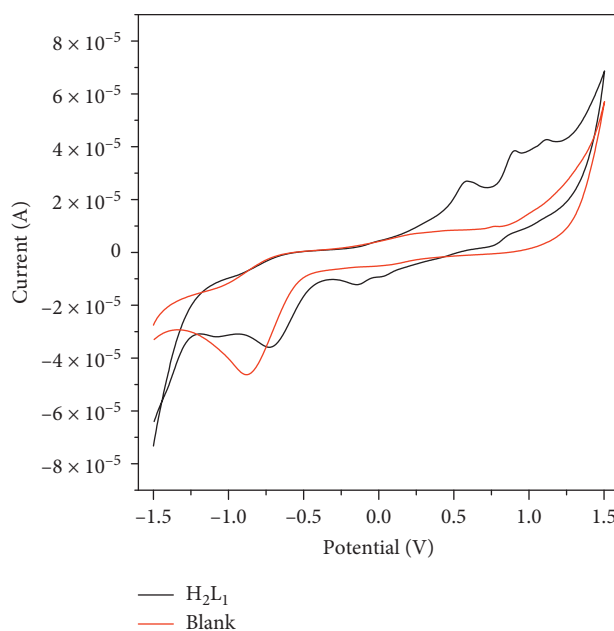


FIGURE 7: Cyclic voltammogram of blank and ligand H₂L₁.

The smallest concentrations that induced an absence of turbidity at the bottom of the wells after incubation were noted as the minimum fungicidal concentrations. The minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum fungicidal concentration (MBC) results are summarized in Table 8.

In Table 8, 256 $\mu\text{g/mL}$ is the minimal value of the concentrations of antifungal and antibacterial in which there is no visible growth of the microorganism.

The activities of compounds are considered significant when MIC and MFC or MBC $< 10 \mu\text{g/mL}$, moderate when $10 \leq \text{MIC}$ and MFC or MBC $\leq 256 \mu\text{g/mL}$, and weak when MIC and MFC or MBC $> 256 \mu\text{g/mL}$ [50, 51].

It is observed from the biological data that the Schiff base presents weak antifungal activity, except against

C. parapsilosis where it shows moderate activity with MIC = 64 $\mu\text{g/mL}$, while the majority of complexes present weak antifungal activities with MIC $> 256 \mu\text{g/mL}$. The copper complex is weakly active against *Staphylococcus aureus* and *Proteus mirabilis* while the nickel complex is weakly active against *Pseudomonas aeruginosa* and *Proteus mirabilis*. The cobalt complex shows weak activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. However, these complexes are significantly more active than the ligand.

5.2. Antioxidant Activity of the Schiff Base and Its Metal Complexes. The synthesized compounds were screened for their free radical scavenging activities by the DPPH method using Trolox as a standard. Antioxidant activities of these

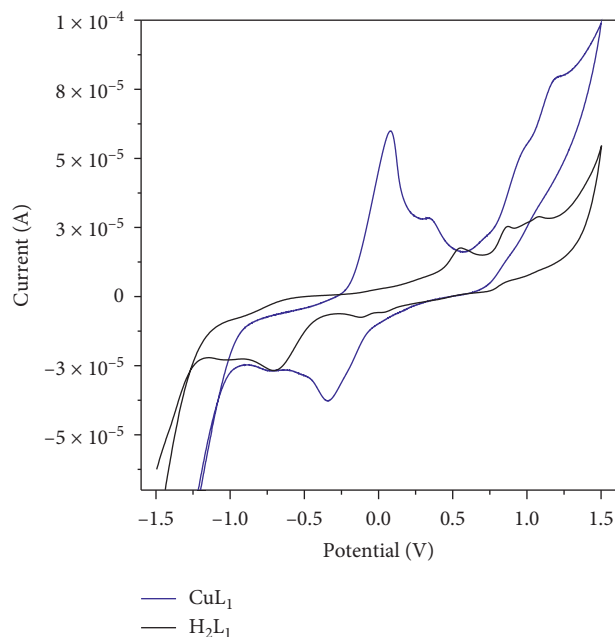


FIGURE 8: Cyclic voltammograms of Schiff base H_2L_1 and Cu(II) complex.

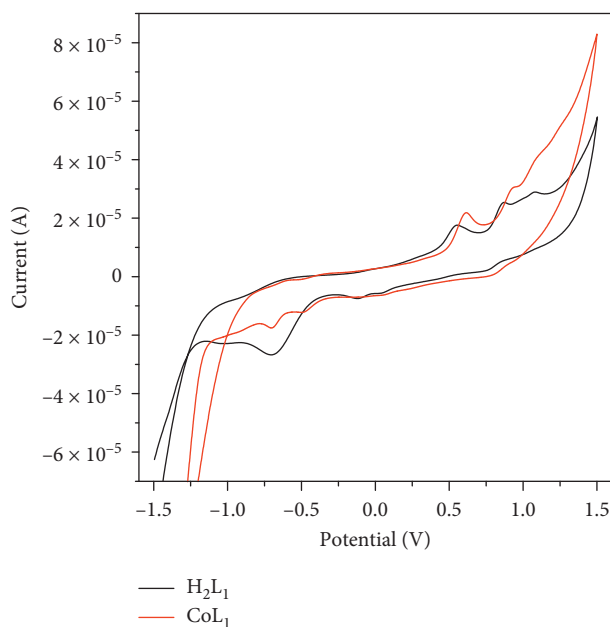


FIGURE 9: Cyclic voltammograms of Schiff base H_2L_1 and Co(II) complex.

compounds were investigated by measuring the radical scavenging effect on DPPH radicals. The results of the free radical scavenging activity of the compounds at different concentrations are shown in Figure 16. It is evident from these results that the free radical scavenging activities of the compounds are concentration-dependent [49, 52].

The ligand exhibited good scavenging activity. All complexes showed moderate scavenging activity compared to the

ligand. This observation could be due to free electron mobility in the complexes [51, 52] and deprotonation of ligand during chelation. The Cu(II) complex exhibited moderate scavenging activity compared to Co(II) and Ni(II) complexes.

EC₅₀ values for scavenging free radicals (Figure 17) confirm the above affirmation that the ligand and its Cu(II) complex are more potent than the Ni(II) and Co(II) complexes.

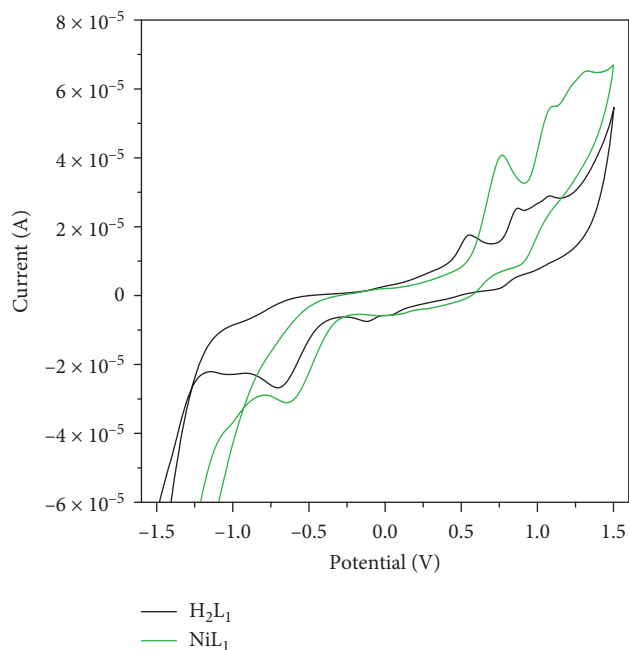
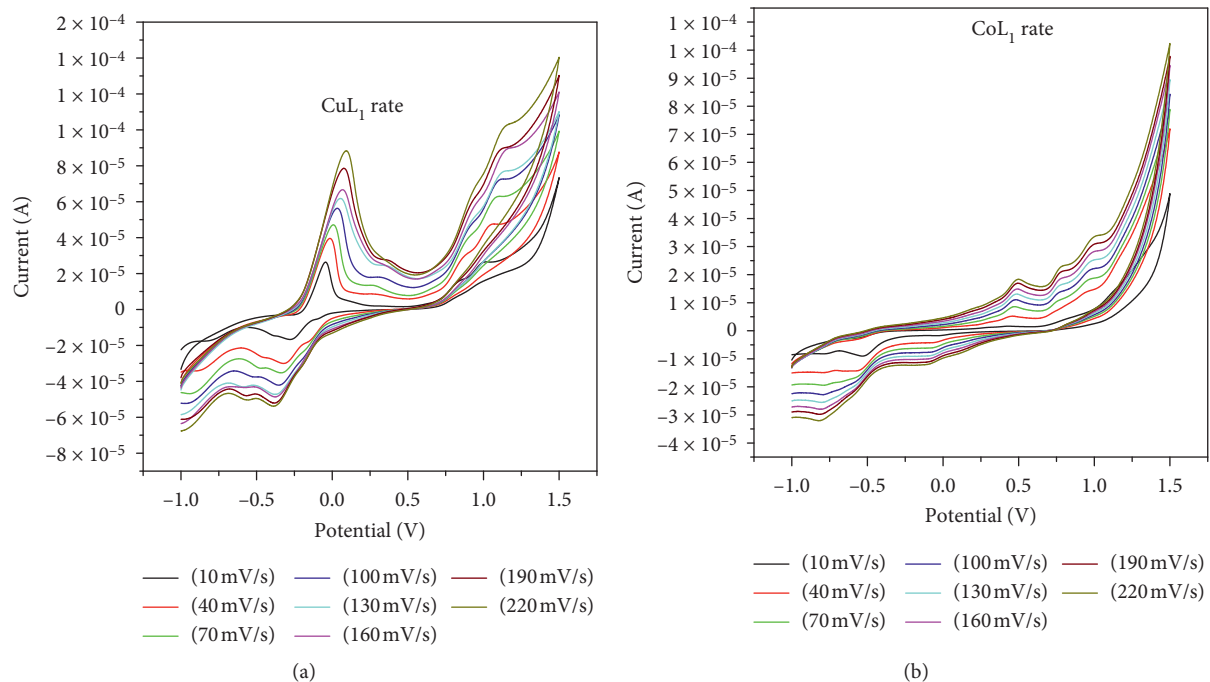
FIGURE 10: Cyclic voltammograms of Schiff base H_2L_1 and Ni(II) complex.

