

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Mathématiques de l'Informatique et des Sciences de la Matière Département des
Sciences de la Matière

THÈSE

En Vue De L'obtention Du Diplôme De

Doctorat En Sciences

Filière : Chimie

Présentée par

Nom et Prénom

HAMAMDIA Fatima Zahra

Intitulée

**Etude expérimentale des interactions donneurs-accepteurs des
métabolites secondaires: hespéridine, rutine et resvératrol**

Soutenue le : 03/07/2025

Devant le Jury composé de :

Mr	Affoune	Abed Mohamed	Pr Université 8 mai 1945 de Guelma	Président
M ^{me}	Guebailia	Habiba	Pr Université 8 mai 1945 de Guelma	Rapporteuse
M ^{me}	Bensouilah	Nadjia	Pr Université d'USTHB, Alger	Examinatrice
Mr	Benahmed	Merzoug	Pr Université de Oum El bouaghi	Examineur
M ^{me}	Messiad	Hanane	MCA Université de Constantine 3	Invitée

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Tout d'abord, je remercie sincèrement ma directrice de thèse, Professeur Guebailia Habiba, pour son encadrement exceptionnel, ses précieux conseils, ses efforts considérables pour réaliser ce travail et son soutien constant tout au long de ce travail.

J'adresse à Mr Affoune Abed Mohamed, professeur à l'université de 8 mai 1945 de Guelma, ma profonde gratitude pour avoir accepté de consacrer son temps à la présidence de ce jury.

Je suis également reconnaissante envers les membres du jury (Mr Benahmed Merzoug, professeur à l'université de Oum El bouaghi et M^{me} Bensouilah Nadja, professeur à l'université d'USTHB à Alger) pour leurs remarques pertinentes et leur temps consacré à l'évaluation de ce travail.

J'adresse également mes remerciements particuliers à M^{me} Messiad Hanane, maître de conférences à l'Université de Salah Bounider Constantine 3, pour sa coopération et ses précieux conseils.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à mes collègues du laboratoire et à toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Liste des figures	IV
Liste des Schémas.....	VI
Liste des Tableaux.....	VII
Liste des Abréviations	VIII
ملخص.....	IX
Abstract	IX
Résumé	IX
Introduction générale.....	1
Recherche bibliographique.....	5

CHAPITRE I: RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction	13
2. Diversité structurale et classification des polyphénols	13
3. Sources alimentaires de polyphénols	18
4. Propriétés physicochimiques des polyphénols.....	20
4.1 Solubilité.....	20
4.2 Absorption de la lumière ultraviolette.....	21
4.3 Pigments végétaux et odorants	21
4.4 Importance biologique des polyphénols	22
4.4.1 Activité antioxydante	22
4.4.2 Activité cardioprotectrice	23
4.4.3 Activité anticancéreuse	23
4.4.4 Activité anti-inflammatoire	24
4.4.5. Activité antimicrobienne.....	24
4.5 Biodisponibilité des polyphénols.....	24
5. Complexes de transfert de charge, métalliques et d'inclusion avec les polyphénols	25
Recherche bibliographique.....	26

CHAPITRE II : LES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE

1 Les complexes de transfert de charge (CTC) :.....	33
1.1 Généralités.....	33
1.2 Types de forces et de liaisons dans les CTC :.....	34
1.3 La théorie de Mulliken : théorie donneur-accepteur ou de TC.....	35
1.3.1 L'interprétation de la théorie de transfert de charge en mécanique quantique.....	36
1.4 Les caractéristiques des CTC.....	38
1.4.1 Relation entre potentiel d'ionisation et affinité électronique.....	38

1.4.2 Associations donneur-accepteur et retour à l'état non-excité	39
2 les accepteurs- π	40
2.1 Les 1,4 benzoquinones.....	40
2.2 Le Tétracyanoéthylène (TCNE)	43
3 Thermodynamique de la complexation.....	44
3.1 La Stœchiométrie	45
3.2 Les constantes de formation	45
4 Techniques de détection des complexes moléculaires.....	45
4.1 Détection de complexe de TC en solution	45
4.1.1 Spectroscopie UV-Visible.....	45
4.1.2 Fluorescence	46
4.2 Détection de complexes de TC à l'état solide	46
4.2.1 Spectroscopie infrarouge (IR).....	46
4.2.2 RMN.....	46
4.2.3 Autres méthodes	47
5 Applications des complexes moléculaires (CTC).....	47
5.1 Applications en semi conductivité	47
5.2 Applications en synthèse	47
5.3 Applications analytiques	47
5.4 En biologie	48
Recherche bibliographique.....	49

CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES

1. Analyse instrumentale	54
1.1. Spectres électroniques UV-Visible.....	54
1.2. Spectres infrarouges.....	54
1.3. Spectres RMN.....	54
2. Préparation des complexes	54
2.1. Réactifs chimiques	54
2.2. Préparation des solutions	55
2.3. Détermination de la stœchiométrie des complexes de transfert de charge	55
2.3.1. La méthode des rapports molaires.....	56
2.3.2. Méthode des variations continues	56
2.4. Détermination de la constante de formation (K_{CT}) et le coefficient d'extinction molaire (ϵ_{CT}) des complexes de transfert de charge.....	56
2.4.1 Effet de la température.....	57
2.4.2 Effet des solvants	57

2.4.3 Effet du temps	57
2.5 Préparation des complexes de TC à l'état solide	57
Recherche bibliographique.....	58
CHAPITRE IV RESULTATS ET DISSCUSIONS	
1 ETUDE DES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE EN SOLUTION.....	61
1.1 Spectres électroniques UV-Visible.....	61
1.1.1 Réaction de l'héspéridine avec les deux accepteurs (DDQ et TCNE)	61
1.1.2 Réaction de la rutine avec les deux accepteurs (DDQ et TCNE)	63
1.1.3 Réaction du resvératrol avec les deux accepteurs (DDQ et TCNE)	66
1.2 Détermination de la stœchiométrie des complexes de transfert de charge	70
1.3 Détermination de la constante de formation des complexes de transfert de charge	74
1.3.1. L'effet de solvant	77
1.3.2 Effet de la température.....	81
1.3.3 Effet de temps.....	85
1.4 Détermination de l'énergie de transition des CTC (E_{CT})	86
1.5 Détermination du potentiel d'ionisation du donneur (I_p).....	86
1.6 Détermination de l'énergie de résonance (RN) des complexes de transfert de charge.....	87
1.7 Détermination de la force de l'oscillateur (f) et du moment dipolaire de transition (μ)....	88
1.8. Détermination des paramètres thermodynamiques (ΔG°), (ΔH°) et (ΔS°)	89
2 ÉTUDE DES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE A L'ETAT SOLIDE	92
2.1 Caractérisation des complexes de TC par IR-TF	92
2.2 Caractérisation des complexes de TC par RMN du proton	100
2.2.1 La réaction de l'héspéridine avec les accepteurs π	100
2.2.2 La réaction de la rutine avec les accepteurs π	103
2.2.3 La réaction du resvératrol avec les accepteurs π	105
Recherche bibliographique.....	107
Conclusion générale	111

Liste des Figures et des Schémas

<u>Liste des figures</u>		
N°	Titre de la figure	Page
<u>Chapitre I</u>		
Figure 1. 1:	Origine biosynthétique des polyphénols et du resvératrol.....	15
Figure 1. 2:	biosynthèse des flavonoïdes.....	15
Figure 1. 3:	Biosynthétique de la rutine	15
Figure 1. 4:	Biosynthèse de l'héspéridine	16
Figure 1. 5:	Grandes familles de polyphénols avec des exemples	17
Figure 1. 6:	Sources alimentaires de polyphénols	20
Figure 1. 7:	Mécanismes de base de l'activité antioxydante des polyphénols.....	23
<u>Chapitre II</u>		
Figure 2. 1:	Mécanisme de transfert donneur-accepteur [11].	40
Figure 2. 2:	Structure du 2.5 dichloro 3.6 dicyano p- benzoquinone (DDQ).	41
Figure 2. 3:	Structure du Tétracyanoéthylène (TCNE).	43
<u>Chapitre III</u>		
Figure 3. 1:	Structures chimiques des accepteurs et des donneurs étudiés	55
<u>Chapitre IV</u>		
Figure 4. 1:	Spectre électronique du DDQ contenant diverses concentrations de l'héspéridine.	61
Figure 4. 2:	Spectres électroniques de la DDQ, l'héspéridine et leur complexe de TC dans l'éthanol.62	
Figure 4. 3:	Spectre électronique du TCNE contenant diverses concentrations d'héspéridine.	62
Figure 4. 4:	Spectres électroniques du TCNE, de l'HESPÉRIDINE et de leur complexe de transfert de charge dans l'éthanol.....	63
Figure 4. 5:	Spectre UV-visible du complexe [rutine-DDQ] avec une concentration croissante de la rutine dans le méthanol.....	64
Figure 4. 6:	Spectres électroniques de la rutine, la DDQ et leur complexe de transfert de charge dans le méthanol.	65
Figure 4. 7:	Spectre UV-Visible du complexe [rutine-TCNE] avec une concentration croissante de rutine dans l'éthanol.	65
Figure 4. 8:	Spectres électroniques de la rutine, TCNE et leur complexe de transfert de charge dans l'éthanol à 10^{-5} mol/l.....	66
Figure 4. 9:	Spectres UV-Visible du RES, DDQ et du complexe [RES-DDQ]	67
Figure 4. 10:	Spectres électroniques du complexe [RES-DDQ] avec une concentration croissante de RES dans l'éthanol.....	68
Figure 4. 11:	Spectres UV-Visible du complexe [RES-TCNE], donneur RES et TCNE.....	69
Figure 4. 12:	Spectres électroniques du complexe [RES-TCNE] avec une concentration croissante de resvératrol dans l'éthanol.	70
Figure 4. 13:	Graphique du rapport molaire pour le complexe de transfert de charge[HESP-DDQ]... 71	
Figure 4. 14:	Graphique du rapport molaire pour le C TC [HESP-TCNE]	71
Figure 4. 15:	Graphique du rapport molaire pour les complexes [rutine-DDQ] et [rutine-TCNE].....	72

Figure 4. 16: Méthode des rapports molaires du complexe de transfert de charge [RES-TCNE].....	73
Figure 4. 17: Courbe de Job d'une solution équimolaire de RES avec DDQ	73
Figure 4. 18: Tracés de Benesi-Hildebrand pour les complexes [HESP-TCNE] et [HESP-DDQ] dans l'éthanol à 284 nm	76
Figure 4. 19: Détermination spectrale de la constante de formation et du coefficient d'extinction molaire du complexe de transfert de charge [HESP-DDQ] dans le méthanol et l'éthanol à 284 nm.	78
Figure 4. 20: Détermination spectrale de la constante de formation et du coefficient d'extinction molaire du complexe de transfert de charge [HESP-TCNE] dans le méthanol et l'éthanol à 284 nm.	78
Figure 4. 21: Détermination spectrale des constantes de formation et des coefficients d'extinction molaire du complexe de transfert de charge [Rut-DDQ] dans le méthanol (357 nm) et dans l'éthanol (361 nm).	80
Figure 4. 22: Détermination spectrale des constantes de formation et des coefficients d'extinction molaire du complexe de transfert de charge [Rut-TCNE] dans le méthanol et dans l'éthanol.	80
Figure 4. 23: détermination spectrale des constantes de formation et du coefficient d'extinction molaire du [RES-DDQ] dans le méthanol et dans l'éthanol à 20°C	81
Figure 4. 24: détermination spectrale des constantes de formation et du coefficient d'extinction molaire du [RES-TCNE] dans le méthanol (294 nm) et dans l'éthanol (305 nm) à 20°C.	81
Figure 4. 25: Effet de la température sur les constantes de formation et les coefficients d'extinction molaire du complexe [Rutine-DDQ] dans l'éthanol à 258 nm.	83
Figure 4. 26: Effet de la température sur les constantes de formation et les coefficients d'extinction molaire du complexe [Rutine-TCNE] dans le méthanol à 255 nm.	83
Figure 4. 27: Effet de la température sur la constante de formation du complexe [RES-DDQ] CT dans le méthanol.	84
Figure 4. 28: Effet de la température sur la constante de formation du complexe [RES-DDQ] dans l'éthanol.	84
Figure 4. 29: Effet de la température sur la constante de formation du complexe [RES-TCNE] dans le méthanol.	85
Figure 4. 30: Effet de la température sur les constantes de formation du complexe [RES-TCNE] dans l'éthanol.	85
Figure 4. 31: Effet de temps sur les complexes de transfert de charges de a) [RES-DDQ], b) [RES-TCNE].	86
Figure 4. 32: Spectres IR de (a) DDQ, (b) hespéridine et (c) CTC de [hespéridine-DDQ].	94
Figure 4. 33: Spectres IR de (d) TCNE, (b) hespéridine et (f) CTC de [hespéridine-TCNE].	95
Figure 4. 34: Spectres IR de: (a) DDQ, (b) rutine, (c) complexe de TC de [rutine-DDQ].....	97
Figure 4. 35: Spectres infrarouge de (a): TCNE, (b): rutine et (c) leur complexe de TC.....	98
Figure 4. 36: Spectres infrarouges de la DDQ, RES, [RES -DDQ], TCNE et [RES -TCNE].	100
Figure 4. 37: Spectre RMN 1-H de l'HESP libre dans le DMSO	102
Figure 4. 38: Spectre RMN-1H du complexe [HESP-DDQ] dans DMSO.....	102
Figure 4. 39: Spectres 1H-RMN de (a) la rutine libre (b) complexe de TC [Rutine-TCNE]	104
Figure 4. 40: Spectre RMN 1H de a : RES libre, b : [RES -TCNE] et c :[RES-DDQ]	106

Liste des Schémas

N°	Titre du schéma	Page
----	-----------------	------

Chapitre II

Schéma 2. 1:	Mécanisme de transformation Quinone/hydroquinone.....	40
Schéma 2. 2:	Synthèse de la DDQ [12].....	41
Schéma 2. 3:	Déhydrogenation de la 7-hydroxyflavanone et de la 7-methoxyflavanone.....	43
Schéma 2. 4:	La Synthèse du tétracyanoéthylène.	44

Liste des Tableaux

N°	Titre du tableau	Page
Chapitre II		
Tableau 2. 1:	Caractéristiques des donneurs (D) et des accepteurs (A).....	35
Chapitre IV		
Tableau 4. 1:	λ_{\max} et ABS des bandes d'absorption de l'héspéridine, TCNE et leur CTC.	63
Tableau 4. 2:	Valeurs de λ et ABS du resvératrol, DDQ et de leur complexe de transfert de charge [RES-DDQ]	67
Tableau 4. 3:	Valeurs de λ et ABS du resvératrol, TCNE et de leur complexe de transfert de charge [RES-TCNE]	69
Tableau 4. 4:	Données des rapports molaires des complexes de transfert de charge [rutine-DDQ] et [rutine-TCNE] dans le méthanol.	72
Tableau 4. 5:	Données des rapports molaires du complexe [RES-TCNE]	72
Tableau 4. 6:	Données de variations continues de Job du complexe [RES-DDQ]	73
Tableau 4. 7:	Valeurs de K_{CT} et ϵ_{CT} des complexes de transfert de charge [HESP-DDQ] et [HESP-TCNE] dans le méthanol et l'éthanol à différentes températures.	75
Tableau 4. 8:	Valeurs de K_{CT} et ϵ_{CT} des complexes de transfert de charge [Rut-DDQ] et [Rut-TCNE] dans le méthanol et l'éthanol à différentes températures	75
Tableau 4. 9:	Valeurs de K_{CT} et ϵ_{CT} des complexes de transfert de charge [RES-DDQ] et [RES-TCNE] dans le méthanol et l'éthanol à différentes températures	76
Tableau 4. 10:	Données de Benesi-Hildeband des complexes [HESP-TCNE] et [HESP-DDQ] dans l'éthanol à 284 nm.	76
Tableau 4. 11:	Valeurs de ABS et $[A]/ABS$ du complexe de TC [rutine-DDQ] à 258 nm, dans l'éthanol, à différentes températures.	82
Tableau 4. 12:	Les valeurs de: E_{CT} , I_P et RN de tous les complexes de transfert de charge formés.....	87
Tableau 4. 13:	Valeurs de (ΔG°) , (f) et (μ) des CTC de l'héspéridine avec les accepteurs (DDQ et TCNE).	90
Tableau 4. 14:	Valeurs des paramètres thermodynamiques $(\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ)$, (f) et (μ) des CTC de la rutine avec les accepteurs (DDQ et TCNE).	91
Tableau 4. 15:	Valeurs des paramètres thermodynamiques $(\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ)$, (f) et (μ) des CTC du resvératrol avec les accepteurs (DDQ et TCNE).	91
Tableau 4. 16:	Bandes caractéristiques dans les spectres IR de l'héspéridine, DDQ, TCNE et leurs complexes de TC	92
Tableau 4. 17:	Bandes caractéristiques dans les spectres IR de la rutine, DDQ et leur complexe de TC	96
Tableau 4. 18:	Bandes caractéristiques dans les spectres IR du resvératrol, DDQ, TCNE et leurs complexes de TC.	99
Tableau 4. 19:	Déplacements chimiques de l'HESP libre et du complexe [HESP-DDQ]. ..	100
Tableau 4. 20:	Déplacements chimiques de la rutine libre et du complexe [rutine-TCNE].	103
Tableau 4. 21:	Déplacements chimiques du RES libre et des complexes [RES-DDQ] et [RES-TCNE].	105

Liste des Abréviations

A	Accepteur d'électron
ABS	Absorbance
°C	Degré Celsius
CTC	Complexe de transfert de charge
D	Donneur d'électron
DDQ	2,5 dichloro 3,6 dicyano p-benzoquinone
DMSO	Diméthylsulfamide
DPPH	2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
E	Energie de transition
E (A)	Affinité électronique de l'accepteur
EtOH	Ethanol
f	Force de l'oscillateur
G	Gramme
H	Constante de Planck
HESP	Hespéridine
HOMO	La plus haute orbitale moléculaire occupée
I _D	Potentiel d'ionisation du donneur
IR	Infrarouge
IR-TF	Infra rouge à transformée de Fourier
K _{CT}	Constante de formation du complexe de transfert de charge
LUMO	La plus basse orbitale moléculaire inoccupée
MeOH	Méthanol
NO	Monoxyde d'azote
P _f	Point de fusion
R	Constante des gaz parfaits
RES	Resvératrol
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RN	Energie de résonance du complexe de transfert de charge
Rut	Rutine
T	Température
TC	Transfert de charge
TCNE	Tétracyanoéthylène
THF	Tetrahydrofurane
UV	Ultra-Violet

تم تشكيل ستة معقدات جديدة لنقل الشحنة من خلال تفاعل ثلاثة بوليفينولات (هسبريدين وروتين وريسفيراترول) كمانحات للشحنات مع المتقبلات 2، 3-ثنائي كلورو-5، 6-ثنائي سيانو-1، 4-بنزوكينون (DDQ) و 1، 1، 2، 2 رباعي الإيثيلين (TCNE). تمت دراسة التفاعلات بالقياس الطيفي الضوئي في مذيئين مختلفين (الميثانول والإيثانول) في ثلاث درجات حرارة مختلفة (15 و 20 و 25 درجة مئوية). وقد تم قياس المتكافئة للمركبات، التي تم تحديدها باستخدام النسبة المولية وطريقة جوب حيث وُجد أنها تتبع نسبة 1:1. كما تم عزل المعقدات الصلبة وتمييزها باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والرنين المغناطيسي النووي ^1H . المعلومات الديناميكية الحرارية (ΔG°)، (ΔH°)، (ΔS°) والعوامل الفيزيائية الأخرى بما في ذلك طاقة الانتقال (E_{CT})، إمكانية التأين (IP)، طاقة الرنين (RN)، قوة المذبذب (f) وعزم ثنائي القطب (μ) تم تحديدها أيضا. بالإضافة إلى ذلك، تم حساب قيم ثابت التكوين (K_{CT})، ومعامل الانقراض المولي (ϵ_{CT}) والتي تؤكد تكوين معقدات مستقرة للغاية. تشير هذه النتائج إلى تحسن في الخصائص الفيزيائية والبيولوجية لهذه الجزيئات.

الكلمات المفتاحية: معقدات انتقال الشحنة، ثنائي كلورو ثنائي سيانو بنزوكينون (DDQ)؛ رباعي سيانو إيثيلين (TCNE)؛ هسبريدين. روتين. ريسفيراترول. قياس طيف الأشعة تحت الحمراء والرنين المغناطيسي النووي.

Abstract

Six new charge-transfer complexes were formed through the reaction of three polyphenols (hesperidin, rutin and resveratrol) as charge donors with the acceptors 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4- benzoquinone (DDQ) and 1,1,2,2 tetracyanoethylene (TCNE). The reactions were studied using spectrophotometry in two solvents, methanol and ethanol, at three distinct temperatures: 15, 20, and 25 °C. The stoichiometries of the complexes were established through the application of the molar ratio and Job's, were found to follow a 1:1 ratio.