FIGURE 11: Continued.

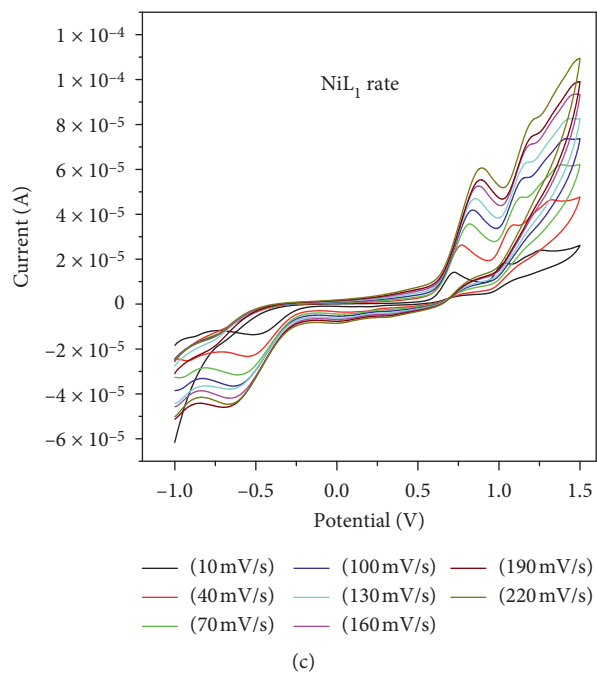


FIGURE 11: Scan rates of Cu(II) complex, Co(II) complex, and Ni(II) complex.

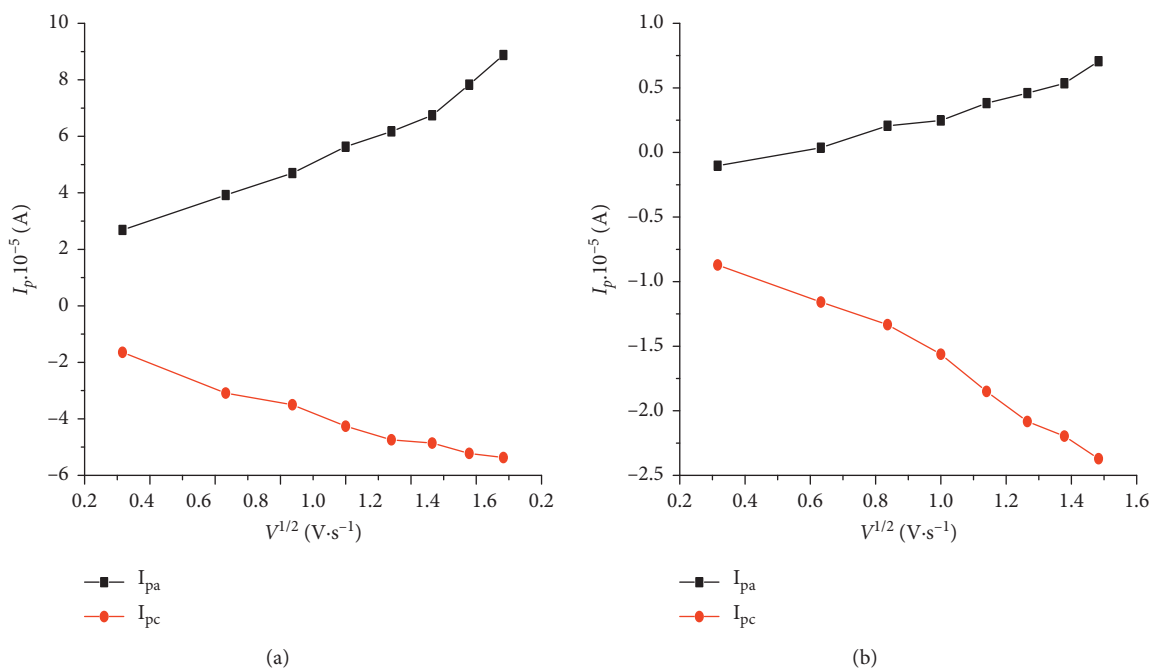
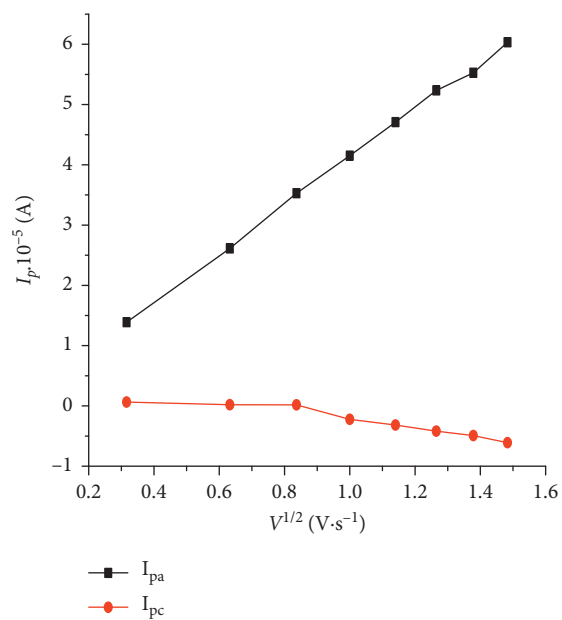
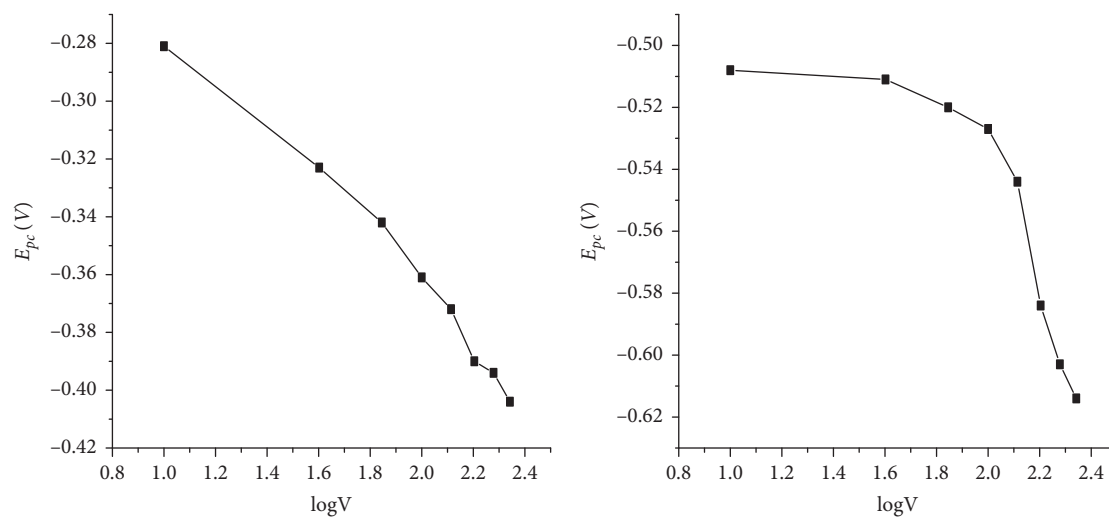


FIGURE 12: Continued.



(c)

FIGURE 12: Plot of I_p versus $v_{1/2}$ for the (a) Cu(II) complex, (b) Co(II) complex, and (c) Ni(II) complex.

(a)

(b)

FIGURE 13: Continued.

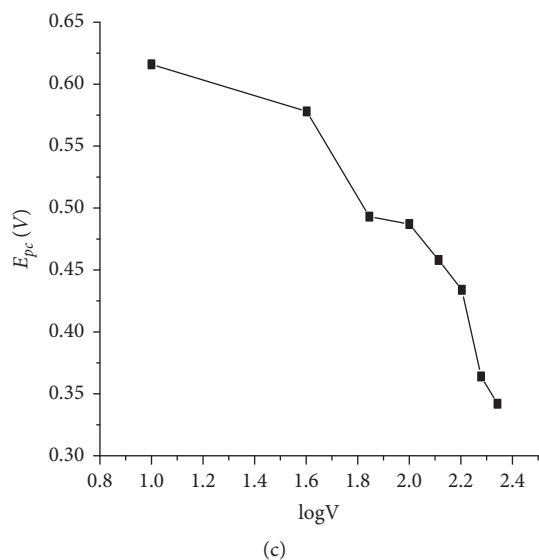


FIGURE 13: Plot of E_{pc} versus $\log V$ for the (a) Cu(II) complex, (b) Co(II) complex, and (c) Ni(II) complex.



FIGURE 14: Antibacterial activity of Schiff base ligand(1) and Cu(II) complex(2), Co(II) complex(3), and Ni(II) complex(4) on *Staphylococcus aureus*.

TABLE 6: Diameter of the zone of inhibition (DZI) of bacteria.

Bacteria	Diameter of zone of inhibition (DZI)				Standard Ciprofloxacin
	H_2L_1	CuL_1	CoL_1	NiL_1	
<i>E. coli</i>	—	—	12	—	29
<i>S. aureus</i>	—	13	12	—	39
<i>P. aeruginosa</i>	—	—	—	9	26
<i>E. faecalis</i>	—	—	—	—	29
<i>P. mirabilis</i>	—	10	—	11	30

Compounds are considered active when their diameters of the zone of inhibition are greater than 6 mm ($DZI > 6$ mm) and (—) no activities are observed.

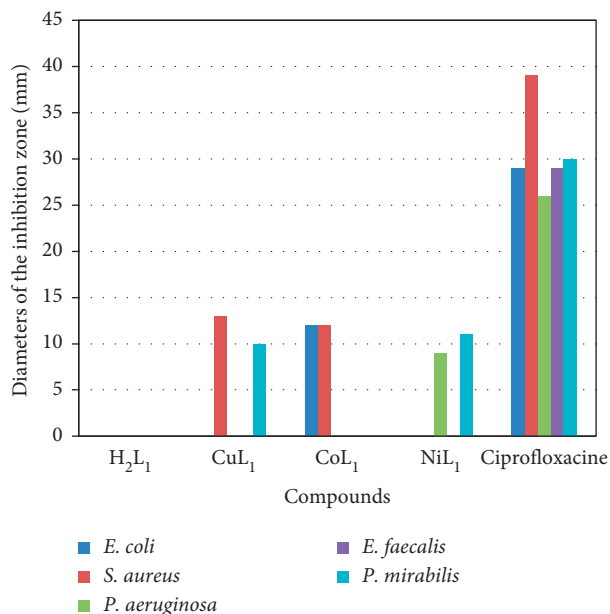


FIGURE 15: Histogram representing the diameter of zone of inhibition (DZI) in mm of compounds.

TABLE 7: Minimum inhibition concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) ($\mu\text{g}/\text{mL}$).

bacteria	Compounds								Standard	
	H ₂ L ₁		CuL ₁		CoL ₁		NiL ₁		Ciprofloxacin	
	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC
<i>E. coli</i>	>256	>256	32	256	128	>256	128	>256	2	12
<i>S. aureus</i>	>256	>256	32	128	64	256	64	256	1	12
<i>P. aeruginosa</i>	256	>256	64	256	128	>256	64	256	2	8
<i>E. faecalis</i>	256	>256	128	>256	>256	>256	64	256	4	4
<i>P. mirabilis</i>	256	>256	64	256	>256	>256	32	128	2	8

TABLE 8: Minimum inhibition concentration (MIC) and minimum fungicidal concentration (MFC) ($\mu\text{g}/\text{mL}$).

Fungi	Compounds								Standard	
	H ₂ L ₁		CuL ₁		CoL ₁		NiL ₁		Ketoconazole	
	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC
<i>C. albicans</i>	256	>256	256	>256	256	>256	256	>256	0.50	64.00
<i>C. glabrata</i>	256	>256	>256	>256	>256	>256	>256	>256	0.25	8.00
<i>C. krusei</i>	256	>256	256	>256	256	>256	>256	>256	0.125	0.50
<i>C. tropicalis</i>	256	>256	256	>256	>256	>256	>256	>256	8.00	8.00
<i>C. parapsilosis</i>	64	256	256	>256	>256	>256	>256	>256	2.00	16.00

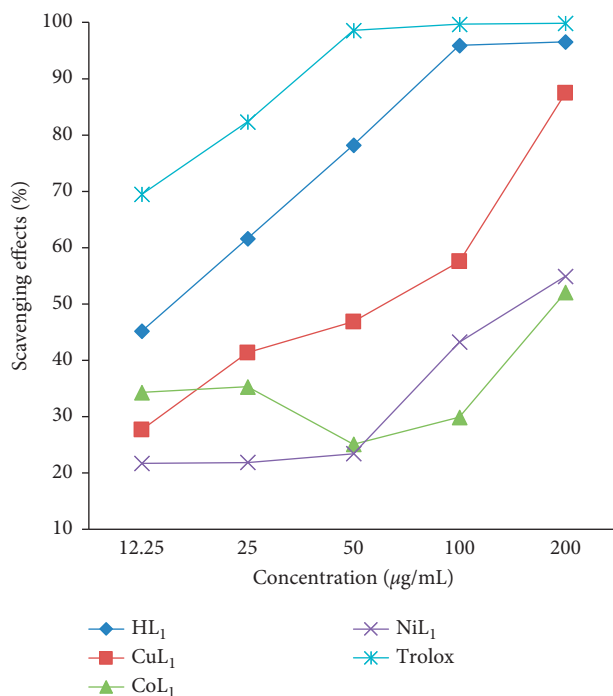


FIGURE 16: DPPH radical scavenging activity of the ligand and its metal complexes.

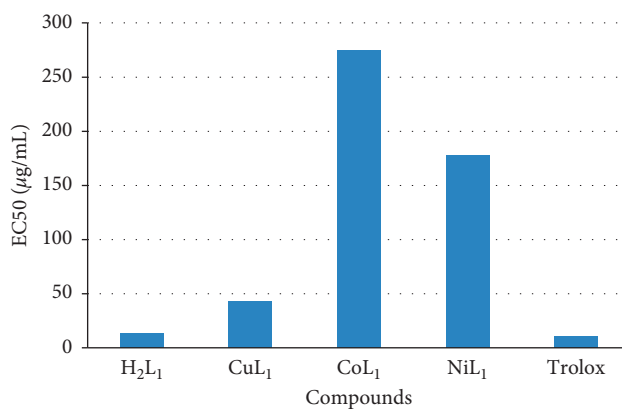


FIGURE 17: EC₅₀ inhibitory concentration of the H₂L₁ ligand and its metal complexes for 50% of DPPH radical comparison was made against Trolox.

6. Conclusion

We have prepared and characterized a novel tridentate Schiff base ligand (H₂L₁) which coordinates easily to Co(II), Cu(II), and Ni(II) ions to form tetrahedral CoL₁, NiL₁, and square planar CuL₁ complexes. Cyclic voltammetry studies on the ligand and its metal complexes reveal that the redox systems Co(III)/Co(II) and Cu(II)/Cu(I) displayed quasi-reversible processes while Ni(III)/Ni(II) displayed an irreversible process. Antibacterial studies show that the complexes were more active than the free ligand on some bacterial strains while antifungal studies reveal that these compounds showed no antifungal activity. Results of the

antioxidant study showed that the ligand and its Cu(II) complex are more efficient to prevent the formation of the DPPH radical than Co(II) and Ni(II) complexes.

Data Availability

All the data used to support the findings of this study are included within the article. Any other data are available from the corresponding author upon request.

Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflicts of interest.

Acknowledgments

The authors acknowledge the Chemistry Department of the University of Zululand for TGA, DTA, and elemental analysis. This work was partly funded under the “Fond de Modernisation et d’Appui a la Recherche” state subsidy to Higher Education University Teachers of Cameroon.

Supplementary Materials

Supplementary Figure 1: IR spectra (4000–400 cm^{-1}) of the ligand, H_2L_1 , and its metal complexes. (*Supplementary Materials*)