The solid complexes were isolated and characterized using IR and ¹-H NMR spectroscopy. Thermodynamic parameters such as standard Gibbs free energy (ΔG°), standard enthalpy (ΔH°), and standard entropy (ΔS°), along with various physical factors including transition energy (ECT), ionization potential (IP), resonance energy (RN), oscillator strength (f), and dipole moment (μ), were determined. Additionally, the values of formation constant (K_{CT}), molar extinction coefficient (ϵ_{CT}) were calculated confirming the formation of highly stable complexes. These results suggest an enhancement in the physical and biological properties of these molecules.

Keywords: Charge transfer complexes; Dichlorodicyanobenzoquinone (DDQ); Tetracyanoethylene (TCNE); hesperidin; rutin; resveratrol; IR and NMR spectrometry.

Résumé

Six nouveaux complexes de transfert de charge ont été formés par la réaction de trois polyphénols (hespéridine, rutine et resvératrol) en tant que donneurs de charge avec les accepteurs 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4- benzoquinone (DDQ) et 1,1,2,2 tétracyanoéthylène (TCNE). Les réactions ont été étudiées par spectrophotométrie dans deux solvants (méthanol et éthanol) à trois températures différentes (15, 20 et 25 °C). Les stœchiométries des complexes établies en utilisant la méthode des rapports molaires ainsi que la méthode de Job, sont dans un rapport 1 :1. Les complexes à l'état solide ont été isolés et analysés à l'aide de la spectroscopie infrarouge (IR) et RMN 1 H. Les Paramètres thermodynamiques (ΔG°), (ΔH°), (ΔS°) et d'autres facteurs physiques, y compris l'énergie de transition (E_{CT}), le potentiel d'ionisation (IP), l'énergie de résonance (RN), la force d'oscillation (f) et le moment dipolaire (μ) ont été déterminés. En outre, les valeurs de la constante de formation (K_{CT}), du coefficient d'extinction molaire (ϵ_{CT}) ont été calculées, confirmant la formation de complexes très stables. Ces résultats suggèrent une amélioration des propriétés physiques et biologiques de ces molécules.

Mots clés : Complexes de transfert de charge ; Dichlorodicyanobenzoquinone (DDQ); Tétracyanoéthylène (TCNE); hespéridine; rutine; resvératrol; ; Spectrométrie IR et RMN.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les polyphénols sont des composés bioactifs appartenant au métabolite secondaire d'origine végétale, qui présentent un large spectre d'activités biologiques. Ils constituent un groupe unique de composés phytochimiques présents dans les légumes, les fruits, les herbes et autres sources naturelles. Ces composés contribuent donc à la promotion de la santé humaine [1,2]. L'application des polyphénols a reçu une grande attention dans tous les secteurs de la transformation alimentaire à la conservation et à l'industrie pharmaceutique [3-7]. Des études antérieures ont également montré l'application de plusieurs polyphénols dans la formulation de médicaments traditionnels [8,9].

Le stress oxydatif, l'hypertension, la baisse de l'immunité, les infections microbiennes et la résistance aux antimicrobiens ont été signalés comme des causes de décès dans le monde entier [10]. La bio-activité diversifiée des phénols est attribuée à leur structure qui les rend capables de contribuer au traitement de diverses maladies [11]. Les polyphénols issus de ressources naturelles sont connus pour améliorer l'immunité en modulant les mécanismes de défense [12,13]. Les polyphénols suscitent un intérêt croissant, car ils ont récemment été identifiés comme des candidats prometteurs pour la prévention et le traitement du COVID-19. Parmi eux, le resvératrol, appartenant à la sous-classe des stilbènes, se distingue particulièrement en raison de son potentiel antiviral. Il a démontré une capacité à inhiber la réplication de plusieurs virus, notamment celui de la dengue (DENV) [14], du Zika (ZIKV) [15] et de la grippe [16].

La toxicité et les effets secondaires indésirables des molécules synthétiques et chimiques, ainsi que la résistance de certaines espèces microbiennes aux médicaments chimiques, ont conduit plusieurs chercheurs à découvrir d'autres sources alternatives de composés bioactifs. Ainsi, il y a une demande croissante de produits d'origine naturelle tels que les composés polyphénoliques [17].

Les composés phénoliques possèdent généralement de puissantes activités biologiques, notamment une action antioxydante. Toutefois, *in vivo*, cette activité peut être considérablement réduite si une quantité insuffisante de ces composés atteint les tissus cibles. De plus, les polyphénols les plus abondants dans notre alimentation ne sont pas forcément ceux présentant la meilleure biodisponibilité. Il est donc crucial non seulement de connaître la teneur d'un aliment ou d'un complément alimentaire en un nutriment donné, mais surtout d'évaluer la proportion réellement biodisponible.

Le concept de « biodisponibilité », initialement utilisé en pharmacologie, désigne le taux et l'étendue avec lesquels un médicament atteint son site d'action. Dans le cas des polyphénols, la définition la plus pertinente est la fraction d'un composé ingéré qui parvient à la circulation systémique et aux sites où il peut exercer ses effets biologiques. Autrement dit, il s'agit de la quantité de polyphénols absorbée capable d'agir efficacement sur les tissus cibles.

Pour démontrer avec certitude l'efficacité des polyphénols dans la prévention des maladies et l'amélioration de la santé humaine, il est indispensable d'identifier leur répartition dans l'alimentation, d'estimer leur concentration dans différents aliments et de déterminer quels polyphénols parmi les centaines existants possèdent le plus fort potentiel en matière de nutrition préventive. Enfin, l'étude de leur biodisponibilité et de celle de leurs métabolites est essentielle pour évaluer leur activité biologique réelle au niveau des tissus cibles. [18].

De plus, la faible solubilité des polyphénols dans l'eau peut avoir un impact considérable sur leur biodisponibilité, limitant ainsi leurs bienfaits potentiels pour la santé et restreignant leur usage en tant que médicaments. Pour pallier cette contrainte, plusieurs stratégies ont été développées, notamment l'utilisation d'agents de solubilisation, l'élaboration de nanoparticules, la mise en place de systèmes d'encapsulation ainsi que l'application de techniques de conjugaison. Telles que Conjugaison aux protéines ou aux peptides

Certains polyphénols peuvent être attachés à des protéines ou des peptides spécifiques pour améliorer leur absorption intestinale et leur transport vers les tissus cibles [19].

La liaison des polyphénols à des lipides, tels que les acides gras et les phospholipides, peut faciliter leur incorporation dans les membranes cellulaires et favoriser leur absorption par voie orale. Cette approche est souvent utilisée pour améliorer la biodisponibilité des polyphénols, qui sont généralement limités par leur faible solubilité dans l'eau et leur stabilité dans le tractus gastro-intestinal. Par exemple, l'encapsulation de polyphénols dans des nanoparticules lipidiques solides a été étudiée pour améliorer leur absorption orale et leur efficacité thérapeutique. [20].

L'ajout d'un groupement sucre, tel que le glucose ou le rhamnose, peut améliorer la solubilité des polyphénols et leur absorption dans le tube digestif. Cette glycosylation augmente la polarité des molécules de polyphénols, facilitant ainsi leur passage à travers les membranes cellulaires intestinales. Cependant, la nature du sucre et la position de la glycosylation influencent significativement le taux et l'étendue de l'absorption intestinale des polyphénols [21].

Les polyphénols peuvent être fixés sur des nanoparticules (ex. : nanoparticules d'or, de silice, ou lipidiques) pour améliorer leur stabilité et leur délivrance ciblée. La nano-encapsulation par des nanoparticules polymères ou liposomes a été utilisée pour améliorer la biodisponibilité des polyphénols pour la prévention des maladies du système nerveux central [22].

La complexation de l'héspéridine (qui appartient à une sous classe des polyphénols) avec la β -cyclodextrine a également été étudiée et il a été démontré que la solubilité de l'héspéridine peut être nettement améliorée par la complexation avec (HP- β - CD) et que l'héspéridine présente une stabilité chimique et enzymatique suffisante dans les solutions aqueuses et les matrices biologiques, respectivement [23, 24]. Récemment, le complexe de transfert de charge (CT) de la quercétine en tant que donneur avec le TCNE comme accepteur, a été étudié dans différents solvants [25].

Le resvératrol, un polyphénol très efficace, mais malgré la diversité de ses activités biologiques positives, peu de progrès ont été réalisés dans le terme des essais cliniques. En effet, l'utilisation du resvératrol en tant que médicament à part entière est limitée en raison de sa faible biodisponibilité orale et de sa faible solubilité dans l'eau [26, 27]. La combinaison du resvératrol avec d'autres atomes ou molécules, ou sa complexation avec des cyclodextrines, pourrait améliorer non seulement ses propriétés physico-chimiques mais aussi son potentiel biologique [28].

Les complexes de transfert de charge consistent en une combinaison de composés donneurs d'électrons avec un potentiel d'ionisation et d'autres composés accepteurs d'électrons avec une électronégativité élevée [29,30]. Ce sont des hybrides résonants entre des composés non polaires et polaires, généralement dans un rapport molaire de 1:1, produits par transfert d'électrons [31]. Ces types d'interactions sont d'un grand intérêt en raison de leurs propriétés physiques et chimiques [32]. Par conséquent, ils peuvent être utilisés dans de nombreuses applications technologiques, telles que les dispositifs optiques, l'énergie solaire, les semi-conducteurs, les inhibiteurs de corrosion, la chimie de surface, ainsi que dans des applications biologiques telles que les catalyseurs enzymatiques [33–38], les réactions de liaison à l'ADN et le criblage de préparations pharmaceutiques. Il a également été signalé que les complexes de transfert de charge possédaient des propriétés antibactériennes, antifongiques et anticancéreuses [39–43].

Introduction générale

Dans cette étude, en tant que contribution à l'amélioration des propriétés de trois polyphénols (hespéridine, rutine et resvératrol) nous suggérons la complexation de ces métabolites (en tant que donneurs d'électrons) avec des récepteurs π , tels que le tétracyanoéthylène (TCNE) et la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ). Par conséquent, une étude spectroscopique et thermodynamique de ces nouveaux complexes de transfert de charge en solution, utilisant deux solvants organiques distincts (méthanol et éthanol), a été réalisée en utilisant la spectrophotométrie UV-visible. Les constantes de stabilité (K_{CT}) et les coefficients d'extinction molaire ont été déterminés, et par la suite, les paramètres thermodynamique (ΔG° , ΔH° , ΔS°) ont été déterminés. Les complexes à l'état solide ont été synthétisés et leurs structures ont été caractérisées à l'aide des spectroscopies FT-IR et RMN.

Nous tenons à mentionner que c'est la première étude où une molécule de la famille des stilbènes (resvératrol) est utilisée comme donneur de charge dans l'examen des interactions donneur-accepteur dans le but d'améliorer la disponibilité du donneur par la formation de complexes de transfert de charge.

Références bibliographique

- [1] Rathod N.B., Kulawik P., Ozogul F., Regenstein J.M., Ozogul Y. Biological Activity of Plant-Based Carvacrol and Thymol and Their Impact on Human Health and Food Quality. *Trends Food Sci. Technol.* 2021;116:733–748. doi: 10.1016/j.tifs.2021.08.023. [\[DOI\]](#) [\[Google Scholar\]](#)
- [2] Rathod N.B., Ranveer R.C., Benjakul S., Kim S.-K., Pagarkar A.U., Patange S., Ozogul F. Recent Developments of Natural Antimicrobials and Antioxidants on Fish and Fishery Food Products. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2021;20:4182–4210. doi: 10.1111/1541-4337.12787. [\[DOI\]](#) [\[PubMed\]](#) [\[Google Scholar\]](#)
- [3] Inanli A.G., Tümerkan E.T.A., El Abed N., Regenstein J.M., Özogul F. The Impact of Chitosan on Seafood Quality and Human Health: A Review. *Trends Food Sci. Technol.* 2020;97:404–416. doi: 10.1016/j.tifs.2020.01.029. [\[DOI\]](#) [\[Google Scholar\]](#)
- [4] Sajadimajd S., Bahramsoltani R., Iranpanah A., Patra J.K., Das G., Gouda S., Rahimi R., Rezaei Amiri E., Cao H., Giampieri F., et al. Advances on Natural Polyphenols as Anticancer Agents for Skin Cancer. *Pharmacol. Res.* 2020;151:104584. doi: 10.1016/j.phrs.2019.104584. [\[DOI\]](#) [\[PubMed\]](#) [\[Google Scholar\]](#)
- [5] Cutrim C.S., Cortez M.A.S. A Review on Polyphenols: Classification, Beneficial Effects and Their Application in Dairy Products. *Int. J. Dairy Technol.* 2018;71:564–578. doi: 10.1111/1471-0307.12515. [\[DOI\]](#) [\[Google Scholar\]](#)
- [6] Erukainure O.L., Mesaik A.M., Muhammad A., Chukwuma C.I., Manhas N., Singh P., Aremu O.S., Islam M.S. Flowers of *Clerodendrum Volubile* Exacerbate Immunomodulation by Suppressing Phagocytic Oxidative Burst and Modulation of COX-2 Activity. *Biomed. Pharmacother.* 2016;83:1478–1484. doi: 10.1016/j.biopha.2016.09.002. [\[DOI\]](#) [\[PubMed\]](#) [\[Google Scholar\]](#)

- [7] Kammerer D.R., Kammerer J., Valet R., Carle R. Recovery of Polyphenols from the By-Products of Plant Food Processing and Application as Valuable Food Ingredients. *Food Res. Int.* 2014;65:2–12. doi: 10.1016/j.foodres.2014.06.012. [[DOI](#)] [[Google Scholar](#)]
- [8] Liu J., Henkel T. Traditional Chinese Medicine (TCM): Are Polyphenols and Saponins the Key Ingredients Triggering Biological Activities? *Curr. Med. Chem.* 2002;9:1483–1485. doi: 10.2174/0929867023369709. [[DOI](#)] [[PubMed](#)] [[Google Scholar](#)]
- [9] Haslam E., Lilley T., Cai Y., Martin R., Mangnolato D. Traditional Herbal Medicines-the Role of Polyphenols. *Planta Med.* 1989;55:1–8. doi: 10.1055/s-2006-961764. [[DOI](#)] [[PubMed](#)] [[Google Scholar](#)]
- [10] Gupta S.C., Tyagi A.K., Deshmukh-Taskar P., Hinojosa M., Prasad S., Aggarwal B.B. Downregulation of Tumor Necrosis Factor and Other Proinflammatory Biomarkers by Polyphenols. *Arch. Biochem. Biophys.* 2014;559:91–99. doi: 10.1016/j.abb.2014.06.006. [[DOI](#)] [[PubMed](#)] [[Google Scholar](#)]
- [11] Kim Y.H., Won Y.-S., Yang X., Kumazoe M., Yamashita S., Hara A., Takagaki A., Goto K., Nanjo F., Tachibana H. Green Tea Catechin Metabolites Exert Immunoregulatory Effects on CD4+ T Cell and Natural Killer Cell Activities. *J. Agric. Food Chem.* 2016;64:3591–3597. doi: 10.1021/acs.jafc.6b01115. [[DOI](#)] [[PubMed](#)] [[Google Scholar](#)]
- [12] Adem Ş., Eyupoglu V., Sarfraz I., Rasul A., Zahoor A.F., Ali M., Abdalla M., Ibrahim I.M., Elfiky A.A. Caffeic Acid Derivatives (CAFDs) as Inhibitors of SARS-CoV-2: CAFDs-Based Functional Foods as a Potential Alternative Approach to Combat COVID-19. *Phytomedicine.* 2021;85:153310. doi: 10.1016/j.phymed.2020.153310. [[DOI](#)] [[PMC free article](#)] [[PubMed](#)] [[Google Scholar](#)]
- [13] Mu C., Sheng Y., Wang Q., Amin A., Li X., Xie Y. Potential Compound from Herbal Food of *Rhizoma Polygonati* for Treatment of COVID-19 Analyzed by Network Pharmacology: Viral and

Cancer Signaling Mechanisms. *J. Funct. Foods.* 2021;77:104149. doi: 10.1016/j.jff.2020.104149. [\[DOI\]](#) [\[PMC free article\]](#) [\[PubMed\]](#) [\[Google Scholar\]](#)

[14] Y.S. Han, N. Penthala, M. Oliveira, T. Mesplède, H. Xu, Y. Quan, P.A. Crooks, M. A. Wainberg, Identification of resveratrol analogs as potent anti-dengue agents using a cell-based assay, *J Med. Virol.* 89 (3) (2017) 397–407, <https://doi.org/10.1002/jmv.24660>.

[15] A. Mohd, N. Zainal, K.-K. Tan, S. AbuBakar, Resveratrol affects Zika virus replication in vitro, *Sci. Rep.* 9 (2019) 14336, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50674-3>.

[16] S. Filardo, M. Di Pietro, P. Mastromarino, R. Sessa, Therapeutic potential of resveratrol against emerging respiratory viral infections, *Pharmacol. Ther.* 214 (2020) 107613, <https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2020.107613>.

[17] R. Chaudhari, S. Bele, Herbal vs. Synthetic: The Drug Comparison, *International Journal of Research Publication and Reviews*, Vol (5), Issue (11), November (2024), Page – 3494-3507.

[18] Porrini, M.; Riso, P. Factors influencing the bioavailability of antioxidants in foods: A critical appraisal. *Nutr. Metab. Cardiovasc Dis.* **2008**, *18*, 647–650.

[19] Benjakul S, Singh A, Chotphruethipong L, Mittal A. Protein-polyphenol conjugates: Preparation, functional properties, bioactivities and applications in foods and nutraceuticals. *Adv Food Nutr Res.* 2021;98:281-320. doi: 10.1016/bs.afnr.2021.02.011. Epub 2021 Mar 13. PMID: 34507645.

[20] V G, Kothapalli P, Vasanthan M (August 31, 2024) A Comprehensive Review on Solid Lipid Nanoparticles as a Carrier for Oral Absorption of Phyto-Bioactives. *Cureus* 16(8): e68339. doi:10.7759/cureus.68339.

[21] Massimo D'Archivio, Carmelina Filesi, Rosaria Vari, Beatrice Scazzocchio, Roberta Masella
Int J Mol Sci. 2010 Mar 31;11(4):1321–1342. doi: 10.3390/ijms11041321

Bioavailability of the Polyphenols: Status and Controversies

[22] Zhang, Y., Lv, C., & Zhao, G. (2021). Ways to enhance the bioavailability of polyphenols in the brain: A journey through the blood-brain barrier. *Food Reviews International*, 38(sup1), 812–828. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1888973>.

[23] A. Corciova, C. Ciobanu, A. Poiata, A. Nicolescu, M. Drobeta, C.D. Varganici, T. Pinteala, A. Fifere, N. Marangoci, C. Mircea, Inclusion complexes of hesperidin with hydroxypropyl- β -cyclodextrin. Physico-chemical characterization and biological assessment, Dig. J. Nanomater. Biostruct. 9 (4) (2014) 1623–1637 <https://www.researchgate.net/publication/269393148>.

[24] S. Tommasini, M.L. Calabrò, R. Stancanelli, P. Donato, C. Costa, S. Catania, V. Villari, P. Ficarra, R. Ficarra, The inclusion complexes of hesperetin and its 7-rhamnoglucoside with (2-hydroxypropyl)- β -cyclodextrin, J. Pharm. Biomed. Anal. 39 (2005) 572–580, doi: [10.1016/j.jpba.2005.05.009](https://doi.org/10.1016/j.jpba.2005.05.009).

[25] A.S.A. Almalki, A.M. Naglah, M.S. Refat, M.S. Hegab, A.M.A. Adam, M.A. Al-Omar, Liquid and solid-state study of antioxidant quercetin donor and TCNE acceptor interaction: focusing on solvent affect on the morphological properties, J. Mol. Liq. 233 (2017) 292–302, doi: [10.1016/j.molliq.2017.03.033](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.033)

[26] C. Rivière, A.B. Aliso, D. Pawlusa, J.M. Mérillon, Natural stilbenoids: distribution in the plant kingdom and chemotaxonomic interest in Vitaceae, Nat. Prod. Rep. 29 (2012) 1317, <https://doi.org/10.1039/C2NP20049J>.

[27] A. Brotons-Canto, C.J. Gonzalez-Navarro, J. Gurrea, C. Gonzalez-Ferrero, J. Manuel, I. Irache, Zein nanoparticles improve the oral bioavailability of resveratrol in humans, J. Drug Deliv. Sci. Technol. 57 (2020) 101704, <https://doi.org/10.1016/j.drugdel.2020.101704>.

org/10.1016/j.jddst.2020.101704.

[28] D.J. Boocock, G.E. Faust, K.R. Patel, A.M. Schinas, V.A. Brown, M.P. Ducharme, T. D. Booth, J.A. Crowell, M. Perloff, A.J. Gescher, Phase I dose escalation pharmacokinetic study in healthy volunteers of resveratrol, a potential cancer chemopreventive agent, *Cancer Epidemiol. Biomark. Prev.* 16 (6) (2007) 1246–1252, <https://doi.org/10.1158/1055-9965.EPI-07-0022>.