References

- [1] S. Nica, M. Rudolph, I. Lippold, A. Buchholz, H. Görls, and W. Plass, “Vanadium(V) complex with Schiff-base ligand containing a flexible amino side chain: synthesis, structure and reactivity,” *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 147, pp. 193–203, 2015.
- [2] L. Xiang and H. Jean-René, “Recent developments in penta-, hexa- and heptadentate Schiff base ligands and their metal complexes,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 389, pp. 94–118, 2019.
- [3] J. Rangaswamy, H. Vijay Kumar, S. T. Harini, and N. Naik, “Synthesis of benzofuran based 1,3,5-substituted pyrazole derivatives: as a new class of potent antioxidants and antimicrobials—a novel accost to amend biocompatibility,” *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 22, no. 14, pp. 4773–4777, 2012.
- [4] E. M. McGarrigle and D. G. Gilheany, “Chromium- and Manganese-salen promoted epoxidation of alkenes,” *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 5, pp. 1563–1602, 2005.
- [5] Z. Guo, R. Xing, S. Liu et al., “Antifungal properties of Schiff bases of chitosan, N-substituted chitosan and quaternized chitosan,” *Carbohydrate Research*, vol. 342, no. 10, pp. 1329–1332, 2007.
- [6] M. Amjad, S. H. Sumrra, M. S. Akram, and Z. H. Chohan, “Metal-based ethanolamine-derived compounds: a note on their synthesis, characterization and bioactivity,” *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, vol. 31, no. 4, pp. 88–97, 2016.
- [7] L. Jian, L. Tingting, C. Sulan, W. Xin, L. Lei, and W. Yongmei, “Synthesis, structure and biological activity of cobalt (II) and copper (II) complexes of valine-derived Schiff bases,” *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 100, pp. 1888–1896, 2006.
- [8] H. Zahid, M. Arif, A. Muhammad, and T. Supuran, “Metal-based antibacterial and antifungal agents: synthesis, characterization, and in vitro biological evaluation of Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) complexes with amino acid-derived compounds,” *Bioinorganic Chemistry and Applications*, vol. 2016, Article ID 083131, 13 pages, 2006.
- [9] G. Elif, C. Selma, A. Dilek, and K. Hulya, “Two tridentate Schiff base ligands and their mononuclear cobalt (III) complexes: synthesis, characterization, antibacterial and antifungal activities,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 94, pp. 216–222, 2012.
- [10] P. Ikechukwu and M. Fanyana, “Cu(II) complexes of tridentate Schiff base ligand: synthesis, characterization and biological evaluations,” *Medicinal Chemistry*, vol. 7, no. 11, pp. 1–32, 2017.
- [11] M. Ashraf, K. Mahmood, and A. Wajid, “Synthesis, characterization and biological activity of Schiff bases,” in *Proceedings of the 2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process*, Bangkok, Thailand, 2011.
- [12] Z. H. Chohan, S. H. Sumrra, M. H. Youssoufi, and T. B. Hadda, “Metal based biologically active compounds: design, synthesis, and antibacterial/antifungal/cytotoxic properties of triazole-derived Schiff bases and their oxovanadium(IV) complexes,” *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 45, no. 7, pp. 2739–2747, 2010.
- [13] A. Ekamparam, U. Markandan, and R. Rangappan, “Metal (II) complexes of bioinorganic and medicinal relevance: antibacterial, antioxidant and DNA cleavage studies of tetradentate complexes involving o, n-donor environment of 3, 3'-dihydroxybenzidine-based schiff bases,” *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, vol. 5, no. 2, pp. 573–581, 2013.
- [14] G. Pandhare, V. Shindea, and Y. Deshpandeb, “Synthesis, characterization and biological studies of cobalt complexes with bidentate Schiff bases,” *Rasayan Journal of Chemistry*, vol. 1, no. 2, pp. 337–341, 2008.
- [15] M. Kuate, M. A. Conde, K. N. Nchimi, A. G. Paboudam, S.-J. E. Ntum, and P. T. Ndifon, “Synthesis, characterization and antimicrobial studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of (E)-2-(4-dimethylbenzylidimino)-glycylglycine, (glygly-DAB) a schiff base derived from 4-dimethylamino-benzaldehyde and glycylglycine,” *International Journal of Organic Chemistry*, vol. 8, no. 3, pp. 298–308, 2018.
- [16] A. Wail, “Biological activities of Schiff bases and their complexes: a review of recent works,” *International Journal of Organic Chemistry*, vol. 3, pp. 73–95, 2013.
- [17] A. Prakash and D. Adhikari, “Application of Schiff bases and their metal complexes—a review,” *International Journal ChemTech Research*, vol. 3, no. 4, pp. 1891–1896, 2011.
- [18] N. Chaudhary, “In vitro antibacterial studies of some transition metal complexes of Schiff base derived from 2-aminophenol and furan-2-carbaldehyde,” *Archives of Applied Sciences and Research*, vol. 5, no. 6, pp. 227–231, 2013.
- [19] M. Suman and N. Bharti, “Antimicrobial activities of Schiff bases: a review,” *International Journal Theoretical & Applied Sciences*, vol. 8, no. 1, pp. 28–30, 2016.
- [20] G. Nizami and R. Sayyed, “Antimicrobial, electrochemical and thermodynamic studies of Schiff base complexes and their potential as anticarcinogenic and antitumor agents: a review,” *Journal of Applied Chemistry*, vol. 10, no. 10, pp. 40–51, 2017.
- [21] D. Jeyaraj, S. Gurusamy, V. Chinnapiyan, and V. Manokaran, “Synthesis, structural characterization, electrochemical, biological, antioxidant and nuclease activities of 3-morpholinopropyl amine mixed ligand complexes,” *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 7, pp. 1–14, 2015.
- [22] S.-J. E. Ntum, A. G. Paboudam, A. M. Conde et al., “Synthesis and crystal structure of N-(2-pyridylmethyl)-l-alanine isothiocyanate cobalt(III),” *Crystal Structure Theory and Applications*, vol. 6, no. 3, pp. 39–56, 2017.
- [23] S.-J. E. Ntum, B. N. Ndosiri, A. Mohamadou et al., “Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of two non-molecular coordination polymers of manganese(II) and copper(II) with N-(2-pyridylmethyl)-l-alanine and isothiocyanato ligands,” *Transition Metal Chemistry*, vol. 41, no. 8, pp. 889–896, 2016.
- [24] E. N. Mainsah, S.-J. E. Ntum, M. Samje, F. Cho-Ngwa, P. T. Ndifon, and J. N. Yong, “Synthesis and anti-onchocercal activity of isonicotinoylhydrazones and their copper(II) and

- Zinc(II) complexes,” *Anti-Infective Agent*, vol. 14, no. 1, pp. 39–56, 2016.
- [25] C. Prakasha, M. Raghavendra, R. Harisha, and C. Gowda, “Design, synthesis and antimicrobial screening of amino acids conjugated 2-amino-4-arylthiazole derivatives,” *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, vol. 3, pp. 120–122, 2011.
- [26] K. Gajendra, K. Dharmendra, D. Shoma, K. Amit, and J. Rajeev, “Synthesis, physical characterization and biological evaluation of schiff base Cr(III), Mn(III) and Fe(III) complexes,” *E-Journal of Chemistry*, vol. 7, pp. 813–820, 2010.
- [27] L. L. Mensor, F. S. Menezes, G. G. Leitão et al., “Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method,” *Phytotherapy Research*, vol. 15, no. 2, pp. 127–130, 2001.
- [28] E. Jaslin and V. Padmaja, “Antioxidant properties and total phenolic content of ethanolic extract of aerial parts of *Coleus spicatus* Benth,” *Journal of Pharmacy Research*, vol. 4, no. 5, pp. 1363–1364, 2011.
- [29] V. Berghe and A. Wietinck, “Screening methods for antibacterial and antiviral agents from higher plants,” *Methods in Plant Biochemistry*, vol. 6, pp. 47–68, 1991.
- [30] S. H. Sumrra and Z. H. Chohan, “Metal based new triazoles: their synthesis, characterization and antibacterial/antifungal activities,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 98, pp. 53–61, 2012.
- [31] S. M. Newton, C. Lau, S. S. Gurcha, G. S. Besra, and C. W. Wright, “The evaluation of forty-three plant species for in vitro antimycobacterial activities; isolation of active constituents from *Psoralea corylifolia* and *Sanguinaria canadensis*,” *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 79, no. 1, pp. 57–67, 2002.
- [32] J. A. Kiehlbauch, G. E. Hannett, M. Salfinger, W. Archinal, C. Monserrat, and C. Carlyn, “Use of the national committee for clinical laboratory standards guidelines for disk diffusion susceptibility testing in New York state laboratories,” *Journal of Clinical Microbiology*, vol. 38, no. 9, pp. 3341–3348, 2000.
- [33] N. U. Mohammad, M. A. Salam, D. A. Chowdhury, and M. B. Siddique, “Binuclear tetrahedral dimeric Mg(II) complexes of dibasictridentate Schiff base ligands and their microbial studies,” *CMU Journal of Natural Sciences*, vol. 13, no. 1, pp. 23–35, 2014.
- [34] S. Chahmana, S. Keraghel, F. Benghane et al., “Synthesis, spectroscopic characterization, electrochemical properties and biological activity of 1-[(4hydroxyanilino)-methylidene] naphthalen-2(1H)-one and its Mn(III) complex,” *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 13, pp. 175–195, 2017.
- [35] M. Usharani, E. Akila, and R. Rajavel, “Mixed ligand Schiff base complexes: synthesis, spectral characterization and antimicrobial activity,” *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 4, no. 1, pp. 726–731, 2012.
- [36] P. Kanmani, S. Rajalakshmi, and M. Tamilselvi, “Synthesis and spectral analysis of Mn(II), Co(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of a new Schiff base derived from p-vanillin and 4-nitroaniline,” *International Journal of Innovative Research in Sciences Engineering and Technology*, vol. 7, no. 8, pp. 2229–5518, 2016.
- [37] P. R. Chetana, B. S. Srinatha, M. N. Somashekar, and R. S. Policegoudra, “Synthesis, spectroscopic characterisation, thermal analysis, DNA interaction and antibacterial activity of copper(I) complexes with N, N'-disubstituted thiourea,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1106, pp. 352–365, 2016.
- [38] A. NooriKhaled and M. Jaafar, “Preparation, characterization and biological study of new boron compound and Schiff base derived from 2-aminophenol with their Cu(II) and Pt(IV) complexes,” *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 9, no. 8, pp. 4–11, 2016.
- [39] A. Kabeer and S. Khaled, “Syntheses, spectral characterization, thermal properties and DNA cleavage studies of a series of Co(II), Ni(II) and Cu(II) polypyridine complexes with some new Schiff-bases derived from 2-chloro ethyl amine,” *Canadian Chemical Transaction*, vol. 3, no. 2, pp. 207–224, 2015.
- [40] F. Chioma and C. Don-Lawson, “Synthesis, spectral, magnetic and in-vitro biological studies of organic ligands and their corresponding heteroleptic divalent d-metal complexes,” *The Pharmaceutical and Chemical Journal*, vol. 5, no. 3, pp. 118–129, 2018.
- [41] S. Zolezzi, E. Spodine, and A. Decinti, “Electrochemical studies of copper(II) complexes with Schiff-base ligands,” *Polyhedron*, vol. 21, no. 1, pp. 55–59, 2002.
- [42] Z. Kadhim, “Synthesis and electrochemical study of Cu(II) complex with neutral [N₂O₂] donor schiff base,” *Journal of Materials and Environmental Sciences*, vol. 6, no. 3, pp. 693–698, 2015.
- [43] N. Jaishri and B. Rahul, “Synthesis, characterization and electrochemical studies of symmetrical Schiff base complexes of [1-(5-chloro-2-hydroxy-4-methyl-phenyl) ethanone-4-chloro(-3-trifluoro methyl) aniline],” *The Pharma Innovation Journal*, vol. 7, no. 1, pp. 149–152, 2018.
- [44] A. Salwa, “Synthesis and electrochemical studies of some metal complexes with phosphorus schiff base ligand,” *International Journal of Electrochemical Sciences*, vol. 8, pp. 12387–12401, 2013.
- [45] A. Kulkarni, S. Patil, and P. Badami, “Electrochemical properties of some transition metal complexes: synthesis, characterization and in-vitro antimicrobial studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) and Fe(III) complexes,” *International Journal of Electrochemical Sciences*, vol. 4, pp. 717–729, 2009.
- [46] K. Shaju, T. Joby, P. Vinod, and N. Kuriakose, “Spectral and cyclic voltammetric studies on Cu(II)-Schiff base complex derived from anthracene-9(10H)-one,” *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 7, no. 10, pp. 64–68, 2014.
- [47] A. Owolabi and M. Gareth, “Antimicrobial activity and Cu(II) complexes of Schiff bases derived from ortho-aminophenol and salicylaldehyde derivatives,” *Journal of Chemistry and Pharmaceutical Research*, vol. 5, no. 10, pp. 147–154, 2013.
- [48] R. Mahendra, B. Vivekanand, and B. Mruthyunjayaswamy, “Synthesis, characterization, antimicrobial, DNA cleavage, and antioxidant studies of some metal complexes derived from schiff base containing indole and quinoline moieties,” *Bioinorganic Chemistry and Application*, vol. 2013, Article ID 315972, 16 pages, 2013.
- [49] S. K. Tadavi, A. A. Yadav, and R. S. Bendre, “Synthesis and characterization of a novel schiff base of 1,2-diaminopropane with substituted salicylaldehyde and its transition metal complexes: single crystal structures and biological activities,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1152, pp. 223–231, 2017.
- [50] V. Kuete, B. Ngameni, J. G. Tangmouo et al., “Efflux pumps are involved in the defense of Gram-negative bacteria against the natural products isobavachalcone and diospyrone,” *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, vol. 54, no. 5, pp. 1749–1752, 2010.
- [51] G. Priyadarshini, R. Namitha, D. Mageswari, and G. Selvi, “Synthesis characterization and antioxidant activity of Ni(II) and Co(II) quinoline Schiff base,” *International Journal of*

Innovative Research in Sciences Engineering and Technology,
vol. 5, no. 1, pp. 101–107, 2016.

- [52] P. R. Chetana, M. N. Somashekar, B. S. Srinatha, R. S. Policegoudra, S. M. Aradhya, and R. Rao, "Synthesis, crystal structure, antioxidant, antimicrobial, and mutagenic activities and DNA interaction studies of Ni(II) schiff base 4-methoxy-3-benzyloxybenzaldehyde thiosemicarbazide complexes," *ISRN Inorganic Chemistry*, vol. 2013, Article ID 250791, 11 pages, 2013.

Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of (E)-2-(4-Dimethylbenzylidimino)-Glycylglycine, (Glygly-DAB) a Schiff Base Derived from 4-Dimethylaminobenzaldehyde and Glycylglycine

Maurice Kuate^{1,2}, Mariam Asseng Conde^{2*},
Katia N. Nchimi¹, Awawou G. Paboudam¹,
Sally-Judith E. Ntum¹, Peter T. Ndifon¹

¹Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde 1, Yaoundé, Cameroon

²Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Douala, Douala, Cameroon

Email: *conde_mame@yahoo.fr

How to cite this paper: Kuate, M., Conde, M.A., Nchimi, K.N., Paboudam, A.G., Ntum, S.-J.E. and Ndifon, P.T. (2018) Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of (E)-2-(4-Dimethylbenzylidimino)-Glycylglycine, (Glygly-DAB) a Schiff Base Derived from 4-Dimethylaminobenzaldehyde and Glycylglycine. *International Journal of Organic Chemistry*, 8, 298-308. <https://doi.org/10.4236/ijoc.2018.83022>

Received: March 28, 2018

Accepted: August 4, 2018

Published: August 7, 2018

Copyright © 2018 by authors and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

A tridentate Schiff base ligand, (E)-2-(4-dimethylbenzylidimino) glycylglycine (glygly-DAB), derived from the condensation of 4-Dimethylaminobenzaldehyde (DAB) and glycylglycine (glygly) together with its Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes have been synthesized and characterized using various physico-chemical methods including C,H,N elemental analysis, melting point determination, molar conductivity measurement, IR, ¹H NMR and UV-Vis. The ligand and metal complexes were screened *in vitro* for antimicrobial and antifungal activities on four bacterial strains (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella thyphi* and *Pseudomonas aeruginosa*) and two fungal strains (*Candida albicans* and *Cryptococcus neoformans*). glygly-DAB showed remarkable antifungal activities on all the fungal strains and antibacterial activities on one bacterial strain.

Keywords

Schiff Base Ligand, Glycylglycine, Complexes, Antimicrobial Activities, Spectroscopy

1. Introduction

Schiff bases are an important class of ligands due to their synthetic flexibility, their selectivity, their ability to act as multidentate N- and O-donor ligands and their structural resemblance to natural biological substances [1] [2]. Schiff bases have been shown to exhibit a broad range of potential applications because of the diversity observed in their structures [1]-[6]. They are good chelators forming stable coordination compounds with transition metal ions using mostly the imine linkage, characteristic of the Schiff bases [1] [2] [3] [4]. The azomethine (N=CH-) linkage is essential for biological activity [6] [7] [8].

The emergence of drug-resistant bacterial strains has become a world-wide cause for concern [4]-[9]. The increasing resistance of microbes to antibacterial and antifungal drugs has necessitated the search for new compounds to target pathogenic microbes. The incorporation of metal-based systems into antibacterial molecules is expected to enhance the bactericidal or fungicidal properties of these drugs. Complexes of Schiff bases derived from amino acids have been extensively studied as potential antibacterial, antifungal and anticancer agents [4] [10] [11] [12]. Considerable effort has been devoted to the synthesis, characterization, and antimicrobial properties of metal complexes of Schiff bases derived from amino acids [4] [12] but little attention has been paid to systems involving simple peptides [13]. We report here the synthesis, characterization and antimicrobial activity of a Schiff base derived from the peptide, glycylglycine and 4-Dimethylaminobenzaldehyde and its Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes.

2. Experimental

2.1. Materials and Methods

All reagents were analytical grade, obtained from commercial sources and were used without further purification. The metal contents in the complexes were estimated by complexometric titrations. C, H and N elemental analyses were performed using a PE 2400 CHN/O/S Elemental Analyser. IR spectra were recorded using a KBr disc on an ALPHA-P spectrometer obtained from BRUKER in the 3800 ~ 400 cm^{-1} region. Electronic spectra were recorded on a HACH DR-3900 UV/VIS spectrometer. Molar conductance measurements of aqueous solutions of the complexes (10^{-3} M) were measured using a CD810 Solea Tacussel conductivity meter. The melting points of the compounds were determined using a KOFER bench from LEICA VMHB. The micro-organisms were obtained from the Phytobiochemistry Laboratory of the University of Yaoundé 1.

2.2. Synthesis

2.2.1. Synthesis of Schiff Base Ligand, Glygly-DAB

The Schiff base ligand, glygly-DAB was synthesized according to the general synthetic procedure [7] [8] by the condensation of glycylglycine with

4-Dimethylaminobenzaldehyde.

An ethanolic solution of 4-Dimethylaminobenzaldehyde (5 mmol) was added drop wise to a solution of glycylglycine (5 mmol) and KOH (5 mmol) in ethanol and the mixture heated under reflux for 3 hours. After concentrating the solution, a yellowish precipitate was obtained which was filtered, washed several times with ethanol and air-dried at room temperature. Yield: 72%, m.p 56°C; Anal. Calc. (Found): C: 51.81 (51.93); H: 5.35 (5.57); N: 13.94 (13.84). ¹H NMR (DMSO; ppm): δ 9.85 (s, 1H; -CH=N); 8.40 (s, 1H; N-H); 7.1 - 7.9 (m, 4H; phenyl ring H); δ 3.2 - 3.4 (s, 4H; -CH₂); 2.75 (m, 6H; -CH₃).

2.2.2. Synthesis of Metal Complexes

A methanoic solution of the metal Chloride (1 mmol) was added drop wise to a solution of (E)-2-(4-dimethylbenzylidimino) glycylglycine (1mmol) in ethanol. The mixture was heated under reflux for 3hours and the coloured precipitates obtained were filtered, washed several times with methanol and air-dried at room temperature.

2.3. Antimicrobial Screening

In vitro Antimicrobial activity of the ligands and corresponding complexes were done in the Laboratory unit of Yaoundé Central Hospital and the phytobiochemistry laboratory of the University of Yaounde 1, and tested against four bacterial species: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella thyphi* and *Pseudomonas aeruginosa* and two fungal species: *Candida albicans* and *Cryptococcus neoformans*.

2.3.1. Screening Method

The antimicrobial and antifungal screening were performed by the disc diffusion method [14]. This technique is based on the antimicrobial and antifungal agent's capacity to distribute to the surfaces of the inoculated nutrient agar, creating a zone of inhibition on the disc of which one can measure the diameter. Gentamycin was used as the standard antibacterial agent while Nystatin was used as the standard antifungal agent.

2.3.2. Preparation of the Discs and Incubation

40 mg of each compound was dissolved in 1 ml of 10% DMSO to obtain a final concentration of 40 mg/ml. A wattman N°3 filter paper, 5mm diameter was placed on the surface of the sowed medium. 10 μ l of the compound was then added to every corresponding disc and allowed to stand for 15 minutes for pre-diffusion at room temperature before being hatched at 37°C for 24 hours for the bacteria and 48 hours for the fungi. Every test was repeated three times. The antimicrobial and antifungal activities of each compound were determined by measuring its inhibition zone diameter in mm and the compounds with an inhibition zone diameter \geq 13 mm are kept for the determination of their inhibitory minimal concentration [14] [15].

3. Results and Discussions

3.1. Synthesis and Characterization

The physical characterization and analytical data of the ligands and their complexes are given in **Table 1**. The synthesis of the Schiff base ligand was carried out according to the equation in **Figure 1**. The ligands had the characteristic yellow colour of Schiff base ligands and its complexes were all coloured. The Ligand, glygly-DAB melted at melted at 56°C as shown on **Table 1** whereas the melting points of all its complexes were above 196°C - 360°C. glygly-DAB ligand and all its Complexes were soluble in distilled water. The high molar conductance values of all the metal complexes of glygly-DAB indicate that they behave as 1:1 electrolyte [13] as evidenced for the non-involvement of the counter ion group in coordination thus, showing the ionic character of the complexes.

Table 1. Physical properties and analytical data of the ligand and its complexes.