[29] M.T. Kelleni, Resveratrol-zinc nanoparticles or pterostilbene-zinc: potential COVID-19 mono and adjuvant therapy, *Biomed. Pharmacother.* 139 (2021) 111626, <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.111626>.

[30] M.F.G. Velho, A. Paracana, J. Serra, L. Alcacer, J. Avo, M. Almeida, D. Belo, H. A. Alves, A. Charas, Acceptor-donor-acceptor π -extended systems based on α -dithiophenetetrathiafulvalene (α -DT-TTF): facile synthesis and photoconductivity studies, *Dyes Pigm.* 204 (2022) 110475, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110475>.

[31] I.M. Khan, K. Alam, M.J. Alam, Exploring charge transfer dynamics and photocatalytic behavior of designed donor-acceptor complex: characterization, spectrophotometric and theoretical studies (DFT/TD-DFT), *J. Mol. Liq.* 310 (2020) 113213, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113213>.

[32] G.G. Mohamed, M.M. Hamed, N.G. Zaki, M.M. Abdou, M.E. Mohamed, A. M. Abdallah, Melatonin charge transfer complex with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone: molecular structure, DFT studies, thermal analyses, evaluation of biological activity and utility for determination of melatonin in pure and dosage forms, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 182 (2017) 143–159, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.03.068>.

[33] A. Mostafa, H.S. Bazzi, Synthesis and spectroscopic studies on charge – transfer

molecular complexes formed in the reaction of imidazole and 1-benzylimidazole with σ and π -acceptors, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (5) (2011) 1613–1620, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.05.021>.

[34] D. Haarer, Optical and photoelectric properties of organic charge transfer crystals, *Adv. Solid State Phys.* 20 (1980) 341–367, <https://doi.org/10.1007/BFb0116748>.

[35] D.J. Berry, J.W. Steed, Pharmaceutical cocrystals, salts and multicomponent systems; intermolecular interactions and property based design, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 117 (2017) 3–24, <https://doi.org/10.1016/j.addr.2017.03.003>.

[36] E. Van Keuren, S. Melis, Charge transfer nanocrystals for optical and electronic applications, *Nanocompos. Photon. Electron. Appl.* (2020) 139–165, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818396-0.00006-6>.

[37] F. Yakuphanoglu, M. Arslan, Determination of electrical conduction mechanism and optical band gap of a new charge transfer complex: TCNQ-PANT, *Solid State Commun.* 132 (2004) 229–234, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.07.038>.

[38] S.R. Aqdam, D.E. Otzen, N.M. Mahmoodi, D. Morshedi, Adsorption of azo dyes by a novel bio-nanocomposite based on whey protein nanofibrils and nano-clay: equilibrium isotherm and kinetic modelling, *J. Colloid Interface Sci.* 602 (2021) 490–503, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.174>.

[39] N. Martín, L. Sanchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, Semiconducting charge transfer complexes from [60]fullerene-tetrathiafulvalene (C60-TTF) systems, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 5979–5982, [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)01235-X](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01235-X).

[40] M.F.G. Velho, A. Paracana, J. Serra, L. Alcacer, J. Avo, M. Almeida, D. Belo, H. A. Alves, A. Charas, Acceptor-donor-acceptor π -extended systems based on α -dithiophenetetrathiafulvalene (α -DT-TTF): facile synthesis and

photoconductivity studies, *Dyes Pigm.* 204 (2022) 110475, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110475>.

[41] I.M. Khan, K. Alam, M.J. Alam, Exploring charge transfer dynamics and photocatalytic behavior of designed donor-acceptor complex: characterization, spectrophotometric and theoretical studies (DFT/TD-DFT), *J. Mol. Liq.* 310 (2020) 113213, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113213>.

[42] V. Murugesan, M. Saravanabhavan, M. Sekar, Synthesis, spectroscopic characterization and structural investigation of a new charge transfer complex of 2,6-diaminopyridine with 4-nitrophenylacetic acid: antimicrobial, DNA binding/cleavage and antioxidant studies, *Spectrochim. Acta A* 147 (2015) 99–106, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.083>.

[43] T.A. Yousef, E. Ezzeldin, H.A. Abdel-Aziz, M.H. Al-Agamy, G.A.E. Mostafa, Charge transfer complex of neostigmine with 2,3-Dichloro-5,6-Dicyano-1,4-Benzoquinone: synthesis, spectroscopic characterization, antimicrobial activity and theoretical study, drug design, *Dev. Therapy* 14 (2020) 1415–1429, <https://doi.org/10.2147/DDDT.S259369>.

CHAPITRE I: RECHERCHE
BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

Au cours des deux dernières décennies, l'intérêt croissant des consommateurs s'est porté sur un certain nombre de « superaliments » pour leur teneurs élevées en polyphénols (Panza et al. 2008 ; Dreosti, 2000, Zekrumah et al. 2023) [1-3]. Ces composés constituent un groupe hétérogène de molécules (Manach et al. 2004) [4], présentant une grande diversité structurale.

L'intérêt croissant des scientifiques et des consommateurs pour les polyphénols s'explique principalement par leurs propriétés antioxydantes, leur présence significative dans notre alimentation, ainsi que leur potentiel dans la prévention de plusieurs maladies liées au stress oxydatif, comme le cancer, les maladies cardiovasculaires et neurodégénératives (Scalbert et al. 2005) [5]. Motivées par des activités biologiques bénéfiques, 40 000 articles de recherche de 1990 sur le contenu, les mécanismes d'action et les activités biologiques *in vivo* et *in vitro* des polyphénols ont été publiés (Science Citation Index—WoS). Malgré les preuves prometteuses concernant le rôle possible des polyphénols dans la prévention des maladies, les données concernant leur consommation à l'échelle de la population sont encore insuffisantes pour suggérer un niveau d'apport et des recommandations alimentaires (Williamson et Holst, 2008) [6]. Cependant, ces dernières années, quelques enquêtes européennes ont été menées dans le but de fournir un aperçu des quantités consommées de polyphénols alimentaires et d'établir des bases de données contenant les mêmes composés (Perez-Jimenez et al. 2011 ; Tresserra-Rimbau et al. 2013 ; Neveu et coll., 2010 ; Zujko et al. 2012 ; Peasey et coll., 2006) [7-11]. Pour démontrer de manière définitive l'efficacité des polyphénols dans la prévention des maladies et l'amélioration de la santé humaine, il est crucial d'analyser la nature et la répartition de ces composés dans notre alimentation. Il est également nécessaire de mieux identifier ceux parmi les milliers de polyphénols disponibles qui sont susceptibles d'avoir les effets les plus significatifs. (Stahl et al. 2002) [12].

2. Diversité structurale et classification des polyphénols

Les composés phénoliques constituent l'une des classes de composés les plus importantes et les plus largement distribuées. Ce sont des métabolites secondaires des plantes (Scalbert et Williamson, 2000) [13]. Les polyphénols englobent non seulement une vaste gamme de molécules présentant une structure polyphénolique, caractérisée par la présence de plusieurs groupes hydroxyles sur des cycles aromatiques, mais également des molécules possédant un cycle phénol, tels que les acides phénoliques et les alcools phénoliques. Les polyphénols sont chimiquement subdivisés en plusieurs sous-groupes.

Les composés phénoliques résultent de deux voies métaboliques sur le plan biogénétique : la voie de l'acide shikimique, où se forment principalement les phénylpropanoïdes et la voie de l'acétate ; voie dans laquelle les principaux produits sont les phénols simples, les quinones (dérivés 1-8 dihydroxyanthracéniques), Naphtodianthrones, Orcinols et Phloroglucinol. (Sánchez-Moreno, 2002) [14].

La plupart des composés phénoliques des plantes sont synthétisés par la voie des phénylpropanoïdes (Hollman, 2001) [15]. La combinaison des deux voies conduit à la formation de flavonoïdes, le groupe de composés phénoliques le plus abondant dans la nature (Sánchez-Moreno, 2002) [14].

En outre, et en raison de leur diversité chimique, les polyphénols peuvent être associés à divers glucides ; existant sous forme de glycosides avec différentes unités de sucre et sucres acylés à différentes positions du squelette polyphénoliques ; et à des acides organiques (Manach et al. 2004) [4].

Plusieurs milliers de composés polyphénoliques différents ; dont plus de 8150 flavonoïdes, ont été identifiés avec un large éventail de structures chimiques (Lattanzio et al. 2008) [16].

La variété et la vaste distribution des polyphénols au sein des plantes ont donné lieu à plusieurs méthodes de classification, comme le montre les Figures 1.1-1.4.

- Les polyphénols ont été classés selon leur source d'origine, leur répartition naturelle, leurs caractéristiques biologiques et leurs fonctions et structures chimiques. En ce qui concerne leur répartition dans la nature, les composés phénoliques peuvent être divisés en trois classes :
- Faiblement distribuées (phénols simples, pyrocatechol, hydroquinone, résorcinol, aldéhydes dérivés des acides benzoïques qui sont des composants des huiles essentielles, comme la vanilline).
- Largement distribué (flavonoïdes et leurs dérivés, coumarines, acides phénoliques, tels que les acides benzoïque et cinnamique et leurs dérivés et stilbènes).
- Les polymères (tanins et lignines) (Bravo, 1998) [17].

Quant à leur localisation dans la plante (libre dans la fraction soluble de la cellule ou liée à des composés de la paroi cellulaire), ainsi que la structure chimique de ces substances, les composés phénoliques peuvent également être classés en: phénols simples (flavonoïdes et tanins de poids moléculaire faible et moyen non liés aux composés des membranes) et phénols essentiellement

constitués (tanins condensés, acides phénoliques et autres phénols composés de faible poids moléculaire liés aux polysaccharides ou aux protéines de la paroi cellulaire formant des complexes stables insolubles). Cette classification est utile du point de vue nutritionnel dans la mesure où le devenir métabolique dans le tractus gastro-intestinal et les effets physiologiques de chaque groupe dépendront en grande partie de leurs caractéristiques de solubilité.

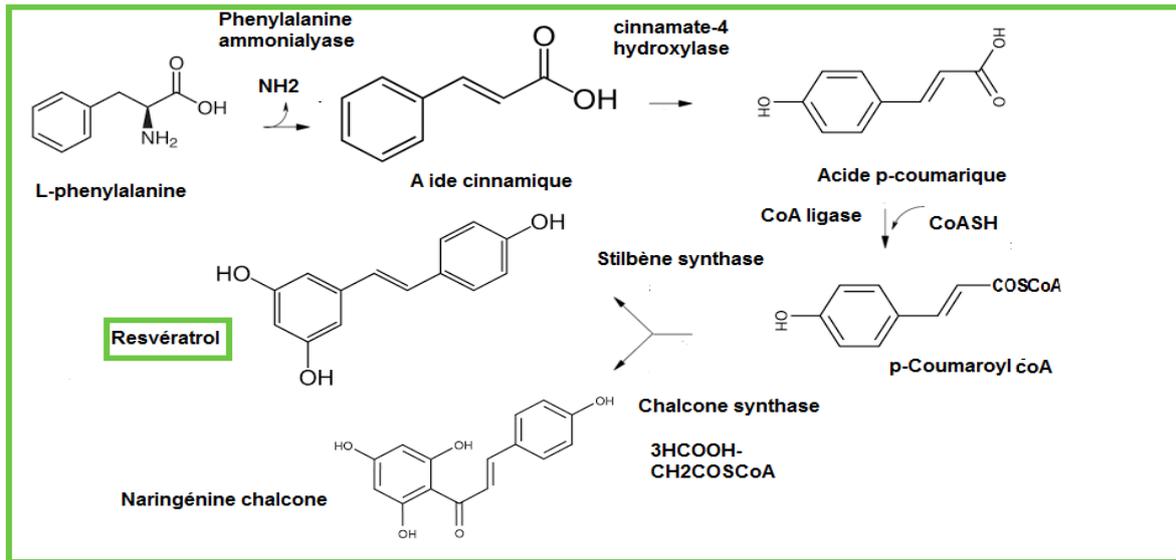


Figure 1. 1: Origine biosynthétique des polyphénols et du resvératrol

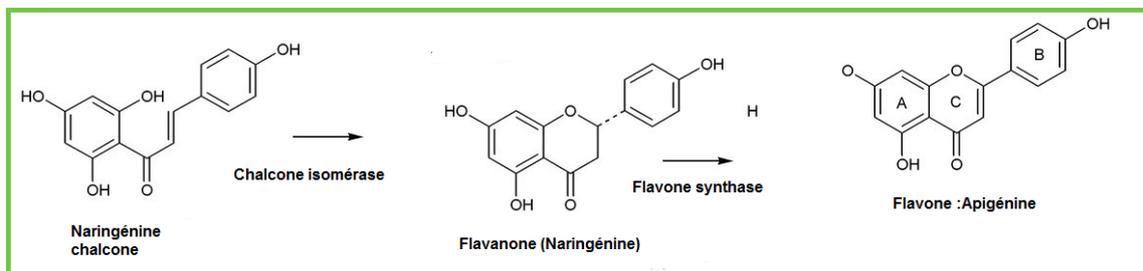


Figure 1. 2: biosynthèse des flavonoïdes

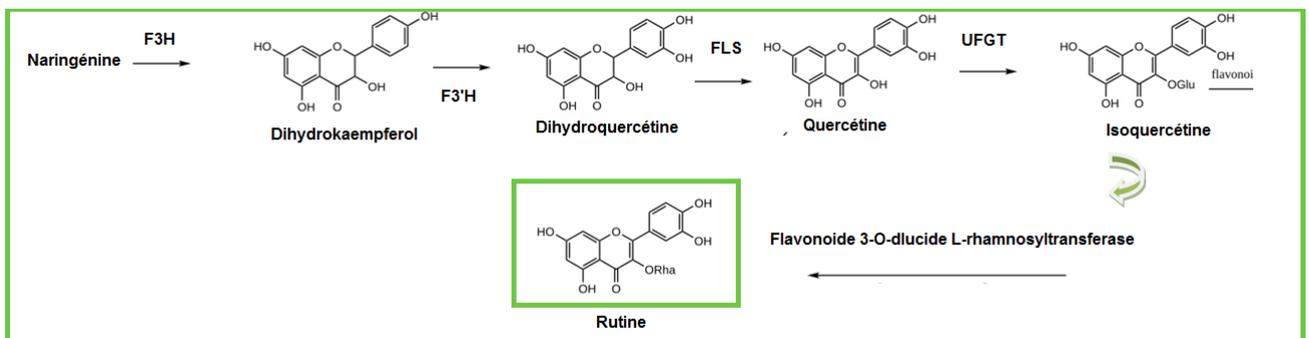


Figure 1. 3: Biosynthétique de la rutine

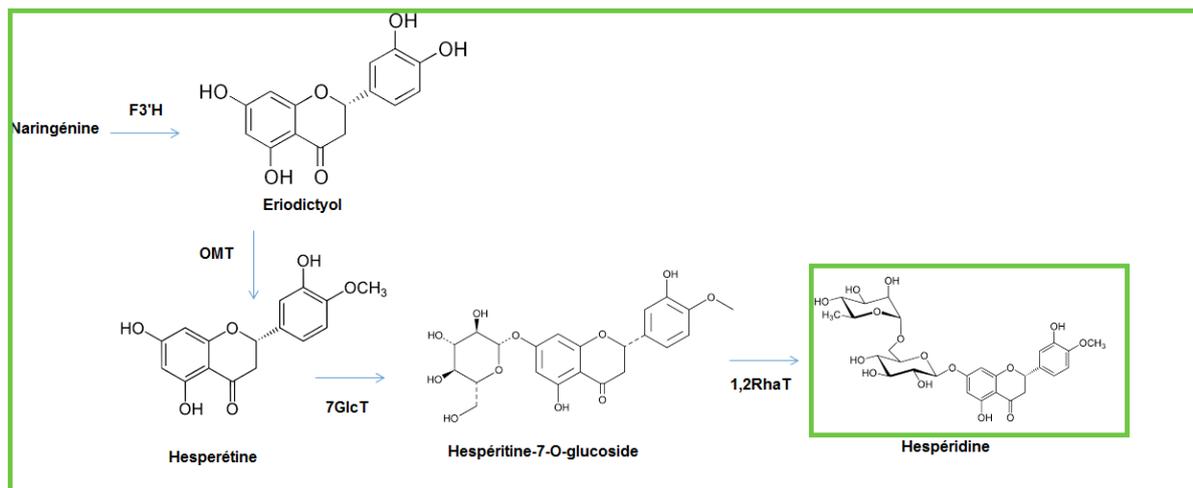


Figure 1. 4: Biosynthèse de l'hespéridine

Polyphénols

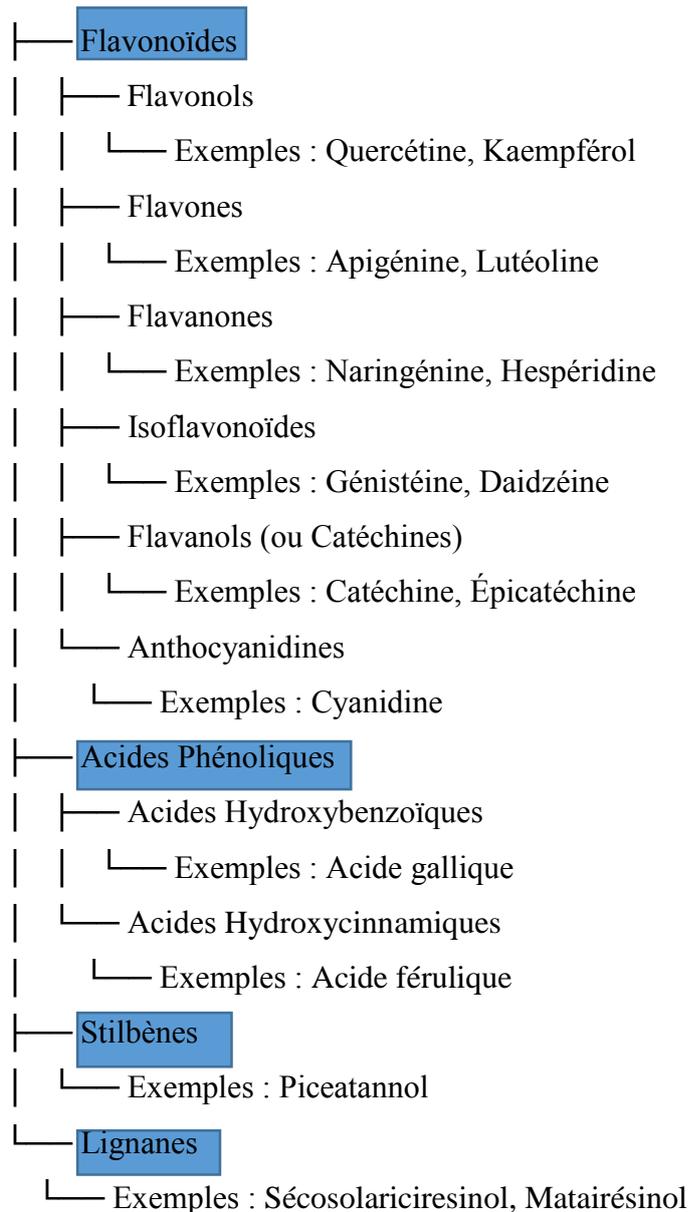


Figure 1. 5: Grandes familles de polyphénols avec des exemples

Les composés phénoliques insolubles ne sont pas digérés et peuvent être partiellement ou totalement récupérés quantitativement dans les selles, tandis que la partie soluble peut traverser la barrière intestinale et se retrouver inchangée dans le sang, ou sous forme de métabolites (Sánchez-Moreno, 2002) [14].

Harborne (1989) [18] a divisé les composés phénoliques en 16 grandes classes : les phénols simples (structure C₆), benzoquinones (structure C₆), acides phénoliques (structure C₆-C₁), acides phénylacétiques (structure C₆-C₂), acides hydroxycinnamique (structure C₆-C₃), phénylpropènes (structure C₆-C₃), coumarines et isocoumarines (structure C₆-C₃), chromones (structure C₆-C₃), naphthoquinones (structure C₆-C₄), xanthones (structure C₆-C₁-C₆), stilbènes

(structure C₆-C₂-C₆), anthraquinones (structure C₆-C₂-C₆), flavonoïdes (structure C₆-C₃-C₆), lignines ((C₆-C₃)_n), lignanes et néolignanes (structure ((C₆-C₃)₂).

3. Sources alimentaires de polyphénols

Les polyphénols ont été identifiés dans les plantes supérieures, et plusieurs centaines se trouvent dans les plantes comestibles. Ils sont peu fréquents chez les bactéries, les champignons et les algues, et les classes de phénols enregistrés sont peu nombreux ; les flavonoïdes sont presque totalement absents (Lattanzio et al. 2008) [16].