Compounds	Formula	Color	Molar conductance ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	Melting point (°C)	Analysis % calculated (found)		
					C	H	N
GLYGLY-DAB (L)	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{K}$	yellow	/	56	51.81 (51.93)	5.35 (5.57)	13.94 (13.84)
[ZnL(H₂O)]₂SO₄·2H₂O	$\text{ZnC}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}$	white	238.8	>260	32.68 (32.02)	4.64 (5.18)	8.79 (8.93)
[CuL(H₂O)]Cl·5H₂O	$\text{CuC}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cl}$	blue	119.2	224	33.27 (33.33)	6.01 (6.08)	8.95 (8.55)
[CoL(H₂O)]Cl·3H₂O	$\text{CoC}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_7\text{Cl}$	Pink	159.2	>260	36.42 (36.09)	5.64 (4.13)	9.80 (8.97)
[NiL(H₂O)]Cl·5H₂O	$\text{NiC}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_9\text{Cl}$	Pale green	159.0	196	33.61 (33.77)	6.03 (5.21)	9.05 (8.26)

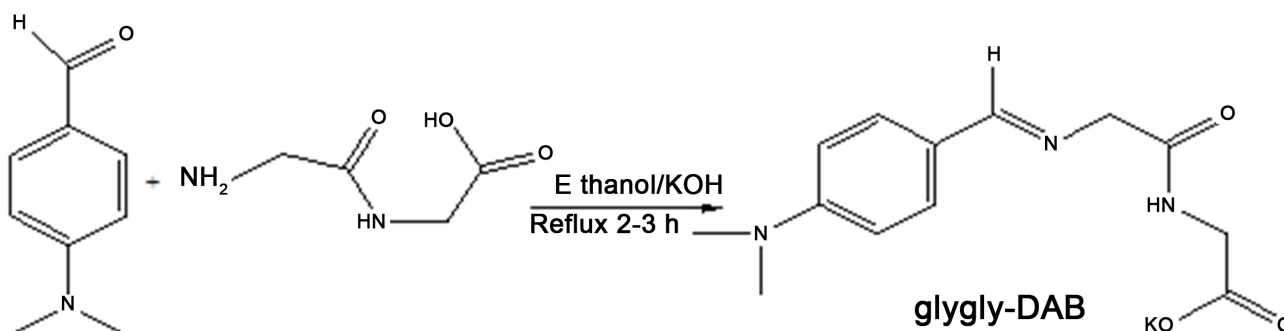


Figure 1. Equation for the synthesis of glygly-DAB.

3.2. ¹H-NMR of Glygly-DAB

The ¹H-NMR spectrum of *glygly-DAB* was recorded on an AC 250 NMR spectrometer using DMSO as internal standard in the 3 - 10 ppm region. ¹H-NMR spectrum of *glygly-DAB* shows the azomethine proton (H-C=N) signal at 9.8 ppm and amide proton (-CONH-) signal at 8.4 ppm. The aromatic protons show the multiplet (aromatic-CH, CH-) at 6.8 - 7.5 ppm. The two aliphatic protons (-CH₂-) in the chain show the multiplet signal at 3.2 - 3.7 ppm and the methyl group signal (-CH₃) appear at 2.75 ppm. Based on the above analysis, the ¹H-NMR spectrum and proposed structure of glygly-DAB is given in **Figure 2**.

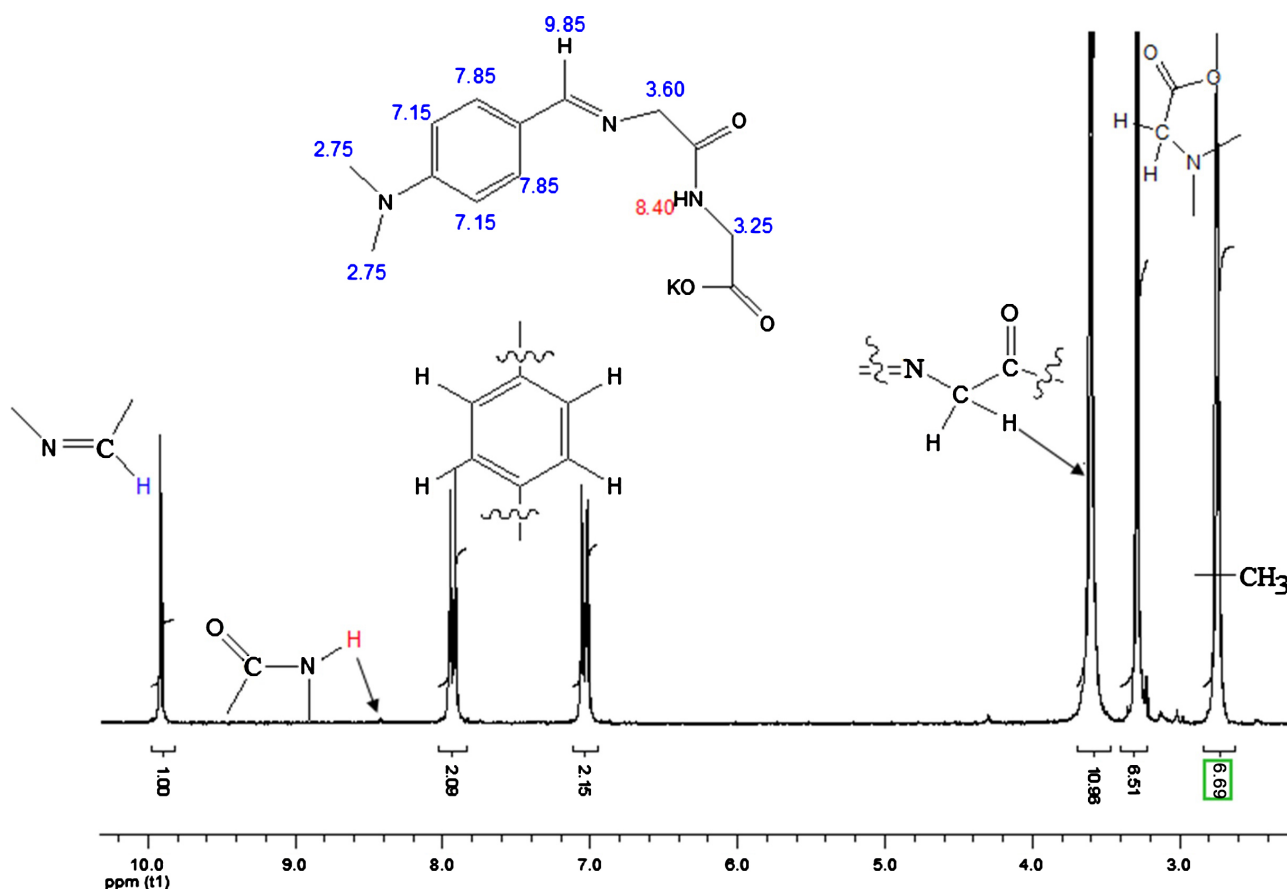


Figure 2. The ^1H -NMR spectrum and proposed structure of glygly-DAB ligand (L).

3.3. Infrared Spectral Studies

The IR spectra of glygly-DAB and its complexes are given in **Figure 3** and the characteristic IR spectral bands are shown in **Table 2**. The Schiff base ligand glygly-DAB show $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ azomethine band at 1625 cm^{-1} . Upon complexation, this band is shifted to a lower frequency, indicating that the azomethine nitrogen is coordinated to the metal ions [16] [17]. The peptide (N-H) band appears at 3412 cm^{-1} on the spectrum of the ligand glygly-DAB; which is red shifted on the spectra of the complexes thus confirming the involvement of the peptide nitrogen in bonding to the metal ions [18]. The spectrum of the ligand glygly-DAB also shows a band at 1382 cm^{-1} , attributed to the $\nu_{(\text{C}-\text{O})}$ of the carboxyl group which is shifted to a lower frequency on the spectra of the complexes, indicating the coordination of the carboxyl oxygen to the metal ion [18]. The spectra of the complexes present broad bands in the range $3417 - 3301\text{ cm}^{-1}$, attributed to O-H stretching vibration of coordinated water molecules [2]. The bands at $649 - 465$ and $399 - 415\text{ cm}^{-1}$ in the spectra of the complexes absent in the spectrum of the ligand thus suggesting then $\nu(\text{M}-\text{O})$ and $\nu(\text{M}-\text{N})$ vibrations respectively [2] [19] [20]. The IR spectra indicate that the Schiff base ligand glygly-DAB in all the complexes is tridentate with the azomethine nitrogen, peptide nitrogen and carboxylato oxygen atoms as binding sites.