La composition des polyphénols végétaux est très variable tant sur le plan qualitatif que quantitatif ; alors que certains composés sont largement répandus, d'autres sont restreints à des familles ou à des espèces spécifiques (par exemple, les isoflavones dans les légumineuses). La diversité des polyphénols dans les fruits et les aliments végétaux ont été examinés en profondeur (Quideau et al. 2011 ; Han et al. 2007) [19, 20]. Au sein d'une même espèce, de grandes variations peuvent également se produire, notamment en raison de facteurs génétiques, conditions environnementales et stades de croissance ou de maturation (Cheynier, 2005) [21].

| — Acides Phénoliques | | — Acides benzoïques

| | — Fruits : fraise, framboise, jus de raisin (noir/vert), graine de longane, jus de grenade

| — Acides cinnamiques

| — Fruits : myrtille, canneberge, poire, cerise (douce), pomme, orange, pamplemousse, jus de cerise, jus de pomme, citron, pêche

| — Légumes : pomme de terre, laitue, épinards

| — Autres : grains de café, thé, cidre

| — Flavonoïdes | | — Flavonols

| | — Légumes : câpres, céleri, ciboulette, oignons, oignons rouges, feuilles d'oseille, fenouil, piments, tomates cerises, épinards, feuilles de patates douces, laitue, céleri, brocoli, chou frisé

| | — Céréales : sarrasin, haricots (vert/jaune)

| | — Fruits : pommes, abricots, raisins, prunes, myrtilles, mûres, canneberges, sureaux, groseilles, cerises

| | — Autres : thé (vert, noir), cacao, poudre de cacao, navet, gingembre, poireau

| — Flavones

| | — Légumes : céleri, olives, oignons, cœurs d'artichaut, brocoli, persil, thym, romarin, romarin sauvage, sauge

| | — Fruits : olives, oranges, pêches

| — Flavanols

| | — Fruits : pommes, abricots, raisins, pêches, nectarines, poires, prunes, raisins secs, framboises, cerises, mûres, myrtilles, canneberges

| | — Autres : thé (vert, noir), chocolat (noir, au lait), cacao

| — Anthocyanidines

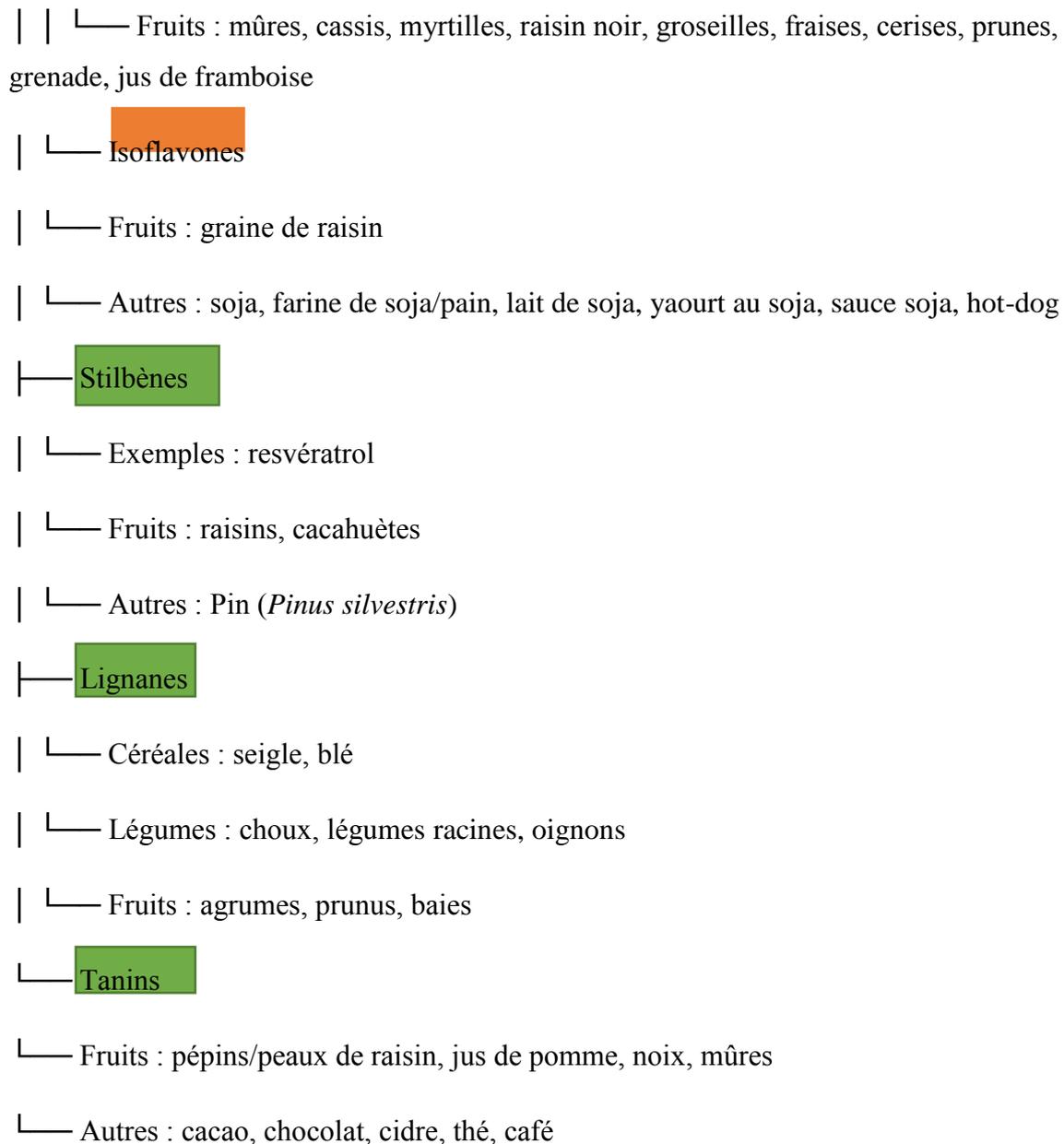


Figure 1. 6: Sources alimentaires de polyphénols

4. Propriétés physicochimiques des polyphénols

4.1 Solubilité

À moins qu'ils ne soient complètement estérifiés, étherifiés ou glycosylés, les composés phénoliques végétaux sont normalement solubles dans les solvants organiques polaires tels que le méthanol. La plupart des glycosides phénoliques sont solubles dans l'eau, mais les aglycones correspondantes le sont généralement moins. À quelques exceptions près, la solubilité dans l'eau augmente avec le nombre de groupes hydroxyles présents (Lattanzio et al. 2008) [16].

4.2 Absorption de la lumière ultraviolette

Tous les composés phénoliques montrent une absorption marquée dans la zone ultraviolette du spectre, tandis que ceux qui possèdent une couleur absorbent également de manière significative dans la zone visible. Chaque catégorie de composés phénoliques possède des propriétés d'absorption spécifiques. À titre d'exemple, les phénols et les acides phénoliques affichent des pics d'absorption situés entre 250 et 290 nm ; les dérivés de l'acide cinnamique ont des maxima principaux compris entre 290 et 330 nm ; les flavones et flavonols présentent des bandes d'absorption d'environ la même intensité à environ 250 et 350 nm ; les chalcones et les aurones ont un pic d'absorption intense au-delà de 350 nm et une bande beaucoup moins intense à 250 nm ; les anthocyanes et les bêta-cyanines montrent des bandes d'absorption caractéristiques entre 475–560 nm et 535–545 nm, respectivement.

4.3 Pigments végétaux et odorants

Les composés polyphénoliques agissent comme les principaux pigments jaunes, rouges, bleus et violets, ainsi que divers composés impliqués dans la saveur des aliments. Certains polyphénols volatils, comme la vanilline et l'eugénol (qui est responsable de l'odeur distinctive du clou de girofle), sont des substances odorantes très puissantes. Cependant, les saveurs principales liées aux polyphénols se caractérisent par l'amertume et l'astringence. (Cheynier, 2005) [21].

Les polyphénols partagent deux caractéristiques physicochimiques essentielles qui sous-tendent leur activité :

- l'activité réductrice, qui régit leurs propriétés antioxydantes et leur sensibilité à l'oxydation,
- les propriétés liantes, qui leur sont conférées par leurs capacités à chélater des métaux et leur affinité pour les protéines, englobent notamment les enzymes, les protéines de transport et les récepteurs.

Les propriétés physicochimiques des polyphénols, notamment leur réactivité chimique et leurs transformations, ont des implications potentielles dans le domaine de la nutrition humaine, et représentent actuellement l'un des sujets de recherche les plus attractifs dans le domaine des composés polyphénoliques (Dangles, 2006) [22]. Ces molécules constituent des métabolites secondaires des végétaux et jouent souvent un rôle dans la protection contre les radiations ultraviolettes ou les attaques d'agents pathogènes (Manach et al. 2004) [4].

Outre leur implication dans les relations plante-animal et/ou plante-microorganisme,

Les composés phénoliques végétaux jouent également un rôle clé en tant qu'agents de signalisation, tant en surface que sous terre. Entre les plantes et d'autres organismes, et comme écrans de lumière UV (Lattanzio et al. 2008) [16].

Enfin, certaines études ont montré que le métabolisme phénolique n'est pas seulement un mécanisme contre les stress biotiques et abiotiques mais aussi partie des programmes moléculaires qui contribuent à la croissance et au développement normaux des plantes (Noel et al., 2005; Taylor et Grotewohl, 2005) [23, 24].

4.4 Importance biologique des polyphénols

Les polyphénols d'origine naturelle ont démontré une variété d'activités biologiques ainsi que des avantages pour la santé, notamment dans la prévention et le traitement des maladies liées au vieillissement, des cancers et des affections cardiaques., etc. [25].

4.4.1 Activité antioxydante

L'activité antioxydante des polyphénols a été largement étudiée (Figure 1.7), Cela inclut en particulier l'élimination des radicaux libres, la prévention de l'oxydation des lipides et la diminution de la production d'hydroperoxyde... etc. [26].

De nombreuses expériences *in vitro* ont prouvé que les composés phénoliques contribuaient généralement de manière majeure aux capacités antioxydantes des plantes. Les acides rosmarinique, férulique, caféique, chlorogénique, vanillique, p-hydroxybenzoïque, p-coumarique, protocatéchique, etc. ont été identifiés comme contribuant au potentiel antioxydant de *Lycopus lucidus* et du thé en utilisant des tests de piégeage du DPPH et du NO [27, 28].

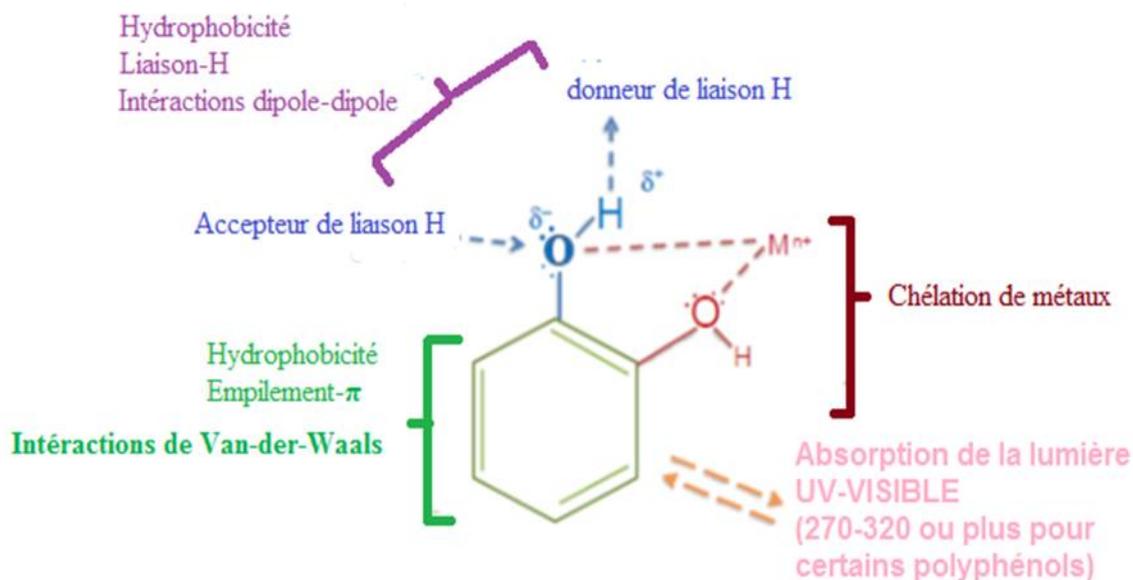


Figure 1. 7: Mécanismes de base de l'activité antioxydante des polyphénols

4.4.2 Activité cardioprotectrice

Des recherches épidémiologiques et expérimentales ont suggéré que la consommation de raisin, réduirait l'incidence de mortalité et de morbidité liées aux maladies coronariennes [29,30]. Les effets cardioprotecteurs des produits de la vigne ont été attribués à leur teneur élevée en polyphénols antioxydants, notamment le resvératrol et les proanthocyanidines. Le resvératrol est un polyphénol présent en abondance dans le raisin et toutes les parties de la vigne *vitis vinefera* L. [31].

4.4.3 Activité anticancéreuse

Le cancer est une cause majeure de décès dans le monde. Les polyphénols pourraient jouer un rôle important dans la lutte contre le cancer. Les polyphénols ont révélé des propriétés anticancéreuses dans divers organes tels que la bouche, l'estomac, le duodénum, le côlon, le foie, les poumons, ainsi que dans les glandes mammaires et la peau. Plusieurs types de polyphénols, notamment les proanthocyanidines, les flavonoïdes, le resvératrol, les tanins, l'épigallocatechine-3-gallate, l'acide gallique et l'anthocyanine, ont fait l'objet de recherches ; tous ont montré des activités protectrices contre certains modèles, bien que leurs mécanismes d'action varient [32].

4.4.4 Activité anti-inflammatoire

L'inflammation excessive est considérée comme un facteur critique dans de nombreuses maladies humaines, en particulier l'obésité, le diabète de type II, les affections cardiovasculaires, les maladies neurodégénératives et le vieillissement. Les polyphénols ont montré des effets anti-inflammatoires significatifs *in vivo* et *in vitro* [33]. Une étude a été menée sur l'effet anti-inflammatoire potentiel de 18 métabolites polyphénols dérivés du microbiote du côlon et ont montré une efficacité variant d'un composé à l'autre [34].

4.4.5. Activité antimicrobienne

Les polyphénols ont démontré des activités antibactériennes, antifongiques et antivirales potentielles [35-37]. Alvarez-Suarez et al, ont analysé plusieurs miels cubains pour déterminer leur teneur totale en phénols, flavonoïdes, acides ascorbiques, acides aminés, protéines et caroténoïdes ainsi que leurs capacités antimicrobiennes. L'activité antimicrobienne a été testée par deux bactéries Gram-positives et Gram-négatives, U *Bacillus subtilis* et *Escherichia coli* étaient tous deux modérément sensibles à l'activité antimicrobienne du miel. Une corrélation entre l'activité de piégeage des radicaux et la teneur phénolique totale a été trouvée. [38]

4.5 Biodisponibilité des polyphénols

La biodisponibilité des composés phénoliques dépend non seulement de leur capacité transmembranaire mais aussi de leur structure. Généralement, la plupart des polyphénols alimentaires sont métabolisés dans l'intestin grêle et sont ensuite méthylés et modifiés en glucuronide par le foie ou d'autres organes (Cassidy et Minihane, 2017) [39]. Ceci a une incidence directe sur l'utilisation des polyphénols dans le domaine médical. La stabilité de polyphénols dans le milieu de culture cellulaire est bien pire que dans les solvants organiques ou de l'eau (Xiao et Hogger, 2015) [40], indiquant une forte possibilité de dégradation dans le corps humain, Cela conduit à une biodisponibilité très limitée et à une réduction de l'activité biologique.

Une recherche menée par Crozier et al. (2010) [41] a révélé que l'hespéridine est dégradée en divers acides phénoliques, notamment l'acide 3-hydroxyphénylacétique, l'acide 3-hydroxyhippurique, l'acide dihydroferulique et l'acide 3-méthoxy-4-hydroxyphénylhydracrylique, acide 3-hydroxyphenylhydracrylique.

5. Complexes de transfert de charge, métalliques et d'inclusion avec les polyphénols

Très peu d'études ont été menées sur les complexes de charge avec comme donneurs des polyphénols, nous serions donc parmi les pionniers dans ce domaine. Récemment, le complexe de transfert de charge de la quercétine en tant que donneur avec le TCNE en tant qu'accepteur a été étudié dans différents solvants [42]. Le phénomène de transfert de charge appliquée à la Co-pigmentation des anthocyanes a été reporté par da Silva João *et al* [43].

Quant aux complexes métalliques à base de ligands polyphénoliques, ils sont beaucoup plus abondants. A titre d'exemple, La formation de complexes entre les polyphénols et les ions métalliques a été abordée dans une thèse de doctorat en 2013, elle portait sur la complexation de la rutine avec les ions de fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) [44]. La formation d'un complexe métallique de l'acide chlorogénique qui est un acide phénolique ayant des activités biologiques potentielles, avec le Pb (II) a aussi été reportée [45]. Plusieurs autres polyphénols ont été sujets à la complexation avec divers métaux [46, 47].

Plusieurs polyphénols dont le resvératrol [48], le piceatannol [49] et bien d'autres polyphénols, ont été utilisés comme invités dans les complexes hôtes-invités ou d'inclusion avec les cyclodextrines. L'encapsulation a permis non seulement d'améliorer les propriétés physico-chimiques telles que la solubilité mais aussi les activités biologiques relatives à ces polyphénols [50].

Références bibliographiques

- [1] Panza, V.S., Wazlawik, E., Schutz, R.G., Comin, L., Hecht, K.C., da Silva, E.L., 2008. Consumption of green tea favorably affects oxidative stress markers in weight-trained men. *Nutrition* 24, 433–442.
- [2] Dreosti, I.E., 2000. Antioxidant polyphenols in tea, cocoa, and wine. *Nutrition* 16, 692–694.
- [3] Zekrumah, M. Begua, P. Razak, A. Wahab, J. Moffo, N. Ivane, A. Oman, M. Elrashied, H. Zou, X. Zhang, D. Role of dietary polyphenols in non-communicable chronic disease prevention, and interactions in food systems: An overview, *Nutrition*, Volume 112, 2023, 112034, ISSN 0899-9007, <https://doi.org/10.1016/j.nut.2023.112034>
- [4] Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Remesy, C., Jimenez, L., 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. *American Journal of Clinical Nutrition* 79, 727–747.
- [5] Scalbert, A., Manach, C., Morand, C., Rémésy, C., Jiménez, L., 2005. Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 454, 287–306.
- [6] Williamson, G., Holst, B., 2008. Dietary reference intake (DRI) value for dietary polyphenols: are we heading in the right direction? *British Journal of Nutrition* 99, S55–S58.
- [7] Perez-Jimenez, J., Fezeu, L., Touvier, M., Arnault, N., Manach, C., Hercberg, S., et al., 2011. Dietary intake of 337 polyphenols in French adults. *American Journal of Clinical Nutrition* 93, 1220-1228.
- [8] Tresserra-Rimbau, A., Medina-Rejon, A., Perez-Jimenez, J., Martinez-Gonzalez, M.A., Covas, M.I., Corella, D., et al., 2013. Dietary intake and major food sources of polyphenols in a Spanish population at high cardiovascular risk: the PREDIMED study. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases* 23, 953–959.

- [9] Neveu, V., Perez-Jimenez, J., Vos, F., Crespy, V., du Chaffaut, L., Mennen, L., et al., 2010. Phenol-explorer: an online comprehensive database on polyphenol contents in foods. Database (Oxford). 2010:bap024 <http://www.phenolexplorer.eu>.
- [10] Zujko, M.E., Witkowska, A.M., Waskiewicz, A., Sygnowska, E., 2012. Estimation of dietary intake and patterns of polyphenol consumption in polish adult population. *Advances in Medical Sciences* 57, 375–384.
- [11] Peasey, A., Bobak, M., Kubinova, R., Malyutina, S., Pajak, A., Tamosiunas, A., et al., 2006. Determinants of cardiovascular disease and other non-communicable diseases in Central and Eastern Europe : rationale and design of the HAPIEE study. *BMC Public Health* 6, 255.
- [12] Stahl, W., van den Berg, H., Arthur, J., Bast, A., Dainty, J., Faulks, R.M., Gartner, C., Haenen, G., Hollman, P., Holst, B., Kelly, F.J., Polidori, M.C., Rice-Evans, C., Southon, S., van Vliet, T., Vina-Ribes, J., Williamson, G., Astley, S.B., 2002. Bioavailability and metabolism. *Molecular Aspects of Medicine* 23, 39–100.
- [13] Scalbert, A., Williamson, G., 2000. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. *Journal of Nutrition* 130, 2073S–2085S.
- [14] Sánchez-Moreno, C., 2002. Compuestos polifenólicos: estructura y clasificación: presencia en alimentos y consumo: biodisponibilidad y metabolismo. *Alimentaria* 329, 19–28.
- [15] Hollman, P.C.H., 2001. Evidence for health benefits of plant phenols: local or systemic effects? *Journal of the Science of Food and Agriculture* 81, 842–852.
- [16] Lattanzio, V., Kroon, P.A., Quideau, S., Treutter, D., 2008. Plant Phenolics – Secondary Metabolites with Diverse Functions. In: Daayf, F., Lattanzio, V. (Eds.), *Recent Advances in Polyphenols Research*, vol. 1. Wiley-Blackwell, Oxford, pp. 1–35.

- [17] Bravo, L., 1998. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutritional significance. *Nutrition Reviews* 56, 317–333.
- [18] Harborne, J.B., 1989. *Methods in plant biochemistry*. In: Dey, P.M., Harborne, J.B. (Eds.), *Plant Phenolics*. Academic Press, London, UK.
- [19] Quideau, S., Deffieux, D., Douat-Casassus, C., Pouységu, L., 2011. Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angewandte Chemie (International Edition)* 50, 586–621.
- [20] Han, X., Shen, T., Lou, H., 2007. Dietary polyphenols and their biological significance. *International Journal of Molecular Sciences* 8, 950–988.
- [21] Cheynier, V., 2005. Polyphenols in foods are more complex than often thought. *American Journal of Clinical Nutrition* 81 (Suppl.), 223S–229S.
- [22] Dangles, O., 2006. The physico-chemical properties of polyphenols. How do they relate to their roles in plants, foods and human health. *AgroFOOD Industry Hi-tech* 17, 64–67.
- [23] Noel, J.P., Austin, M.B., Bomati, E.K., 2005. Structure–function relationships in plant phenylpropanoid biosynthesis. *Current Opinion in Plant Biology* 8, 249–253.
- [24] Taylor, L.P., Grotewold, E., 2005. Flavonoids as developmental regulators. *Current Opinion in Plant Biology* 8, 317–323.
- [25] Vaheer M., Ehala S., Kaljurand M. On-column capillary electrophoretic monitoring of rapid reaction kinetics for determination of the antioxidative potential of various bioactive phenols. *Electrophoresis*. 2005;26:990–1000. doi: 10.1002/elps.200410086.
- [26] Sato M., Ramarathnam N., Suzuki Y., Ohkubo T., Takeuchi M., Ochi H. Varietal differences in the phenolic content and superoxide radical scavenging potential of wines from different sources. *J. Agric. Food Chem.* 1996;44:37–41. doi: 10.1021/jf950190a.

- [27] Slusarczyk S., Hajnos M., Skalicka-Wozniak K., Matkowski A.B.B.A. Antioxidant activity of polyphenols from *Lycopus lucidus* Turcz. *Food Chem.* 2009;113:134–138. doi: 10.1016/j.foodchem.2008.07.037.
- [28] Roy M.K.M.T., Koide M., Rao T.P., Okubo T., Ogasawara Y., Juneja L.R. ORAC and DPPH assay comparison to assess antioxidant capacity of tea infusions: Relationship between total polyphenol and individual catechin content. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 2010;61:109–124. doi: 10.3109/09637480903292601.
- [29] Sato M., Maulik N., Das D.K. Cardioprotection with alcohol: Role of both alcohol and polyphenolic antioxidants. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2002;957:122–135. doi: 10.1111/j.1749-6632.2002.tb02911.x.
- [30] Das D.K., Sato M., Ray P.S., Maulik G., Engelman R.M., Bertelli A.A., Bertelli A. Cardioprotection of red wine: Role of polyphenolic antioxidants. *Drugs Exp. Clin. Res.* 1999;25:115–120.
- [31] Deng G.F., Xu X.R., Li S., Li F., Xia E.Q., Li H.B. Natural sources and bioactivities of resveratrol. *Int. J. Modern Biol. Med.* 2012;1:1–20.
- [32] Johnson I.T., Williamson G., Musk S.R. Anticarcinogenic factors in plant foods: A new class of nutrients. *Nutr. Res. Rev.* 1994;7:175–204. doi: 10.1079/NRR19940011.
- [33] Santangelo C., Vari R., Scazzocchio B., Di Benedetto R., Filesi C., Masella R. Polyphenols, intracellular signalling and inflammation. *Ann. Ist. Super. Sanita.* 2007;43:394–405.
- [34] Larrosa M., Luceri C., Vivoli E., Pagliuca C., Lodovici M., Moneti G., Dolaro P. Polyphenol metabolites from colonic microbiota exert anti-inflammatory activity on different inflammation models. *Mol. Nutr. Food Res.* 2009;53:1044–1054. doi: 10.1002/mnfr.200800446.

- [35] Baydar N.G., Sagdic O.O.E.E., Ozkan G., Cetin S. Determination of antibacterial effects and total phenolic contents of grape (*Vitis vinifera* L.) seed extracts. *Int. J. Food Sci. Technol.* 2006;41:799–804. doi: 10.1111/j.1365-2621.2005.01095.x.
- [36] Chavez J.H., Leal P.C., Yunes R.A., Nunes R.J., Barardi C.R., Pinto A.R., Simoes C.M., Zanetti C.R. Evaluation of antiviral activity of phenolic compounds and derivatives against rabies virus. *Vet. Microbiol.* 2006;116:53–59. doi: 10.1016/j.vetmic.2006.03.019.
- [37] Jung H.J., Hwang I.A., Sung W.S., Kang H., Kang B.S., Seu Y.B., Lee D.G. Fungicidal effect of resveratrol on human infectious fungi. *Arch. Pharm. Res.* 2005;28:557–560. doi: 10.1007/BF02977758.
- [38] Alvarez-Suarez J.M., Tulipani S., Diaz D., Estevez Y., Romandini S., Giampieri F., Damiani E., Astolfi P., Bompadre S., Battino M.M.A.B. Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral Cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content and other chemical compounds. *Food Chem. Toxicol.* 2010;48:2490–2499. doi: 10.1016/j.fct.2010.06.021.
- [39] Cassidy, A., Minihane, A.M., 2017. The role of metabolism (and the microbiome) in defining the clinical efficacy of dietary flavonoids. *The American Journal of Clinical Nutrition* 105, 10–22.
- [40] Xiao, J.B., Högger, P., 2015. Dietary polyphenols and type 2 diabetes: current insights and future perspectives. *Current Medicinal Chemistry* 22, 23–38.
- [41] Crozier, A., Del Rio, D., Clifford, M.N., 2010. Bioavailability of dietary flavonoids and phenolic compounds. *Molecular Aspects of Medicine* 31, 446–467.
- [42] A.S.A. Almalki, A.M. Naglah, M.S. Refat, M.S. Hegab, A.M.A. Adam, M.A. Al- Omar, Liquid and solid-state study of antioxidant quercetin donor and TCNE acceptor interaction: focusing on solvent affect on the morphological properties, *J. Mol. Liq.* 233 (2017) 292–302, doi:[10.1016/j.molliq.2017.03.033](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.033).

- [43] Da Silva, P.F. Lima, J.C. Freitas, A.A. Shimizu, K. Maçanita, A.L. Quina, F.H. Charge-Transfer Complexation as a General Phenomenon in the Copigmentation of Anthocyanins, *The Journal of Physical Chemistry A*, 109, 32A,2005. <https://doi.org/10.1021/jp052106s>
- [44] Achat S., Polyphénols de l'alimentation: extraction, pouvoir antioxydant et interactions avec des ions métalliques, pages : 149, 171, 183, 188, 195.
- [45] Cornard, J.P. Lapouge, C. Dangleterre, L. Allet-Bodelot, C. Complexation of Lead(II) by Chlorogenic Acid: Experimental and Theoretical Study, *the Journal of Physical Chemistry A Vol 112/Issue 48*.
- [46] Kim, J., Lee, K. & Nam, Y.S. Metal-polyphenol Complexes as Versatile Building Blocks for Functional Biomaterials. *Biotechnol Bioproc E* 26, 689–707 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12257-021-0022-4>
- [47] Perron, N.R., Brumaghim, J.L. A Review of the Antioxidant Mechanisms of Polyphenol Compounds Related to Iron Binding. *Cell Biochem Biophys* 53, 75–100 (2009). <https://doi.org/10.1007/s12013-009-9043-x>
- [48] Lucas-Abellán, C. Fortea, I. López-Nicolás, J.M. Núñez-Delicado, E. Cyclodextrins as resveratrol carrier system, *Food Chemistry*, 104, 1,2007, Pages 39-44, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.10.068>.
- [49] Messiad, H. Amira-Guebailia, H. Houache, O. Reversed phase High Performance Liquid Chromatography used for the physicochemical and thermodynamic characterization of piceatannol/ β -cyclodextrin complex, *Journal of Chromatography B*, Volume 926,2013,Pages 21-27, <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.02.024>.
- [50] Pritam Roy, Amit Kumar Dinda, Susmitnarayan Chaudhury, Swagata Dasgupta, β -cyclodextrin encapsulated polyphenols as effective antioxidants, 109, 1, 2018, <https://doi.org/10.1002/bip.23084>.

*CHAPITRE II : LES COMPLEXES
DE TRANSFERT DE CHARGE*

Le domaine des complexes moléculaires a connu un grand développement et une innovation significative surtout au cours des dernières décennies, Cette évolution est attestée par le nombre croissant de revues spécialisées, L'accroissement du nombre de publications et l'émergence de multiples groupes de recherche qui se consacrent à l'amélioration de notre compréhension de ces complexes. Cet intérêt croissant est dû au rôle central que jouent les complexes moléculaires dans de nombreuses applications avancées, de la science des matériaux à l'électronique moléculaire, en passant par les capteurs et même la recherche biomédicale. Les complexes de transfert de charge, en particulier, sont devenus un élément central de ces études car ils permettent des interactions qui influencent la stabilité, la conductivité et la réactivité moléculaires - des propriétés cruciales pour la conception de matériaux fonctionnels.

Dans cette section, nous explorerons les caractéristiques fondamentales des complexes de transfert de charge, notamment leur structure, leur stabilité et la nature des interactions entre les molécules donneuses et acceptrices. En outre, nous présenterons certains des π -accepteurs les plus connus, c'est-à-dire des molécules caractérisées par un système π -électronique qui accepte facilement les électrons. Ces accepteurs π jouent un rôle crucial dans les interactions de transfert de charge, car ils améliorent les propriétés électroniques et structurales des complexes résultants.

1 Les complexes de transfert de charge (CTC) :

1.1 Généralités

Un complexe de transfert de charge, souvent appelé complexe donneur-accepteur d'électrons, fait référence à l'interaction entre deux ou plusieurs molécules, où une partie de la charge électronique est transférée entre ces entités. L'attraction électrostatique qui en découle agit comme une force stabilisatrice pour le complexe moléculaire. La molécule qui fournit la charge est désignée comme donneur d'électrons, tandis que l'entité qui reçoit la charge est qualifiée d'accepteur d'électrons.

Un donneur d'électrons peut être défini comme une molécule possédant une densité d'électrons localisée relativement élevée. Les complexes de transfert de charge existent dans deux états : l'état fondamental et l'état excité.

Les deux molécules composant le complexe de transfert de charge subissent les forces physiques normales attendues entre deux molécules proches l'une de l'autre à l'état fondamental. Ces forces comprennent les forces de dispersion de Londres et toutes les interactions électrostatiques, telles que les moments dipolaires [1].

Ces matériaux présentent habituellement des propriétés électroniques, optiques et magnétiques spécifiques, ce qui les rend essentiels pour l'évolution de technologies innovantes comme les cellules solaires organiques, les polymères conducteurs et les commutateurs moléculaires.

Mulliken a consacré sa carrière à l'exploration des complexes de transfert de charge (CTC). Sa théorie porte sur le transfert total ou partiel d'électrons d'un élément du CTC à un autre [1], processus fréquemment détecté par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption spécifique en spectroscopie ultraviolette. De nombreuses recherches et publications ont également contribué à l'avancement de ce domaine entre 1950 et 1970.

1.2 Types de forces et de liaisons dans les CTC :

Les effets du transfert de charge sont similaires à ceux des associations moléculaires. Quand deux molécules, l'une avec un potentiel d'ionisation bas et l'autre avec une forte affinité électronique, se rencontrent directement, leurs nuages électroniques se chevauchent et se déforment. Cette interaction conduit à la création d'un complexe de transfert de charge (CTC) entre la molécule émettrice d'électrons (donneur) et celle qui les reçoit (accepteur) [2]. Cela peut être formulé par l'équation suivante :



Le transfert partiel d'électrons entre deux molécules modifie la longueur et l'angle des liaisons chimiques. De plus, les forces d'attraction supplémentaires rapprochent le donneur et l'accepteur. En conséquence, le mouvement de la charge influence non seulement les distances intramoléculaires, mais aussi les orientations relatives des donneurs et des accepteurs. L'étendue de cet impact stabilisant est influencée par le chevauchement entre les orbitales du donneur et l'accepteur, qui peut varier considérablement en fonction de la paire moléculaire spécifique (D-A). L'énergie d'interaction résultante est une combinaison d'interactions Van der Waals et de liaisons covalentes faibles, et elle augmente à mesure que les orientations moléculaires s'alignent pour améliorer le chevauchement des orbitales. Ces interactions jouent un rôle essentiel dans la détermination de la structure cristalline de divers cristaux moléculaires.

Dans les complexes cristallins, les distances entre les donneurs et les accepteurs sont nettement plus grands que ceux observés dans les liaisons covalentes, mais beaucoup plus petites que celles associées aux forces de van der Waals [2].

Les donneurs (**D**) et accepteurs (**A**) doivent avoir les caractéristiques résumées dans le Tableau 2.1 [3].

Tableau 2. 1: Caractéristiques des donneurs (D) et des accepteurs (A)

Type	Donneur (π -Donneurs)	Accepteur (π -Accepteurs)
Propriétés électroniques	HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) de plus haute énergie	LUMO (orbitale moléculaire la plus basse non occupée) de plus basse énergie
	Molécules riches en électrons	Molécules pauvres en électrons
	Faible potentiel d'ionisation	Forte affinité électronique
	Hétérocycles avec excès de liaisons π	Hétérocycles π -déficients
Réactions typiques	Formation de cations ou de cations radicaux)	Formation d'anions ou d'anions radicaux

1.3 La théorie de Mulliken : théorie donneur-accepteur ou de TC

La théorie de Mulliken [1, 4] aborde le transfert de charge entre les molécules et met en évidence les complexes qui en résultent en tant que complexes de transfert de charge (CTC). Ce terme, couramment utilisé et adaptable, porte une signification distincte lorsqu'il désigne une transition électronique accompagnée du transfert d'une charge d'une molécule à une autre. Si l'état fondamental du complexe est expliqué en utilisant la théorie des orbitales moléculaires, le terme perd sa signification. Néanmoins, il est toujours bénéfique de clarifier le mouvement de charge d'un donneur vers un accepteur

Lors des transitions intermoléculaires, des électrons sont transférés d'une région du complexe à une autre, que ce soit de manière partielle ou totale. La formation de ce composé se manifeste généralement par une bande d'absorption significative, appelée bande de transfert de charge intermoléculaire.

La théorie de Mulliken [5, 6] met l'accent sur le transfert de charge entre des molécules qui n'ont pas de charge nette, ce qui signifie que le donneur et l'accepteur sont électriquement neutres avant le transfert et ayant des couches électroniques complètes « saturées », ce qui signifie qu'il n'y a pas d'électrons non appariés dans leur état fondamental.

Ces conditions assurent que le transfert d'électrons peut être clairement attribué à l'interaction entre des molécules neutres et totalement stables.

Les forces de transfert de charge font référence aux interactions où une molécule dotée d'un excès d'électrons (le donneur) cède une partie de sa densité électronique à une molécule déficitaire en électrons (l'accepteur). Ces forces jouent un rôle crucial dans la formation de complexes stables. Les caractéristiques directionnelles indiquent que les interactions entre le donneur et l'accepteur ne sont pas aléatoires ; elles se produisent dans des orientations spécifiques qui permettent un alignement particulier des molécules, renforçant ainsi la stabilité et l'intensité de l'interaction.

L'analyse de la structure cristalline des complexes, effectuée à l'aide des méthodes telles que la diffraction des rayons X, met en lumière l'agencement spatial de ces molécules. La détection d'un alignement parallèle au sein de plans parallèles confirme l'existence de ces forces directionnelles.

Les distances réduites entre les donneurs et les accepteurs entraînent des interactions intenses résultant de leur proximité, ce qui est de grande importance pour la stabilité des complexes de transfert de charge. [7].

1.3.1 L'interprétation de la théorie de transfert de charge en mécanique quantique

Le transfert de charge s'appuie sur deux états fondamentaux dans la théorie de Mulliken [6] :

- L'état fondamental non lié (Ψ_0) : Ce système ne permet pas un transfert de charge notable entre les donneurs (D) et les accepteurs (A).
- État polaire excité (Ψ_1) : Cet état, D^+A^- , décrit une situation dans laquelle le donneur a transféré partiellement un électron à l'accepteur, engendrant ainsi un système polarisé avec des charges partielles.
- À travers des interactions mécaniques quantiques, ces états se combinent pour créer un nouvel état fondamental stabilisé (Ψ_0'), dont les caractéristiques ont été mathématiquement définies par Mulliken. Cet état stabilisé présente une énergie plus favorable que celle des composants séparés, facilitant ainsi la formation d'un complexe stable.
- Un état fondamental stabilisé, dont la fonction d'onde Ψ_0' est exprimée par l'équation.:

$$\Psi_0' = \Psi_0(DA) + \lambda\Psi_0(D^+A^-) \quad (2.1)$$

- Un état excité de TC dont la fonction d'onde est donnée par l'expression :

$$\Psi_1' = \Psi_1(D^+A^-) + \mu\Psi_0(DA) \quad (2.2)$$

Les coefficients λ et μ sont en général inférieures à 1.

Mulliken affirme que la bande de transition de charge (TC) du complexe est associée à la transition électronique $\Psi_0' \rightarrow \Psi_1'$. Ce calcul peut être étendu pour inclure un troisième terme représentant la structure (D^+A^-), dont la fonction d'onde est désignée par Ψ_2 . Lorsque le donneur D (base faible) et l'accepteur A (acide faible) se trouvent dans leurs états fondamentaux symétriques, la fonction d'onde du complexe moléculaire $\Psi_N(DA)$ peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\Psi_N(DA) = a\Psi_0(DA) + b\Psi_1(D^+A^-) + c\Psi_2(D^+A^-) \quad (2.3)$$

Cette formulation regroupe diverses contributions à la fonction d'onde globale du système complexe :

$\Psi_0(DA)$: La fonction d'onde concerne le cas où le donneur et l'accepteur se trouvent dans leur état fondamental initial, interagissant à travers des forces faibles et non covalentes, comme les interactions dipolaires ou les forces de dispersion de London.

$\Psi_1(D^+A^-)$ et $\Psi_2(D^+A^-)$: Ils illustrent des états polarisés, dans lesquels le donneur et l'accepteur possèdent des charges partielles (le donneur étant D^+ et l'accepteur A^-). Ces expressions caractérisent les interactions de transfert de charge qui participent à la stabilité du complexe.

Les coefficients a, b et c reflètent la contribution de chaque état à la fonction d'onde du complexe moléculaire global, indiquant dans quelle mesure chaque interaction influence la formation du complexe, Il faut noter que $c \ll b$ et que b^2 / a^2 a une valeur très faible.

L'énergie E de l'état fondamental, associée à la fonction d'onde totale du système complexe (conformément au principe de variation de Ritz), se formule comme suit :

$$(W_0 - E)(W_1 - E) = (H_{01} - ES)^2 \quad (2.4)$$

W_0 : Il s'agit de l'énergie associées à la structure DA de l'état fondamental calculée par l'intégrale :

$$W_0 = \int \Psi_0 H \Psi_0 d\tau \quad (2.5)$$

W_1 : Il s'agit de l'énergie associée à la structure polarisée D^+A^- , donnée par :

$$W_1 = \int \Psi_1 H \Psi_1 d\tau \quad (2.6)$$

S : C'est l'intégrale de chevauchement, il représente le degré de chevauchement entre les fonctions d'onde des deux structures, DA et D^+A^- .

Elle est fournie par :

$$S = \int \Psi_1 \Psi_0 d\tau \quad (2.7)$$

Ce chevauchement évalue la similarité entre les deux états en quantifiant le niveau de recouvrement spatial des fonctions d'onde de DA et de D^+A^-

H représente l'Hamiltonien précis associé à un complexe constitué d'un nombre entier de noyaux et d'électrons.

Alors que l'énergie d'interaction H_{01} de DA et D^+A^- est illustrée par [7] :

$$H_{01} = \int \Psi_1 H \Psi_0 d\tau \quad (2.8)$$

Ce terme désigne l'interaction ou le couplage entre l'état fondamental et l'état excité du transfert de charge.

L'équation dérivée du principe variationnel de Ritz illustre la manière dont l'énergie E de l'état fondamental du complexe est influencée par les énergies des configurations individuelles DA et D^+A^- , ainsi que par le chevauchement S et l'énergie d'interaction H_{01} . Cette équation met en évidence que l'énergie E est stabilisée non seulement par le chevauchement entre les deux états, mais également par l'interaction de couplage, ce qui a un impact sur la stabilité du complexe.