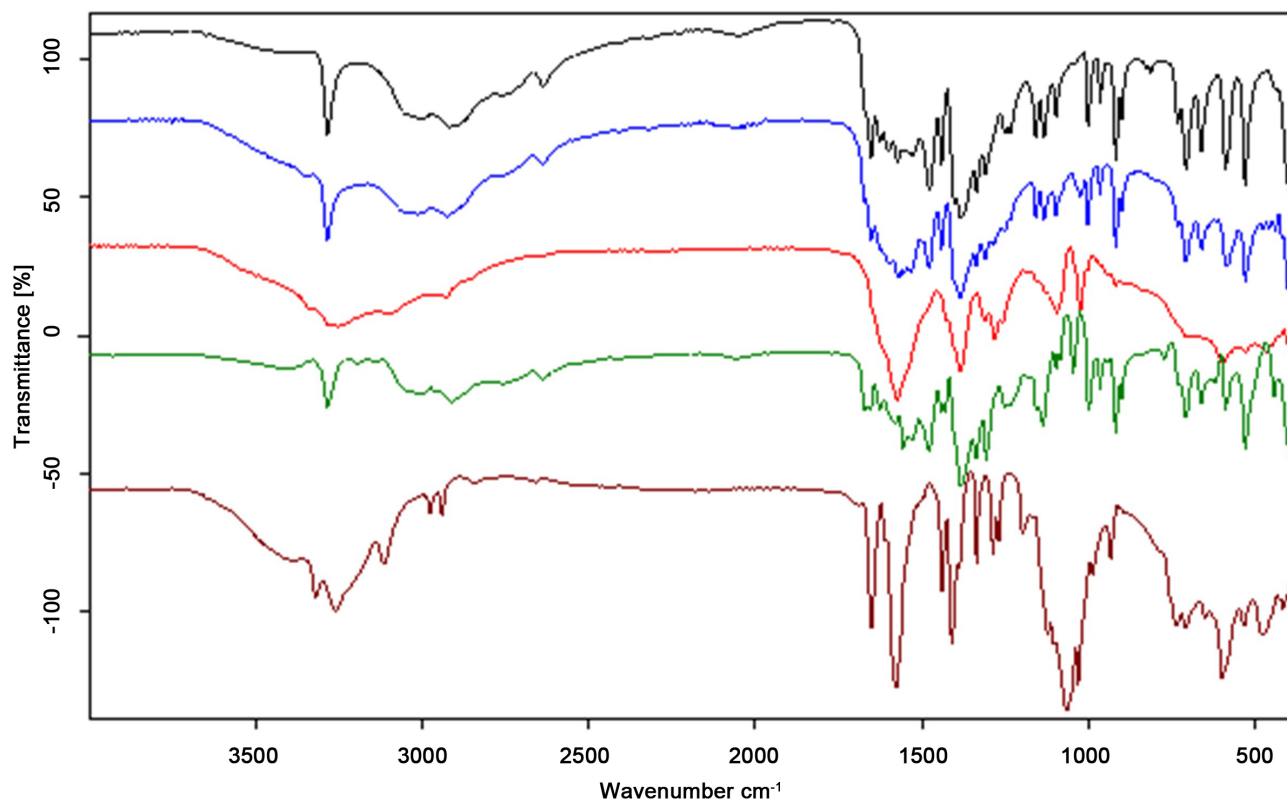


Figure 3. IR spectra of glygly-DAB(L) and its complexes.

Table 2. IR spectral data (cm^{-1}) of Schiff base ligand and its complexes.

composes	$\nu_{\text{(C=N)}}$	$\nu_{\text{(N-H)}}$	$\nu_{\text{(C-O)}}$	$\nu_{\text{(M-O)}}$	$\nu_{\text{(M-N)Azomethine}}$	$\nu_{\text{(M-N)peptide}}$	$\nu_{\text{(O-H)}}$
<i>glygly-DAB (L)</i>	1625	3412	1382	/	/	/	/
$[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{SO}_4$	1587	3385	1064	649	476	415	3303
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$	1587	3396	1337	618	442	396	3414
$[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$	1568	3349	1336	475	457	438	3237
$[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$	1585	3334	1280	481	465	399	3301

3.4. Electronic Spectral Measurements

The UV-Visible spectrum of the ligand and its complexes were measured in distilled water at room temperature and the obtained spectra of the complexes are given in **Figure 4**. The UV/Vis spectrum of *glygly-DAB* exhibits an absorption band at 363 nm which can be attributed to a $\pi\text{-}\pi^*$ transition of the azomethine chromophore. Upon complexation, this band was shifted to lower wavelength regions, in the spectra of the complexes suggesting the involvement of azomethine nitrogen in the complexation [7] [8]. The spectrum of Co(II) complex shows a peak with a λ_{max} value of 519 nm attributed to ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ transition; which is indicative of a tetrahedral environment around the metal ion. In general, due to Jahn-Teller distortion, square planar Cu(II) complexes give a broad absorption band between 600 and 700 nm [19] [20]. This is observed in the

spectrum of the Cu(II) complex which shows a maximum at 635 nm. The spectrum of Ni(II) complex shows an absorption band at 646 nm. This peak corresponds to the transition ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ which indicates the tetrahedral environment of the ligand surrounding Ni(II) in the complex. The four-coordinate Zn(II) complexes would have a tetrahedral geometry. Based on the above characterization, proposed structure of glygly-DAB metal complexes are given in Figure 5.

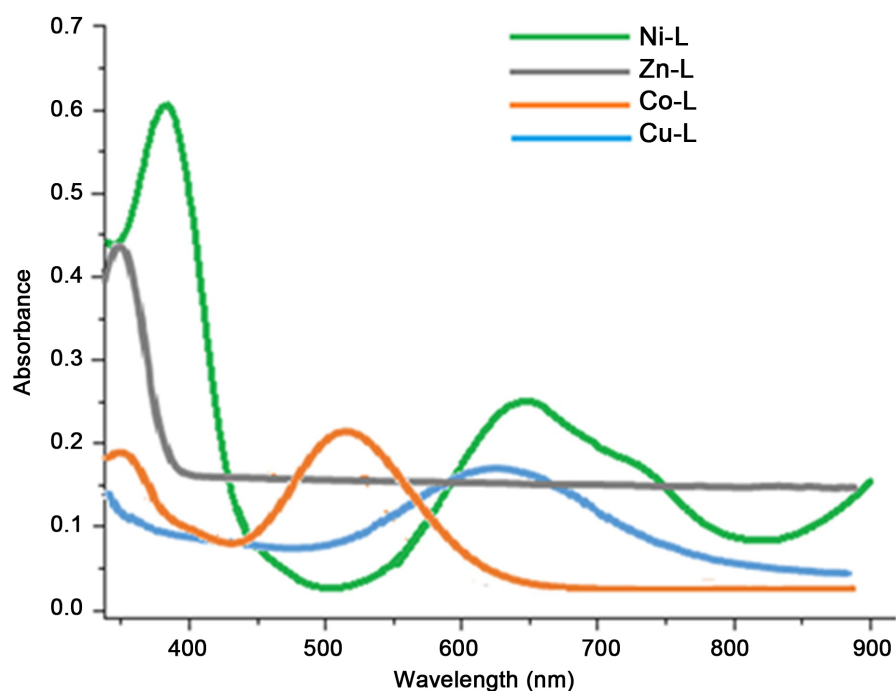


Figure 4. UV-vis spectra of glygly-DAB metal complexes.

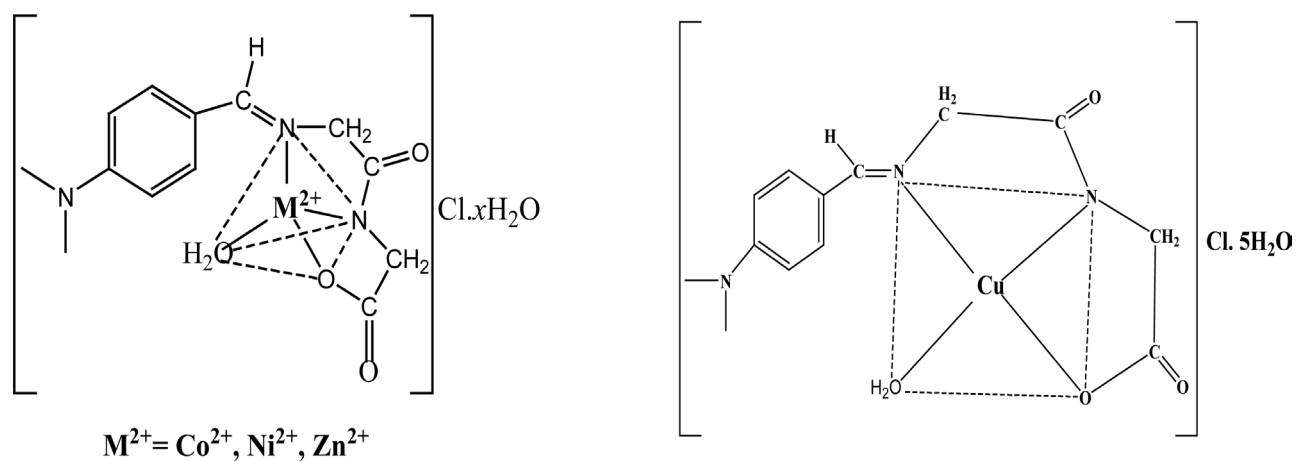


Figure 5. Proposed structures for glygly-DAB metal complexes.

3.5. Antimicrobial Studies

The antibacterial and antifungal activities of glygly-DAB and its metal complexes were tested against *E. coli*, *S. thyphi*, *C. albicans*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* and *C.*

néoformans. The susceptibility of these strains of bacteria and fungi towards these compounds was judged from the measurement of the size of the inhibition diameter growth. The results obtained are presented in **Table 3**.

The Schiff base ligand, glygly-DAB was more active against *E. coli*, *S. thyphi*, *C. albicans*, *C. néoformans* and no activity against *P. aeruginosa*, *S. aureus*. The Co(II) complex show greater activity on *E. coli* and *C. néoformans* than the free ligand *glygly-DAB*. In the same way, the Cu(II) complex shows greater activity on *E. coli*, *P. aeruginosa*, *C. albicans* and *C. néoformans* compared to the free ligands while the Ni(II) complex shows greater activities on *S. thyphi*, *S. aureus* and *C. néoformans* compared to the free ligands. This increase in activity on chelation might be due to the delocalization of charge on the metal in the chelated complex thus increase in the lipophilic character of the metal chelate. Cu(II) and Ni(II) complexes show better activity on *C. néoformans* than the standard antibiotic, *fluconazole*. Compounds with a diameter of zone of inhibition ≥ 13 mm were used for the determination of their inhibitory minimal concentration.

Table 3. Diameter of inhibition zone (mm).