1.4 Les caractéristiques des CTC

1.4.1 Relation entre potentiel d'ionisation et affinité électronique

Dans le contexte des complexes de transfert de charge, les fréquences sont généralement liées à l'énergie nécessaire pour les transitions électroniques, lesquelles dépendent des caractéristiques des donneurs et des accepteurs. Le potentiel d'ionisation PI du donneur représente l'énergie requise pour extraire un électron de la molécule donneuse. Pour les complexes partageant le même accepteur, la variation du potentiel d'ionisation parmi les différents donneurs influence la fréquence de transfert de charge. L'affinité électronique E(A) correspond à l'énergie dégagée lors de l'ajout d'un électron à la molécule de l'accepteur. Lors de l'examen des complexes avec un unique donneur, Les différences d'affinité électronique entre les accepteurs influencent également la fréquence du transfert de charge.

La théorie de Mulliken et Person [1,4] établit un lien entre IP (D) et E (A) à travers la relation suivante :

$$\nu_{CT} = \frac{PI_{(D)} - E_{(A)} + (G_0 - G_1) + (B_0^2 + B_1^2)}{PI_{(D)} - E_{(A)} + (G_0 - G_1)} \quad (2.9)$$

G_0 : Energie résultant de l'interaction non-liante entre A et D.

G_1 : L'énergie d'attraction coulombienne entre A^- et D^+ .

Les intégrales B_i , qui possèdent les dimensions d'une énergie, peuvent être détaillés à l'aide d'un calcul de perturbation de second ordre [8].

Les affinités électroniques $E_{(A)}$ des accepteurs peuvent être évaluées à partir des spectres d'absorption des complexes de transfert de charge (CTC), étant donné que la bande maximale de TC est formulée de cette manière :

$$\nu_{CT} = PI_{(D)} - E_{(A)} - \Delta \quad (2.10)$$

Où $E_{(A)}$: Affinité électronique de l'accepteur.

$PI_{(D)}$: Potentiel d'ionisation du donneur.

Δ : La variation de l'énergie de liaison des composés entre les états fondamental et excité qui dépend de la nature des éléments constitutifs de la paire donneur/accepteur.

Les donneurs d'électrons possédant un potentiel d'ionisation bas interagissent généralement avec des accepteurs avec une affinité électronique élevée pour former des CTC stables.

Brigler et Forster ont proposé une formule plus simplifiée pour le calcul du PI [9] :

$$PI = a + b\nu'_0 \quad (2.11)$$

ν'_0 : Énergie de transition des orbitales moléculaires occupées les plus élevées vers les orbitales moléculaires inoccupées les plus basses. (d'HOMO à LUMO)

Pour les CTC formés avec le **TCNE** :

$$PI (ev) = 5.21 + 1.65 \cdot 10^{-4} \nu' (cm^{-1}) \quad (2.12)$$

Pour les CTC formés avec la **DDQ** :

$$PI (ev) = 5.76 + 1.52 \cdot 10^{-4} \nu' (cm^{-1}) \quad (2.13)$$

L'énergie de transition de TC est définie par la formule de la mécanique quantique suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = W_E - W_N \quad (2.14)$$

$$E \equiv W_N \approx W_0 \text{ De telle sorte que : } W_1 - E \approx W_1 - W_0$$

$$\text{D'où : } E \equiv W_N = \frac{W_{01} - (H_{01} - W_0 S)^2}{(W_1 - W_0)} \quad (2.15)$$

Où W_N : Fonction d'onde liée à l'état fondamental du complexe.

$$W_E = \frac{W_1 - (H_{01} - W_1 S)^2}{(W_1 - W_0)} \quad (2.16)$$

$W_E \approx W_I$ W_E : Energie de l'état excité du complexe

1.4.2 Associations donneur-accepteur et retour à l'état non-excité

L'étude des systèmes Donneurs-Accepteurs, de types D·A, D-A-D et A-D-A, suscite un intérêt croissant dans plusieurs domaines des matériaux moléculaires fonctionnels. Il est

indéniable que la compréhension de la stœchiométrie, ainsi que du transfert de charge ou du potentiel de transfert d'électrons entre les diverses entités, représente un élément fondamental [10]. Il se peut qu'un composé, qui apparaît comme transparent dans un certain intervalle spectral lorsqu'il est isolé, devienne absorbant lorsqu'il interagit avec une espèce selon un mécanisme de type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est dû au transfert d'un électron de l'orbitale HOMO du donneur vers l'orbitale LUMO de l'accepteur, lorsque leurs niveaux d'énergie sont suffisamment proches. La localisation de la bande d'absorption associée est influencée par le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur [10.11] ; la valeur correspondante de ϵ est en général très grande comme l'indique la Figure.2.1.

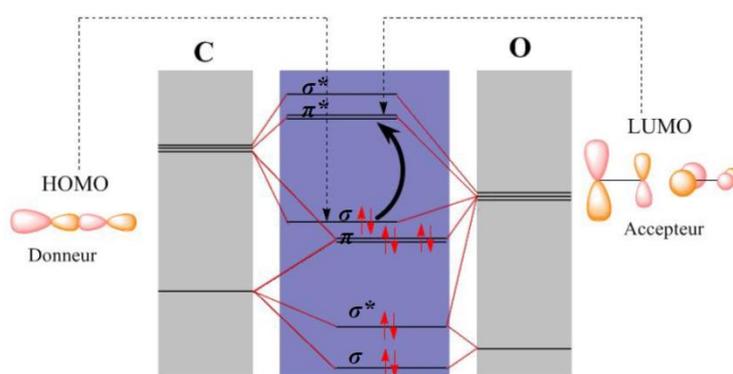


Figure 2. 1: Mécanisme de transfert donneur-accepteur [11].

2 les accepteurs- π

2.1 Les 1.4 benzoquinones

Les quinones sont des molécules qui ont suscité l'intérêt des chimistes et des biologistes depuis longtemps. Ces composés organiques se caractérisent par un noyau benzénique qui est substitué en position 1,2 (ortho) ou en position 1,4 (para) par deux groupements oxo, et souvent par d'autres groupements cycliques ou aliphatiques [12]. Elles possèdent des propriétés oxydantes (Schéma 2.1) et sont capables d'accepter deux électrons, ce qui permet la formation d'un radical semi-quinone, qu'il soit anionique ou neutre, suivi de l'acceptation de deux protons pour donner une hydroquinone [13].

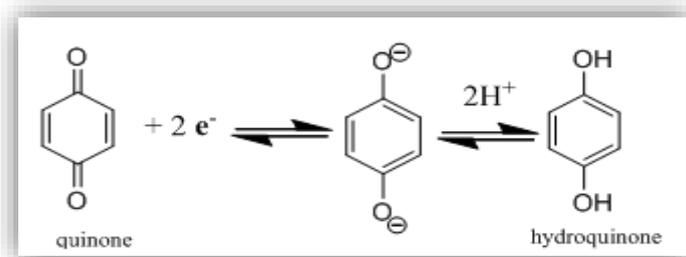


Schéma 2. 1: Mécanisme de transformation Quinone/hydroquinone

L'oxydation des phénols ou des anilines aboutit généralement à des rendements modestes en quinones. Cependant, ces rendements peuvent être augmentés en recourant à des phénols ou à des anilines di-substitués. Les caractéristiques oxydo-réductrices des quinones sont influencées par divers facteurs, notamment le pH, la température et la nature du solvant [12].

2.1.1 Synthèse du 2.5 dichloro 3.6 dicyano p- benzoquinone (DDQ)

Thiele et Gunther ont été les pionniers de la synthèse de la DDQ en 1906 [14] (voir Figure 2.2). La DDQ peut être synthétisée directement par chloration de la 2,3-dicyanohydroquinone en présence d'un catalyseur acide, suivie d'un traitement avec un oxydant tel que le PbO_2 sous reflux. En alternative, du charbon peut également être employé lors de la dernière étape de la synthèse de la DDQ, comme le montre le schéma 2.2.

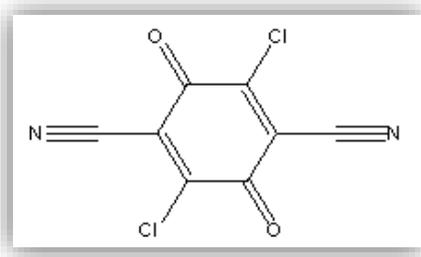


Figure 2. 2: Structure du 2.5 dichloro 3.6 dicyano p- benzoquinone (DDQ).

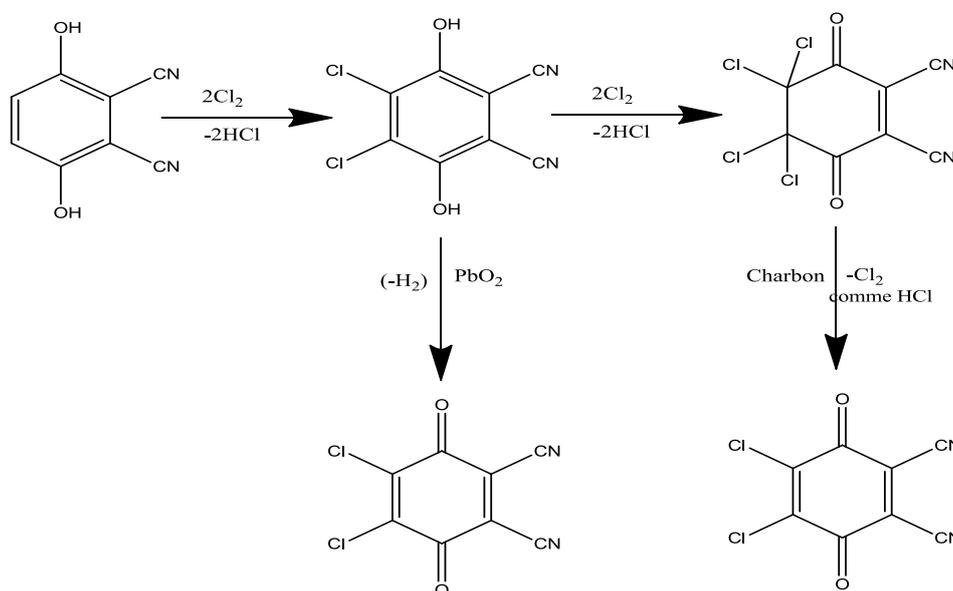


Schéma 2. 2: Synthèse de la DDQ [12].

✓ Propriétés physiques

a) le point de fusion, solubilité et purification

La DDQ est un composé de couleur jaune vif avec un point de fusion (T_f) compris entre 213 et 215 °C. Il doit être conservé dans un environnement sec, car il se dégrade facilement en

présence d'humidité. La décomposition peut être atténuée, notamment grâce à l'ajout d'un acide fort, la DDQ étant particulièrement stable dans des solutions aqueuses d'acides minéraux. Pour sa purification, une cristallisation à partir de chlorure de méthylène peut être effectuée. Solubilité de la DDQ :

- ✓ Excellente solubilité dans le tétrahydrofurane (THF) et l'acétate d'éthyle.
- ✓ Peu soluble dans le CH_2Cl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, et CH_3COOH .
- ✓ Insoluble dans l'eau (mais réagit avec).

Le spectre ultraviolet de la DDQ affiche un pic à 390 nm dans le $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ et un autre à 410 nm dans le C_6H_6 . En ce qui concerne le spectre infrarouge de la DDQ, on observe une faible absorption aux alentours de 2210 cm^{-1} (CN), ainsi que des absorptions marquées aux environs de 1680 cm^{-1} (quinone) et 1555 cm^{-1} (C=C).

La DDQ pure n'affiche aucune absorption au-delà de 3200 nm. En revanche, lorsqu'il est mélangé avec l'hydroquinone, un signal significatif, lié à la formation d'un radical semi-quinone, se manifeste immédiatement à 3300 nm [15].

b) Oxydation, potentiel de réduction

La disponibilité, les rendements exceptionnels, ainsi que la haute chimiosélectivité et régiosélectivité, sans oublier sa durabilité et ses propriétés catalytiques, sont des attributs notables de la DDQ. Ces qualités en font un oxydant stœchiométrique et catalytique de premier plan pour les réactions de synthèse organique [15].

La DDQ a été employé dans de nombreuses réactions organiques pour l'oxydation de divers composés chimiques. En plus de sa fonction d'agent oxydant, il s'est révélé être un réactif polyvalent pour une variété de transformations chimiques organiques. La DDQ a ainsi de nombreuses applications dans l'oxydation de différents composés organiques, notamment les cétones, les alcools, les phénols, les composés aromatiques et les hétérocycles, etc

En outre, en raison de la présence de deux atomes de chlore et de deux groupes nitriles sur l'anneau benzoquinone, il peut également se comporter comme un agent chlorant potentiel. Par conséquent, La DDQ pourrait agir simultanément comme agent de chloration et comme oxydant. Il peut également être utilisé pour éliminer les groupes fonctionnels protecteurs lors de la déprotection de différentes entités chimiques [12].

✓ **Propriétés chimiques**

a) Déshydrogénation

La DDQ joue un rôle essentiel dans le processus de déshydrogénation des hydrocarbures aliphatiques en transformant ceux-ci en composés aromatiques simples. La réaction initiale de la DDQ implique l'établissement d'une double liaison, qui se produit par l'abstraction d'un ion

hydrure et l'élimination d'un proton. Des exemples documentés dans la littérature illustrent la génération de radicaux issus de la quinone. Kagei et al (1978) [16] ont décrit une procédure unique pour préparer la flavone avec un excellent rendement à partir de la flavanone (7-hydroxyflavanone) correspondante en traitant cette dernière avec du DDQ (Schéma 2.3). Par la suite, Shanker et coll. (1983) [17] ont appliqué ces conditions oxydantes à d'autres substrats tels que le 7-méthoxyflavanone pour synthétiser le dérivé de flavone dans des conditions de déshydrogénation.

De nombreuses quinones, englobant la DDQ, la chloranil, la tétrachlorobenzoquinone, la 3.3'.5.5'-tétrachlorodiphénoquinone et la 2.7-dinitrophenanthrenequinone, et la 2-Nitrophenanthrenequinone sont connues par leur effets dans la déshydrogénation de cholestérols dans l'anisole.

La DDQ, en raison de sa forte affinité électronique, établit également des complexes de TC dans la plupart de ses réactions [18.19].

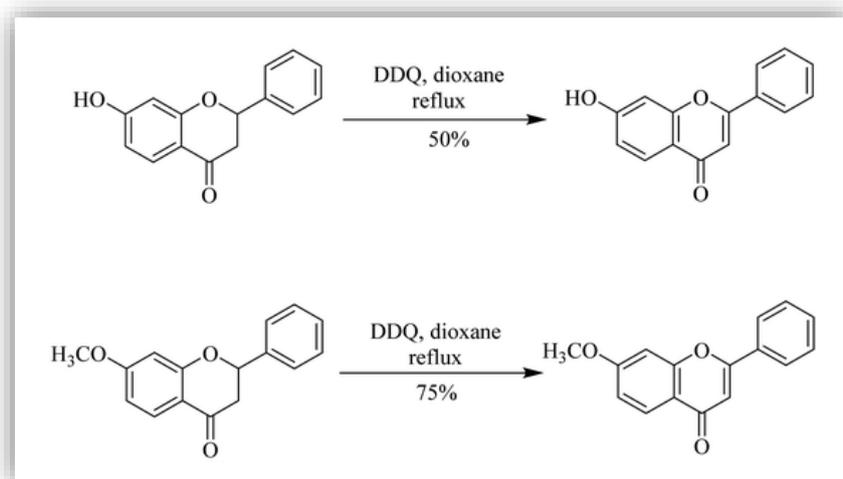


Schéma 2. 3: Déshydrogénation de la 7-hydroxyflavanone et de la 7-méthoxyflavanone [12].

2.2 Le Tétracyanoéthylène (TCNE)

Le tétracyanoéthylène a été découvert en 1957 au sein des Laboratoires de Recherche de Du Pont de Nemours [20] (Figure 2.3). Ce composé organique, incolore, possède la formule C_6N_4 et un point de fusion de $T_f = 198,85\text{ °C}$.

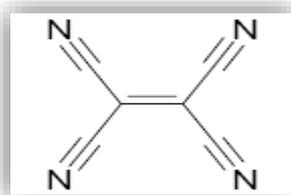


Figure 2. 3: Structure du Tétracyanoéthylène (TCNE).

Les industriels cherchaient à développer un polymère percyané similaire au téflon, avec des caractéristiques attendues supérieures, en raison de l'augmentation de la polarisation de ses liaisons [21]. Cependant, à ce jour, la polymérisation du TCNE, ainsi que sa copolymérisation, n'a jamais pu être réalisée. Néanmoins, grâce aux propriétés remarquables découvertes, les chercheurs de Du Pont ont contribué à l'avancement de la chimie complexe des composés cyanocarbonés [22].

Le TCNE est synthétisé par dibromation du malonitrile, suivie du couplage du dibromomalonitrile en présence de bromure de potassium (Schéma 2.4).

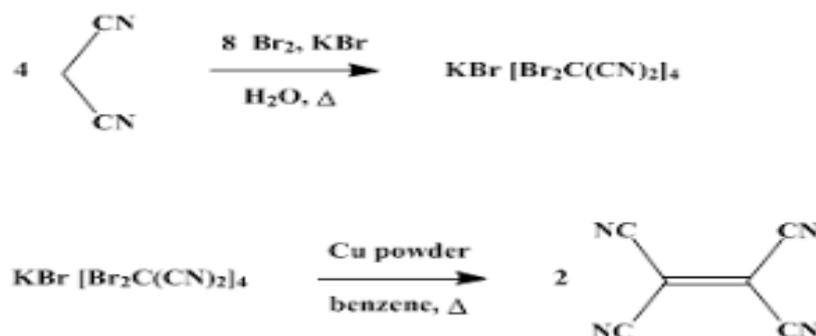


Schéma 2. 4: La Synthèse du tétracyanoéthylène.

La remarquable réactivité du tétracyanoéthylène s'explique principalement par sa capacité à fonctionner comme un diénoophile efficace. Il participe également aisément à des réactions thermiques et non concertées de type [2+2] avec des oléfines fortement électrophiles. Une autre facette de sa réactivité découle de l'importante électrodéficiance apportée par ses quatre substituants cyano. Cette propriété le rend particulièrement réactif envers les nucléophiles, notamment les amines, les alcools, l'eau, les cétones énolisables et les anilines. Les attaques de ces nucléophiles peuvent entraîner l'élimination d'un groupe cyano, illustrant ainsi le rôle efficace de ce dernier en tant que bon groupe partant. De plus, il se révèle être un excellent accepteur dans les réactions de Michael [23].

Enfin, le TCNE est fréquemment utilisé en tant qu'accepteur d'électrons, ce qui est crucial pour l'analyse des complexes de TC avec des composés aromatiques riches en électrons [24]. De plus, il peut agir comme un ligand et se lier à un maximum de quatre métaux, cela permet d'envisager des applications dans des matériaux possédant des caractéristiques magnétiques. Il est également utilisé dans la préparation de divers supraconducteurs organiques [25].

3 Thermodynamique de la complexation

On peut caractériser la réaction de complexation entre une molécule donneuse et un accepteur d'électrons tel que la DDQ et le TCNE, avec une stœchiométrie de (1 :1), de la manière suivante :



En général, la formation des complexes de transfert de charge (TC) résulte d'un transfert de charge du donneur (D) vers l'accepteur (A) [26,27].

L'équilibre thermodynamique d'un tel processus, à une température donnée, est défini par une constante d'équilibre, communément appelée constante de stabilité :

$$K_{TC} = \frac{[D^+, A^-]}{[D].[A]} \quad (2.17)$$

Les valeurs de la constante d'équilibre nous permettent de comparer la stabilité de différents complexes dans des conditions identiques. Voici les méthodes les plus employées pour évaluer la constante de stabilité des complexes de TC [16].

3.1 La Stœchiométrie

La méthode des rapports molaires et la méthode des variations continues sont les techniques les plus fréquemment utilisées pour établir la stœchiométrie des complexes de TC. La première technique relie l'absorbance maximale aux rapports des concentrations du donneur et de l'accepteur ($[D]/[A]$), tandis que la seconde établit un lien entre l'absorbance maximale et les fractions molaires des accepteurs et des donneurs [28].

3.2 Les constantes de formation

Les propriétés des complexes de TC sont déterminées par la constante de formation du complexe (K_{TC}), notamment en ce qui concerne leur solubilité et leur stabilité. Plusieurs méthodes sont fréquemment employées pour déterminer ces constantes :

- ✓ Méthode de Benesi-Hildebrand.
- ✓ Méthode de Scott.
- ✓ Méthode de Foster.

4 Techniques de détection des complexes moléculaires

Plusieurs approches ont été utilisées pour analyser la structure des complexes moléculaires en évaluant certaines propriétés physiques. Ces propriétés moléculaires peuvent offrir des informations sur la composition et la stabilité des complexes.

4.1 Détection de complexe de TC en solution

4.1.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible constitue une méthode d'analyse fréquemment utilisée pour les substances minérales et organiques, car elle se concentre essentiellement sur les électrons de valence. Les complexes moléculaires produisent un spectre d'absorption large et intense dans

les régions visible et ultraviolette, ces spectres résultant de transitions électroniques qui mènent à la formation du complexe de TC [30.32].