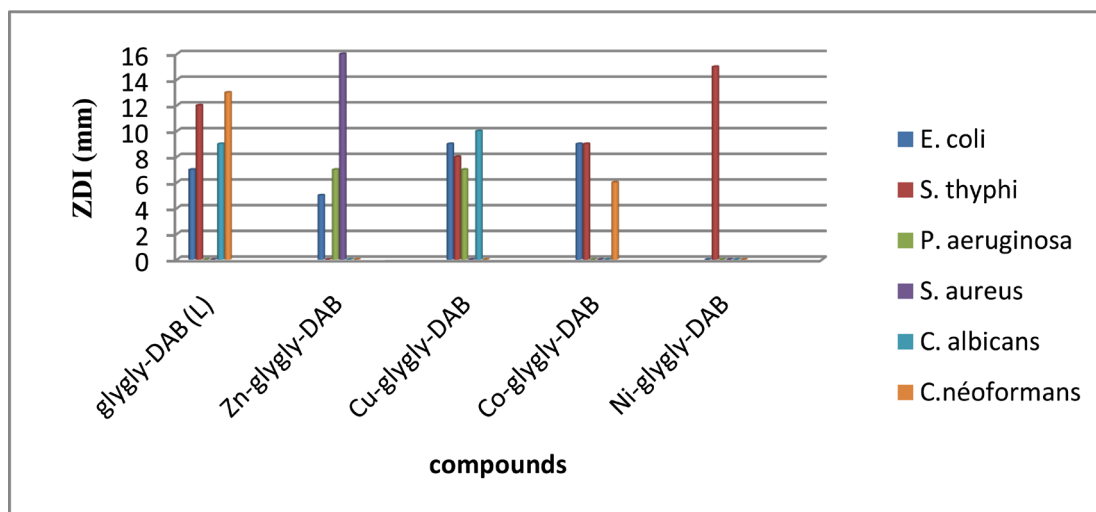
compound	Bacterial species				Fungal species	
	<i>E. coli</i>	<i>S. thyphi</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>	<i>C. néoformans</i>
<i>glygly-DAB</i> (L)	07	12	00	00	09	13
Zn- <i>glygly-DAB</i>	05	00	07	16	00	00
Cu- <i>glygly-DAB</i>	09	08	07	00	10	00
Co- <i>glygly-DAB</i>	09	09	00	00	00	06
Ni- <i>glygly-DAB</i>	00	15	00	00	00	00

3.6. Determination of Minimal Inhibitory Concentration (MIC)

The minimal concentration at which the compound inhibits 100% visible growth of microorganism, (MIC) was further determined using the compounds with a diameter of inhibition zone greater than 13 mm [14]. MIC was determined using the Micro Dilution method in liquid environment. The microorganism was placed in the presence of the antimicrobials (*glygly-DAB*, Zn-*glygly-DAB*, Ni-*glygly-DAB*), in a decreasing order of concentration, in the wells of the micro plates. After incubation, the lowest concentrations of the antimicrobials in which there are no visible growth of the microorganism represent their minimal inhibition concentration. The results given in **Table 4** show that *glygly-DAB*, Zn-*glygly-DAB* and Ni-*glygly-DAB* are the most active against *C. néoformans*, *S. aureus* and *S. thyphi* respectively. **Figure 6** depicts a histogram of the zone of diameter of inhibition.

Table 4. Minimum inhibitory concentration (mg/ml).

Compound	Bacterial species		Fungal species
	<i>S. thyphi</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. néoformans</i>
glygly-DAB	/	/	2×10^{-2}
Zn-glygly-DAB	/	2×10^{-3}	/
Ni-glygly-DAB	2.5×10^{-2}	/	/

**Figure 6.** Histogram representing the zone of diameter of inhibition (ZDI) in mm of compounds.

4. Conclusion

The (E)-2-(4-dimethylbenzylidimino) glycyglycine Schiff base ligands and their Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes have been synthesized and characterized. The Schiff base ligand glygly-DAB is tridentate, bonding using the azomethine nitrogen, peptide nitrogen and carboxyl oxygen, forming Tetrahedral complexes except Cu(II) complex which is square planar. Antimicrobial tests show that some of the complexes are more active as compared to the free ligand.

Acknowledgements

We thank Pr. Aminou Mohamadou (University of Reims, France) for the $^1\text{H-NMR}$ spectra.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

References

- [1] Boghaei, M. and Mohebi, S. (2002) Non-Symmetrical Tetradentate Vanadyl Schiff Base Complexes Derived from 1, 2-Phenylene Diamine and 1,3-Naphthalenediamine as Catalyst for the Oxidation of Cyclohexene. *Tetrahedron*, **58**, 5357-5366. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)00481-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)00481-7)

- [2] Ndifon, P., Agwara, M., Njapha, J., Yufenyi, D., Paboudam, A. and Nyamen, L. (2010) Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Cu(II) and Zn(II) Complexes of Schiff Bases Derived from Amino Acids and 1,10-Phenanthroline Mixed Ligands. *Research Journal of Chemistry and Environment*, **14**, 50-54.
- [3] Eman, A., Khaled, H., Safaa, K. and Nabil, S. (2008) Synthesis, Characterization and Biological Activity of Some Transition Metal Complexes with Schiff Bases Derived from 2-Formylindole, Salicylaldehyde, and N-Amino Rhodanine. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **2**, 210-220.
- [4] Berkesi, O., Körtvélyesi, T., Hetényi, C., Németh, T. and Pálinkó, I. (2003) Hydrogen Bonding Interaction of Benzylidene Type Schiff Bases Studied by Vibrational Spectroscopic and Computational Methods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5**, 2009-2014. <https://doi.org/10.1039/B301107K>
- [5] Mounika, K., Anupama, B., Pragathi, J. and Gyanakumari, C. (2010) Synthesis, Characterization and Biological Activity of a Schiff Base Derived from 3-Ethoxy Salicylaldehyde and 2-Amino Benzoic Acid and Its Transition Metal Complexes. *Journal of Scientific Research*, **2**, 513-524.
- [6] Pier, G., (2004) Metal-Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects, *Chemical Society Reviews*, **33**, 410-421. <https://doi.org/10.1039/B307853C>
- [7] Prakasha, C., Raghavendra, M., Harisha, R. and Gowda, C. (2011) Design, Synthesis and Antimicrobial Screening of Amino Acids Conjugated 2-Amino-4-arylthiazole Derivatives. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, **3**, 120-122.
- [8] Gajendra, K., Dharmendra, K., Shoma, D., Amit, K. and Rajeev, J. (2010) Synthesis, Physical Characterization and Biological Evaluation of Schiff Base Cr(III), Mn(III) and Fe(III) Complexes. *E-Journal of Chemistry*, **7**, 813-820. <https://doi.org/10.1155/2010/623915>
- [9] Sharma, K.K., Singh, R., Fahmi, N. and Singh, R.V. (2010) Synthesis, Coordination Behavior, and Investigations of Pharmacological Effects of Some Transition Metal Complexes with Isoniazid Schiff Bases. *Journal of Coordination Chemistry*, **60**, 3071-3082. <https://doi.org/10.1080/00958972.2010.504986>
- [10] Nguyen, N., Tô, M., Carles, M., Tripodi, A. and Bodin, G. (2000) Etude de 91 souches d'*Escherichia coli* responsables de la maladie de l'œdème. *Revue de Médecine*, **151**, 23-32.
- [11] Jian, L., Tingting, L., Sulan, C., Xin, W., Lei, L. and Yongmei, W. (2006) Synthesis, Structure and Biological Activity of Cobalt (II) and Copper (II) Complexes of valine-Derived Schiff Bases. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **100**, 1888-1896. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.07.014>
- [12] Zahid, H., Arif, M., Muhammad, A. and Supuran, T. (2006) Metal-Based Antibacterial and Antifungal Agents: Synthesis, Characterization, and *In Vitro* Biological Evaluation of Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) Complexes with Amino Acid-Derived Compounds. Hindawi Publishing Corporation Bioinorg. Chemistry Apps, 1-11.
- [13] Arish, D. and Nair, M. (2010) Synthesis of Some Schiff Base Metal Complexes Involving Para Substituted Aromatic Aldehydes and Glycylglycine: Spectral, Electrochemical, Thermal and Surface Morphology Studies. *Journal of Molecular Structure*, **983**, 112-121. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.08.040>
- [14] Berghe, V.A. and Vlietinck, A.J. (1991) Screening Methods for Antibacterial and Antiviral Agents from Higher Plants. *Methods for Biochemistry*, **6**, 47-68.
- [15] Lee, S., Lee, J., Lunde, C. and Kubo, I. (1999) *In Vitro* Antifungal Susceptibilities of

- Candida Albicans and Other Fungal Pathogens to Polygodial, A Sesquiterpene Di-aldehyde. *Planta Medica*, **65**, 204-212. <https://doi.org/10.1055/s-1999-13981>
- [16] Agarwal, R.K., Singh, L., Sharma, D.K. and Singh, R. (2005) Synthesis, Spectral and Thermal Investigations of Some Oxovanadium (IV) Complexes of Hydrazones of Isonicotinic Acid Hydrazide. *Turkish Journal of Chemistry*, **29**, 309-316.
- [17] Iran, S. (2008) Synthesis and Characterization of Two Novel Salen Type Symmetrical Schiff base Ligands. *Arabian Journal of Chemistry*, **1**, 217-218.
- [18] Josephus, R. and Nair, M. (2010) Synthesis, Characterization and Biological Studies of Some Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes Derived from Indole-3-Carboxaldehyde and Glycylglycine as Schiff Base Ligand. *Arabian Journal of Chemistry*, **3**, 195-204. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.05.001>
- [19] Salman, M. (2010) Synthesis, Characterization and Biological Properties of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes with an SNO Functionalized Ligand. *Arabian Journal of Chemistry*, **30**, 1-5.
- [20] Chandra, S., Jain, D., Sharma, A.K. and Sharma, P. (2009) Coordination Modes of a Schiff Base Pentadentate Derivative of 4-Aminoantipyrine with Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Metal Ions: Synthesis, Spectroscopic and Antibacterial Studies. *Molecules*, **14**, 174-190. <https://doi.org/10.3390/molecules14010174>