Souvent, la formation d'un complexe induit des changements dans le spectre d'absorption de la molécule non liée. Ces changements se traduisent par un décalage et/ou un élargissement des bandes, qui varient également en fonction du solvant employé (un effet de solvant ou solvatochromie).

4.1.2 Fluorescence

La spectroscopie de fluorescence s'appuie sur le principe opposé à celui de la spectrophotométrie d'absorption. Dans ce mécanisme, les molécules sont soumises à une excitation qui les amène à émettre de la lumière, dont les énergies sont spécifiques à leur structure. L'intensité de cette lumière émise est directement liée à la concentration de l'échantillon. Cette technique permet d'obtenir des résultats quantitatifs d'une précision remarquable pour un complexe moléculaire donné.

4.2 Détection de complexes de TC à l'état solide

Lorsque le complexe de transfert de charge formé à l'état solide, il est soumis aux méthodes suivantes.

4.2.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

L'infrarouge constitue une méthode d'analyse qui peut également servir à examiner et à caractériser divers types de complexes moléculaires. Selon les travaux publiés, pour le complexe de TC, les bandes d'absorption IR d'un ou des deux composants peuvent subir des modifications. Ainsi, les spectres IR offrent des informations précieuses sur la symétrie moléculaire et la présence de groupes fonctionnels chimiques.

4.2.2 RMN

La RMN en phase liquide constitue une méthode essentielle pour l'étude des structures de diverses molécules. En effet, les avancées dans ce domaine se concentrent sur les applications de la résonance de spin électronique, permettant d'examiner les systèmes AD où chaque élément du mélange est entièrement miscible et génère des signaux de résonance uniques. Cette technique permet d'évaluer quantitativement le transfert d'un électron d'un donneur vers un accepteur. Par ailleurs, la RMN du proton est utilisée pour établir la géométrie précise du complexe de TC.

Elle présente des informations sur la symétrie moléculaire et la présence de fonctions chimiques, tandis que la localisation des pics et leur intensité relative permettent d'examiner la structure moléculaire de ces complexes de TC [47-49].

4.2.3 Autres méthodes

En plus de la diffraction des rayons X, plusieurs autres méthodes sont utilisées pour identifier le CTC à l'état solide, notamment la technique thermique, la chromatographie sur couche mince, la microscopie électronique à balayage, ainsi que les tests de mobilité et de dissolution, sans oublier la polarimétrie optique [50.51].

5 Applications des complexes moléculaires (CTC)

Les applications et les utilisations des complexes moléculaires s'étendent sur un vaste domaine, englobant des secteurs tels que la médecine et les diverses branches de la chimie.

5.1 Applications en semi conductivité

Dans le secteur de la semiconductivité, l'élaboration de complexes moléculaires est couramment employée. Par exemple, la résistivité de ces complexes est inférieure à celle de leurs composants organiques. Certaines protéines génèrent des substances semi-conductrices en établissant des complexes moléculaires. Par exemple, la complexation des protéines avec le p-chloranil peut grandement améliorer leurs conductivités.

Toutefois, les caractéristiques semiconductrices ne conviennent généralement pas à tous les complexes moléculaires. Par conséquent, il semble que la catégorie majeure des complexes des amines associés aux hydrocarbures aromatiques ne présente pas de caractéristiques semiconductrices [52]. Une étude plus approfondie des CTC et de leur fonction en tant que semi-conducteurs a récemment fait son apparition [53].

5.2 Applications en synthèse

Un autre domaine d'application majeur est la synthèse des composés organiques, comme par exemple les complexes moléculaires des hydrides de métaux alcalins. La nitration des composés aromatiques entraînent également la création de complexes moléculaires.

L'analyse du mécanisme des réactions chimiques a aussi touché les composés inorganiques. Par exemple, la réduction du bromate par des chlorures implique la création transitoire d'un complexe moléculaire plutôt que celle d'un radical [54].

5.3 Applications analytiques

En chimie analytique, le principe des complexes moléculaires est également utilisé ; ainsi, leur formation a été établie grâce à la détection de substances par des tests de taches (spot test). Par exemple, les sulfures d'alkyl-benzyle peuvent être identifiés par la formation de complexes moléculaires avec du chlorure de mercure, que ce dernier soit en solution aqueuse ou éthanolique. Les complexes moléculaires agissent également en tant que catalyseurs pour l'identification des groupes hydroxyles des alcools et des acides carboxyliques aliphatiques. La

création de complexes avec les picrates facilite la détection de certains composés organiques, permettant ainsi une évaluation spectrophotométrique de leurs masses molaires. [55,56].

5.4 En biologie

En biologie, on a aussi utilisé la formation de complexes moléculaires. Il est également constaté que les bases des acides nucléiques établissent des complexes moléculaires avec la chloranil. On peut préparer ces complexes (1-1) en dissolvant les bases adénine, cytosine, thymine ou guanine dans le diméthylsulfoxyde en présence de la chloranil. Ce processus a été développé à partir de l'hypothèse de Szent-Györgyi [57].

Quelques hormones ont été analysées pour leurs caractéristiques de donneur et d'accepteur d'électrons, et leur capacité à s'impliquer dans le phénomène de TC a été déterminée par spectrophotométrie et polarographie dans des solvants organiques. Les bons donneurs d'électrons sont la tryptamine, la prolactine, l'œstrone et plusieurs autres œstrogènes synthétiques, tandis que la majorité des stéroïdes agissent comme accepteurs.

Selon Allison [58], la création de complexes via le pont d'hydrogène ou le transfert de charge doit jouer un rôle significatif dans les actions hormonales.

Pour la première fois, Pullman et al [59] ont proposé une corrélation entre la capacité des molécules aromatiques à donner ou accepter des électrons (définie par les potentiels d'ionisation ou de réduction) et leur potentiel cancérigène ; ce concept fut suivi par d'autres auteurs [60].

Il n'existe aucune preuve expérimentale indiquant que les tests de formation de complexes par TC pourraient servir à examiner le potentiel cancérigène [61].

Bibliographie

- [1] R.S. Mulliken, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 57 (1956) 845.
- [2] Alain Gerschel, Liaisons intermoléculaires, Editions EDP Sciences, (1995).
- [3] Abdelmalek Omar, Thèse de doctorat ; Université de Batna. Algérie. (2007).
- [4] R. S. Mulliken. J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, 811.
- [5] R. S. Mulliken, Recl. Trav. Chem. Pays-Bas. 57, 1956, 845.
- [6] R. Foster, Charge Transfer Complexes, Academic Press, London, 1969.
- [7] Abdaoui, Mohamed, Thèse de Magister, Université d'Annaba (1992).
- [8] Jean-Paul Canselier, Serge Domenech, Stefan Stankovsky et Sabine Gautier Can .J.Chem Vol 60,862 (1982).
- [9] W,E,Wentworth,G,W.Drake ,Molecular charge transfer complexes ,universitie de Houston, Texas. 41, 7, July (1964).
- [10] Elin Carlegrim, Anna Kancierzewska, Chemical Physics Letters, 452, 1-3, 4,173-177(2008).
- [11] Mohamed E. El-Zaria. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 69, 1, 216-221, (2008).
- [12] Meshari A. Alsharif,a Qandeel Alam Raja,b Nida Abdul Majeed,b Rabab. S. Jassas,c Abdulrahman A. Alsimaree,d Amina Sadiq,e Nafeesa Naeem, b Ehsan Ullah Mughal, *b Reem I. Alsantali,f Ziad Moussa g and Saleh A. Ahmed. DDQ as a versatile and easily recyclable oxidant: a systematic review.RSC Adv., 11, 29826-29858,(2021) . DOI <https://doi.org/10.1039/D1RA04575J>.
- [13] Dahn, H.; J. D. Aubort, Helv. Chem. Acta. 51, 6, (1968).
- [14] Thiele and F. Günther, Ueber Abkömmlinge des Dicyanhydrochinons. Justus Liebigs Ann. Chem., 1906, 349, 45 -66. <https://doi.org/10.1002/jlac.19063490103>
- [15] MESSIA Hanane. Mise en évidence des complexes de transfert de charge d'une serie de n-sulfamoyloxazolidinone par deux accepteurs.Memoir de magister .université 08Mai 1945 .Guelma.algeria. (2008).
- [16] S. Matsuura, M. Iinuma, K. Ishikawa and K. Kagei, Synthetic Studies of the Flavone Derivatives. V. The Use of DDQ in the Dehydrogenation of Flavanones. (I). Chem. Pharm. Bull., 1978, 26 , 305 —306. <https://doi.org/10.1248/cpb.26.305>.

- [16] S. Matsuura , M. Iinuma , K. Ishikawa and K. Kagei , Synthetic Studies of the Flavone Derivatives. V. The Use of DDQ in the Dehydrogenation of Flavanones. (I). *Chem. Pharm. Bull.*, 1978, 26 , 305 —306. <https://doi.org/10.1248/cpb.26.305>.
- [17] C. G. Shanker , B. V. Mallaiah and G. Srimannarayana , Dehydrogenation of Chromanones and Flavanones by 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ): A Facile Method for the Synthesis of Chromones and Flavones .*Synthesis*, 1983, 985 , 310 —311. DOI: 10.1055/s-1983-30317.
- [18] M.S.Subhani, N.K.Bhatti, M.Mohammad, A, Y, Khan.*Turk J.chem* .24(2000).223-230.
- [19]Amina S. Aljaber and El-Metwally Nour . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2007) .
- [20] R.E.Merrifield and W.D.Philips, *Cyanocarbon chemistry* .vol 80.June 5, (1958).
- [21]a)Carboni, R. A. "Tetracyanoethylene" *Organic Syntheses*, 4, p.877 (1963). B) Linn, W. J. "Tetracyanoethylene Oxide" *Organic Syntheses*, 5, p.1007 (1973).b) J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* (1980), 19, 779.
- [22] T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, E. G.McGeer, B. C. McKusick, W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.*(1957),79, 2340.
- [23] R.S.Mulliken, *J.Am.Chem.Soc.*74 ,(1952).811.
- [24] W. J. Linn, O. W. Webster, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* (1963), 85, 2032.
- [25] Philippe Reutenauer; Thèse de doctorat; Université de Louis Pasteur de Strasbourg, (2006).
- [26] R.E.Merrifield and W.D.Philips, *Cyanocarbon chemistry* .vol 80.June 5, (1958).
- [27] Hulya Dumus, Mustafa Arslan, *Spectrochimica Acta Part A* 65 (2006).1120-1124.
- [28]a)Siham.Y.Aqaradawi, E.M.Nour, *Spectrochim.Acta Part A. Mol. Biomol. spectrosc.* (2007).
b) S.V. Rosokha et al./*Chemical Physics* 324 (2006) 117–128.
- [29] Benesi HA ,Hildebrand JH J, *Amer Chem Soc* (1949) 71, 2703.

- [30] Aboul-Ftouhe, Mourad. Ahmed M, Nour-El-Din. *Spectrochimica Acta* .39A.No.3, pp.289-292. (1983).
- [31] Scott RL *Recl Trav Chim Pays –Bas* (1956) 75,787 .
- [32] BADI SONIA.; Thèse de Magister en chimie Biomoléculaire, Université de 08 Mai 1945) .Guelma.Algérie. (2004).
- [33] M. Hasani, S. Akbari / *Spectrochimica Acta Part A* 67 (2007) 139–144.
- [34] H.M.A.Salman; M.R.Mahmoud. *Inorganic Chemistry Communications* 7. (2004).1209-1212.
- [35] Z.-Y. Li et al. / *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 778 (2006) 69–76.
- [36] Jayanta Ray, Nabamita Panja, *Journal of Molecular Structure* (2007).
- [37] T.S. Singh, S. Mitra / *Journal of Science Chemical Physics* 342 (2007) 309–317.
- [38] T. Sanjoy Singh and Sivaprasad Mitra*, *Journal of Luminescence* 793 022(2007).
- [39] R.-X. He, X.-Y. Li / *Chemical Physics* 332 (2007) 325–335.
- [40] L.-H. Liu et al. / *Tetrahedron* 62 (2006) 10441–10449.
- [41] M. Kollmannsberger et al. / *Chemical Physics Letters* 329 (2000) 363±369.
- [42] S. iqli et al. 1 *Journal of Luminescence* 75 (1997) 353-359.
- [43] S. Bhattacharya et al. / *Journal of Molecular Structure* 784 (2006) 124–137.
- [44] a) Research Note. *Spectrochimica Acta*, Vol .23A, pp.2213 -2216. (1967). b) Usama M.Rabie et al, *Spectrochimica Acta.. Part A. Mol. Biomol.spectrosc* (2007).
- [45] R.C. Rocha et al. / *Inorganica Chimica Acta* 285 (1999) 197±202 199.
- [46] T.D. Harris et al. / *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 4651–4654.
- [47] A. Pawlukojeć et al. / *Chemical Physics* 327 (2006) 311–318.
- [48] W. Sawka-Dobrowolska et al. / *Chemical Physics* 327 (2006) 237–246.
- [49] M. Fuentealba et al. / *Journal of Organometallic Chemistry* 692 (2007) 1099–1109.

- [50] M.S. Refat et al. / *Spectrochimica Acta Part A* 67 (2007) 58–65.
- [51] R. Katoh et al. / *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004) 1195–1213.
- [52] Christine Goze ; Thèse de doctorat; Université de Louis Pasteur de Strasbourg (2005).
- [53] Aboul-Fetouh E, Mourad, Alaa El –Din A, Hassan, *The chemical Society of Japan Bull, Chem, Soc. Jpm*, 62, 1379-1381 (1989).
- [54] Siham Y.Alqaradawi, E.M.Nour, *Spectrochim, Acta Part A: Mol, Biomol, Spectrosc* (2007).
- [55] A. Dozal et al. : *International Journal of Antimicrobial Agents* 14 (2000) 261–265.
- [56] J.Rose, *les complexes moléculaires* ; Dunod, paris (1971).
- [57] A. Szent-Györgyi, *Introduction to Submolecular Biology*, Acad.Press, New York, 1960.
- [58] A.C.Allison et T.Nash, *Nature(Londres)*, 1963, 197,758.
- [59] A.Pullmann et B.Pullman, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955.
- [60] S.E.Epstein et Coll, *Nature(Londres)*, 1964, 204,750 ; N.R.Buu-Hoi et P.Jacquignon, *Experientia*, 1957, 13,375.
- [61] E.Labos, *Nature(Londres)*, 1966, 209,201.

*CHAPITRE III: MATERIELS
ET METHODES*

1. Analyse instrumentale

1.1. Spectres électroniques UV-Visible

Les spectres d'absorption électronique des solutions des donneurs, des accepteurs et de leurs complexes de TC préparées dans les deux solvants (méthanol et éthanol) ont été enregistrés en utilisant le logiciel "UV Probe PC " dans l'intervalle 1100 -190 nm à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Perkin-Elmer Lambda 25 UV/Vis équipé d'une cellule de quartz de 1 cm de longueur de trajet optique.

1.2. Spectres infrarouges

Un spectromètre JASCO FT-IR modèle 410 avec un nombre de balayage égal à 30 et une résolution de 2 cm^{-1} a été utilisé pour enregistrer Les spectres infrarouges des donneurs et des accepteur purs et de leurs complexes de TC dans la gamme de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

1.3. Spectres RMN

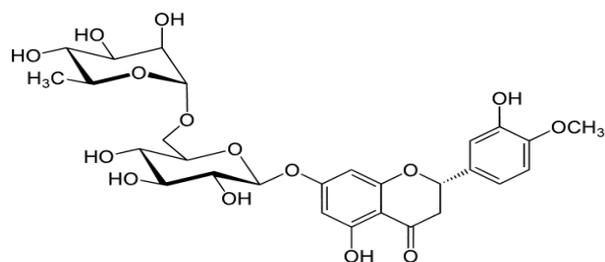
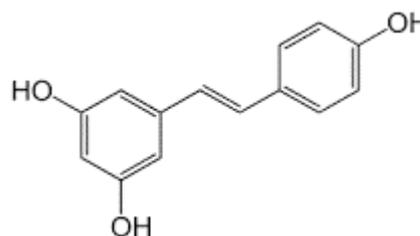
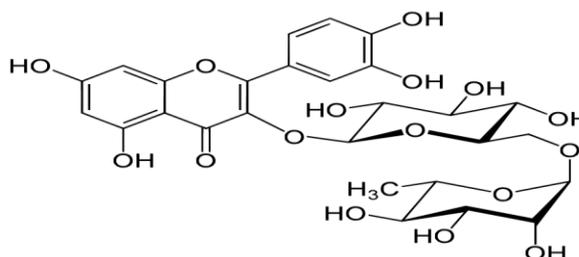
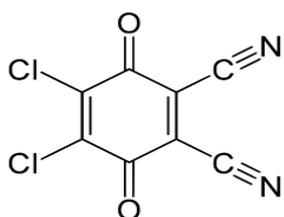
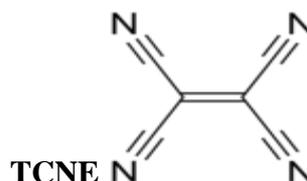
Les spectres RMN du proton des donneurs (hesperidine, rutine et resvératrol) et de leurs complexes de transfert de charge ont été enregistrés sur un appareil (Bruker) 400 MHz au centre des recherches scientifiques CRAPC (Alger, Bousmail) dans le DMSO-D₆ à température ambiante.

2. Préparation des complexes

2.1. Réactifs chimiques

Le méthanol analytique d'une pureté de 99,7 %, l'éthanol absolu de 99,8 %, les deux accepteurs (DDQ et TCNE) et les donneurs (hesperidine, rutine et resveratrol) d'une pureté supérieure à 98 % ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich (Chemie-Allemagne).

Les structures de ces composés sont présentées dans la Figure 3.1.

**Hespéridine****Trans resvératrol****Rutine****DDQ****TCNE****Figure 3. 1: Structures chimiques des accepteurs et des donneurs étudiés**

2.2. Préparation des solutions

Les solutions mères des donneurs à 10^{-3} mol/l ont été préparées en dissolvant 6.1 mg d'hespéridine, 6.1 mg de rutine et 2.28 mg de resvératrol dans une fiole jaugée de 10 ml pour chaque donneur en utilisant le solvant approprié (méthanol ou éthanol). Ensuite ces solutions ont été diluées pour obtenir différentes concentrations (mol/l) : $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $8 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1,2 \times 10^{-4}$ et $1,4 \times 10^{-4}$.

De même, les solutions des accepteurs (DDQ et TCNE) ont été préparées en dissolvant 2.27 mg et 1.27 mg respectivement dans 10 ml de solvant (le même solvant utilisé pour le donneur). Puis ces solutions ont été diluées à 10^{-5} mol/l.

2.3. Détermination de la stœchiométrie des complexes de transfert de charge

La méthode des rapports molaires a été utilisée pour déterminer la stœchiométrie de tous les complexes de transfert de charge étudiés dans ce travail à l'exception du complexe formé entre le resvératrol et la DDQ où nous avons utilisé la méthode des variations continues.

2.3.1. La méthode des rapports molaires

On prépare deux solutions, l'une du donneur et l'autre de l'accepteur de même concentration (10^{-5} Mol/l) et dans le même solvant (méthanol ou éthanol). Ensuite, on trace la courbe de variation de l'absorbance (ABS) en fonction du rapport molaire $[D]/[A]$ et on obtient deux droites de pentes différentes, le point d'intersection correspond au rapport molaire donneur-accepteur. $[D]$ et $[A]$ sont les concentrations des donneurs et des accepteurs, respectivement.

Les valeurs des rapports molaires et des absorbances pour chaque complexe de TC formé sont données dans la partie résultats et discussions.

2.3.2. Méthode des variations continues

Dans cette méthode, une série de solutions du donneur et de l'accepteur a été préparée tel que le nombre total de moles du donneur et d'accepteur (n_A+n_D) reste constant, alors que n_A et n_D sont variables. Le graphique de l'absorbance en fonction de la fraction molaire du donneur/accepteur a été tracé en obtenant deux droites. Le point d'intersection représente la composition stœchiométrique du complexe donneur-accepteur.

2.4. Détermination de la constante de formation (K_{CT}) et le coefficient d'extinction molaire (ϵ_{CT}) des complexes de transfert de charge

La stabilité des complexes de TC est directement liée à la constante de formation de ces complexes, plus cette constante est élevée plus ces complexes sont plus stables.

La méthode utilisée pour déterminer la constante de formation et le coefficient d'extinction molaire des complexes de TC est celle de Benesi-Hildbrand [1], sous la condition:

$[D] \gg [A]$ avec une concentration croissante du donneur (de $2 \cdot 10^{-5}$ à $1.4 \cdot 10^{-4}$ mol/l) et celle de l'accepteur est maintenue constante, $[A] = 10^{-5}$ mol/l.

L'équation dérivée pour cette méthode peut être écrite sous la forme:

$$\frac{[A]}{ABS} = \frac{1}{k \cdot \epsilon} \cdot \frac{1}{[D]} + \frac{1}{\epsilon} \quad (3.1)$$

Avec ABS est l'absorbance à la longueur d'onde maximale de la bande de transfert de charge, $[A]$ et $[D]$ sont les concentrations de l'accepteur et du donneur respectivement, K est la constante de formation et ϵ est le coefficient d'extinction molaire du complexe de transfert de charge.

Le coefficient d'extinction molaire(ϵ) du complexe de TC est calculé à partir de l'intercepte ($1/\epsilon$) et K est calculé à partir de la pente de la ligne résultante ($1/K \cdot \epsilon$).

2.4.1 Effet de la température

L'effet du changement de température sur les constantes de formation des trois complexes a également été étudié à trois températures différentes : 15 °C, 20 °C et 25 °C.

2.4.2 Effet des solvants

Les réactions de transfert de charge entre les trois donneurs resvératrol et les accepteurs π (DDQ et TCNE) ont été étudiées dans deux solvants différents : le méthanol et l'éthanol. Les valeurs des constantes de formation (K_{CT}) des complexes ont été déterminées en tenant en compte l'effet de ces deux solvants.

2.4.3 Effet du temps

Une étude a été réalisée pour évaluer la constance et la stabilité du complexe créé lorsque le resvératrol interagit avec la DDQ et le TCNE, sous des conditions spécifiques : température fixée à 25 °C et concentrations des deux donneur et accepteur à 1×10^{-5} mol/l. L'analyse a été réalisée à la longueur d'onde maximale de 305 nm sur une durée allant de 0,5 à 75 min.

2.5 Préparation des complexes de TC à l'état solide

Pour préparer les complexes de transfert de charge à l'état solide, des solutions équimolaires saturées ($8 \cdot 10^{-3}$ mol/l) du donneur et de l'accepteur ont été préparées séparément à température ambiante dans le méthanol. Les deux solutions ont été mélangées et le mélange résultant a été agité pendant environ 72 heures à température ambiante pour obtenir un précipité qui a été séparé par filtration et lavé plusieurs fois avec une quantité minimale de méthanol pour éliminer les impuretés, et finalement séché. Le complexe formé a été caractérisé par les méthodes spectrophotométriques FT-IR et RMN.

Remarque

Les méthodes de détermination de l'énergie de transition (E_{TC}) des CTC, le potentiel d'ionisation des donneurs (PI), l'énergie de résonance (RN) des CTC, la force d'oscillateur (f), le moment dipolaire de transition (μ) des CTC ainsi que les paramètres thermodynamique (ΔG°), (ΔH°) et (ΔS°) des CTC sont représentées dans le chapitre IV.

Références bibliographiques

- [1] Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. (1949). "A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons". *Journal of the American Chemical Society*. 71 (8). American Chemical Society (ACS): 2703–2707. doi:10.1021/ja01176a030. ISSN 0002-7863
- [2] G. Aloisi, S. Pignatoro, Molecular complexes of substituted thiophens with σ and π acceptors, charge transfer spectra and ionisation potentials of the donors, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 69 (1973) 534–539, <https://doi.org/10.1039/F19736900534>.
- [3] G. Briegleb, Electron affinity of organic molecules, *Angew. Chem.* 3 (1964) 617–632, <https://doi.org/10.1002/anie.196406171>.
- [4] A. Mostafa, H.S. Bazzi, Synthesis and spectroscopic studies on charge-transfer molecular complexes formed in the reaction of imidazole and 1- benzylimidazole with σ and π -acceptors, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (2011) 1613–1620, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.05.021>.
- [5] G. Briegleb, J. Czekalla, Intensity of electron transition bands in electron donatoracceptor complexes, *Z. Phys. Chem.* 24 (1960) 37–54, https://doi.org/10.1524/zpch.1960.24.1_2.037.
- [6] S.Y. Alqaradawi, H.S. Bazzi, A. Mostafa, E.M. Nour, Novel charge transfer complexes of the donor 1, 4, 7,10, 13, 16-hexamethyl-1,4, 7, 10, 13,16-hexaazacyclooctadecane and the acceptors iodine, TCNE, and TCNQ, *J. Mol. Struct.* 998 (2011) 126–135, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.05.021>.
- [7] Y. Inoue, T. Hakushi, Y. Liu, L.H. Tong, B.J. Shen, D.S. Jin, Thermodynamics of molecular recognition by cyclodextrins. 1. Calorimetric titration of inclusion complexation of naphthalenesulfonates with .alpha.-, .beta.-, and .gamma.-

cyclodextrins: enthalpy-entropy compensation, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 475–481, <https://doi.org/10.1021/ja00055a017>.

*CHAPITRE IV RESULTATS
ET DISSCUSIONS*

1 ETUDE DES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE EN SOLUTION

1.1 Spectres électroniques UV-Visible

1.1.1 Réaction de l'héspéridine avec les deux accepteurs (DDQ et TCNE)

L'addition d'une concentration croissante de l'héspéridine de 2×10^{-5} à $1,4 \times 10^{-4}$ mol/l à une solution de DDQ à une concentration constante (10^{-5} mol/l) a provoqué une augmentation de l'absorption à deux longueurs d'onde 284 nm et 327 nm, de plus, l'apparition d'un point isobestique à 400 nm indique la formation d'un complexe de transfert de charge entre l'héspéridine et la DDQ.

Le spectre électronique de la DDQ contenant diverses concentrations d'héspéridine dans le méthanol est illustré par la Figure 4.1.

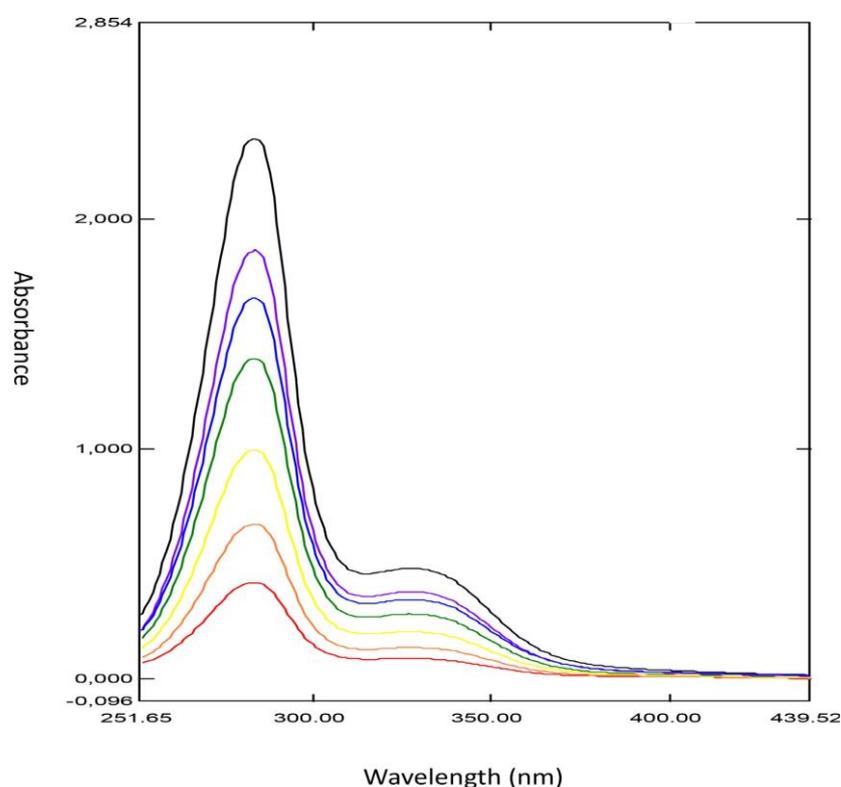


Figure 4. 1: Spectre électronique de la DDQ contenant diverses concentrations de l'héspéridine.

Une autre observation indiquant la formation d'un complexe de transfert de charge entre l'héspéridine et la DDQ est la diminution de l'absorbance des bandes d'absorption du complexe formé (effet hypochrome) en comparaison avec celle des bandes du donneur pur (Figure 4.2).

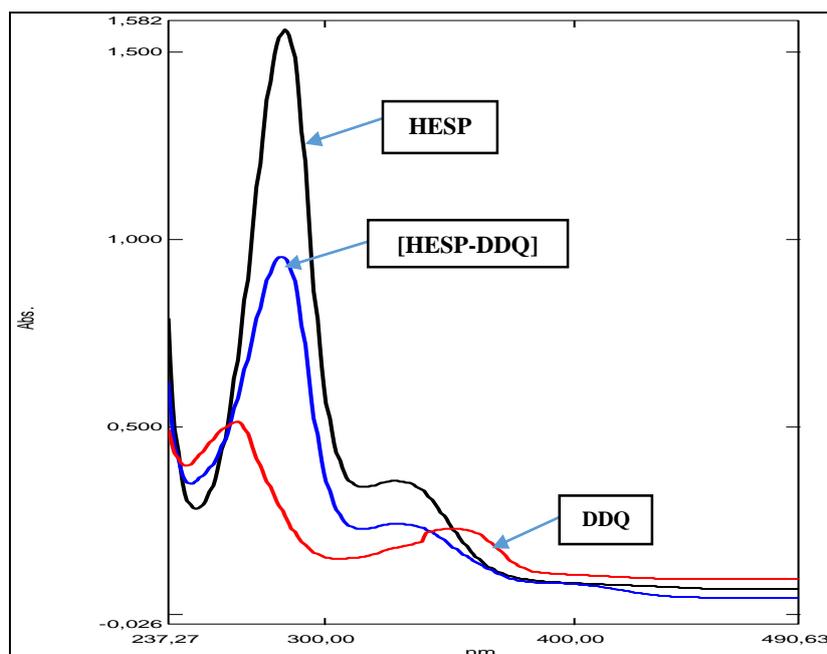


Figure 4. 2: Spectres électroniques de la DDQ, l'hespéridine et leur complexe de TC dans l'éthanol.

Le spectre électronique du TCNE contenant diverses concentrations d'hespéridine dans le méthanol est illustré par la Figure 4.3. Ce spectre a montré une bande d'absorption réelle à 252 nm, qui n'appartient ni à celle du donneur ni à celle de l'accepteur. De plus, l'absorption à cette longueur d'onde (252 nm) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'hespéridine. Un point isobestique résultant de l'interaction de TC entre l'hespéridine et le TCNE apparaît clairement à 270 nm.

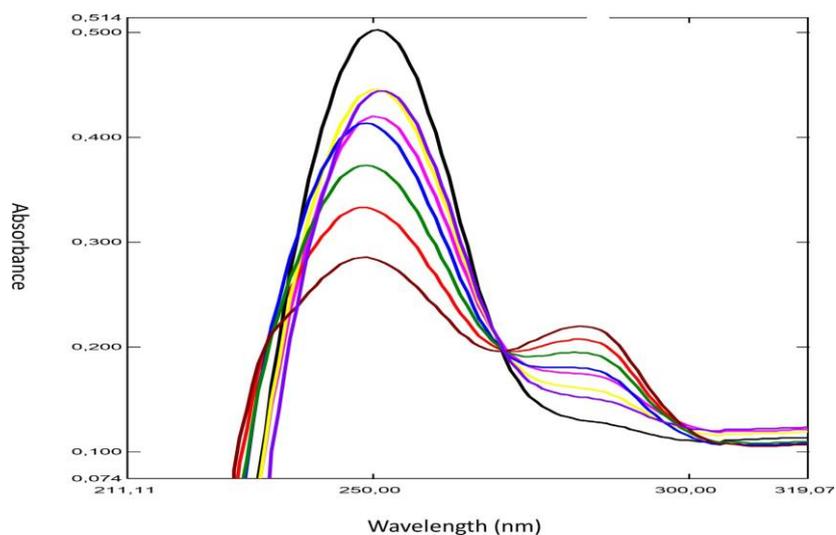


Figure 4. 3: Spectre électronique du TCNE contenant diverses concentrations d'hespéridine.

Par ailleurs, le spectre électronique du complexe de transfert de charge [HESP-TCNE] représente l'ensemble des bandes d'absorption du donneur et de l'accepteur avec un effet

hypochrome observé lors de la comparaison de ce spectre avec celui de l'héspéridine et aussi celui du TCNE (Figure 4.4). Ces observations rassemblées soutiennent la création d'un complexe de transfert de charge entre l'héspéridine et le TCNE.

Les longueurs d'onde (λ_{\max}) et l'absorbance (ABS) des bandes d'absorption de l'héspéridine, du TCNE et de leur complexe de transfert de charge sont présentées dans le tableau 4.1.

Tableau 4. 1: λ_{\max} et ABS des bandes d'absorption de l'héspéridine, TCNE et leur CTC.

	λ_1 (nm)	ABS ₁	λ_2 (nm)	ABS ₂	λ_3 (nm)	ABS ₃
[HESP-TCNE] (10^{-5} M, 4ml)	329	0.021	284	0.095	250	0.074
HESP (10^{-5} M, 2ml)	328	0.032	284	0.115	—	—
TCNE (10^{-5} M, 2ml)	—	—	—	—	247	0.140

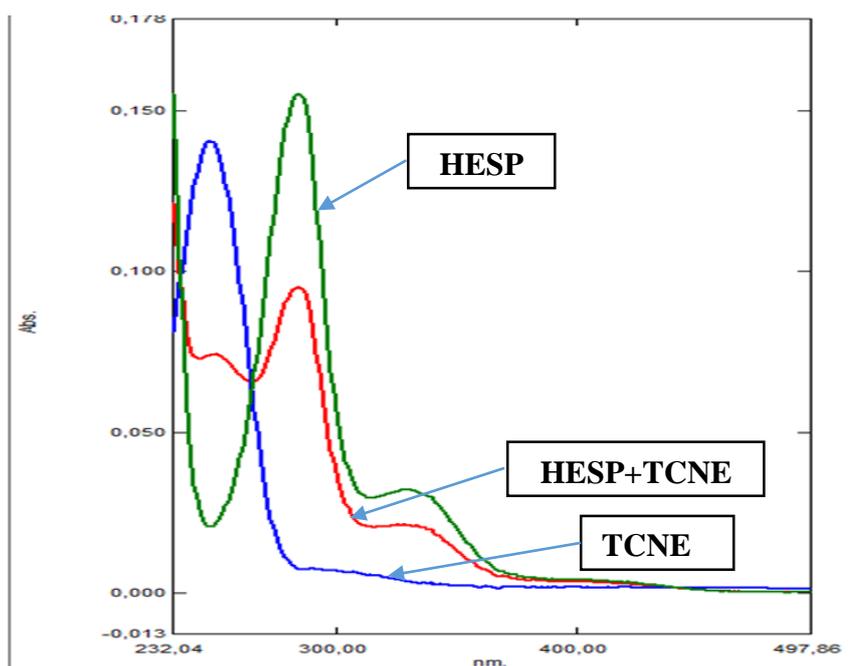


Figure 4. 4: Spectres électroniques du TCNE, de l'HESPÉRIDINE et de leur complexe de transfert de charge dans l'éthanol.

1.1.2 Réaction de la rutine avec les deux accepteurs (DDQ et TCNE)

L'ajout de concentrations croissantes de rutine de 2×10^{-5} à $1,4 \times 10^{-4}$ mol/l à une solution de DDQ à 10^{-5} mol/l, a provoqué un déplacement hypsochrome de la bande du donneur apparaissant initialement à 266 nm, à 259 nm. Aussi, nous remarquons que l'intensité des deux bandes d'absorption augmente avec l'augmentation de la concentration de la rutine.

La Figure 4.5 montre clairement un point isobestique à 404 nm, résultat d'une interaction de transfert de charge entre la rutine comme donneur et la DDQ comme accepteur. Ces observations indiquent la formation d'un complexe de transfert de charge entre la rutine et la DDQ.

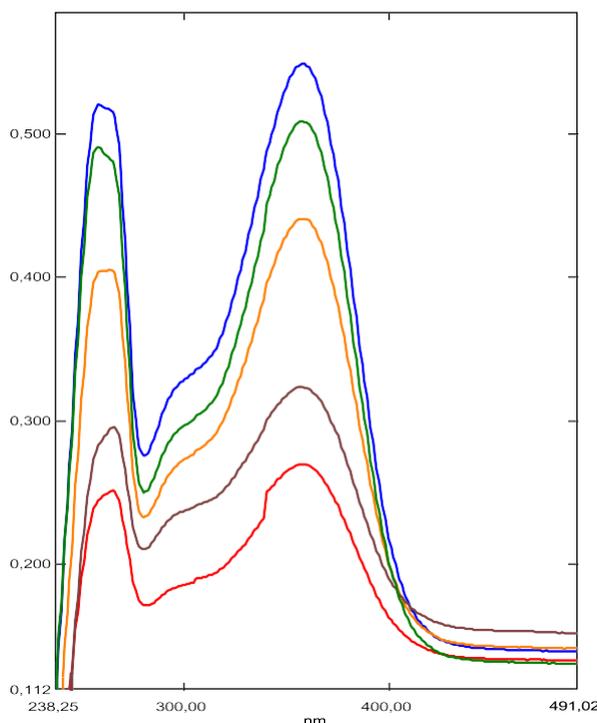


Figure 4. 5: Spectre UV-visible du complexe [rutine-DDQ] avec une concentration croissante de la rutine dans le méthanol.

De plus, un effet hypochrome (diminution de l'absorbance) est observé en comparant le spectre électronique du donneur (rutine) avec celui du complexe de transfert de charge (Figure 4. 6), et cela suggère que la formation du complexe de transfert de charge est le résultat de la réaction entre la rutine et la DDQ à 10^{-5} M dans le méthanol.

Le spectre électronique du TCNE contenant diverses concentrations de rutine dans l'éthanol est présenté dans la Figure 4.7. L'ajout de concentrations croissantes de rutine de 2×10^{-5} à $1,4 \times 10^{-4}$ mol/l à la solution 10^{-5} mol/l de TCNE, a provoqué un déplacement hypsochrome de la bande à 365 nm du spectre de la rutine seule à 358 nm dans le complexe. L'intensité de cette bande d'absorption a également augmenté. De plus, un point isobestique est apparu à 420 nm, ce qui confirme la création d'un complexe de transfert de charge entre la rutine et le TCNE.

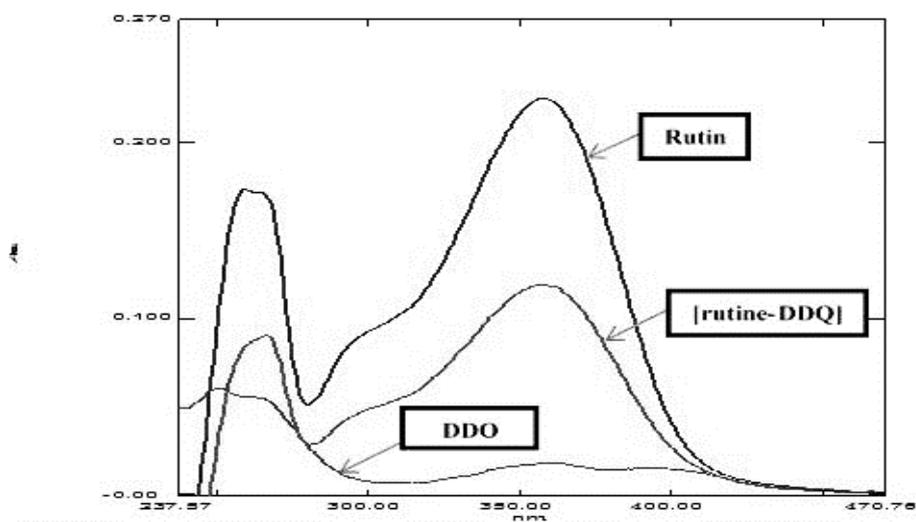


Figure 4. 6: Spectres électroniques de la rutine, la DDQ et leur complexe de transfert de charge dans le méthanol.

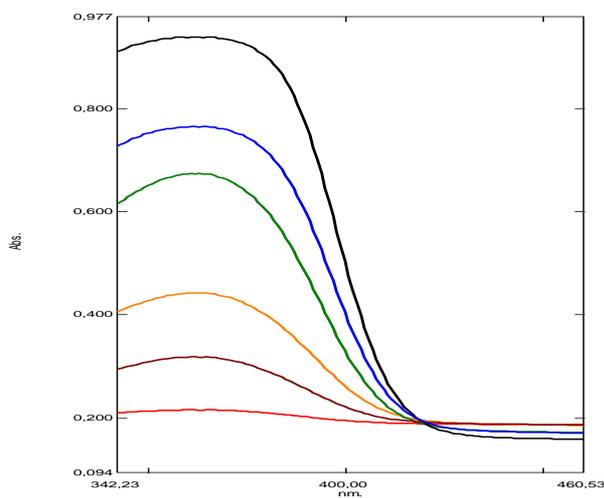


Figure 4. 7: Spectre UV-Visible du complexe [rutine-TCNE] avec une concentration croissante de rutine dans l'éthanol.

La Figure 4.8 illustre les spectres électroniques de la rutine, du TCNE et de leur complexe de transfert de charge dans l'éthanol à 10^{-5} mol/l.

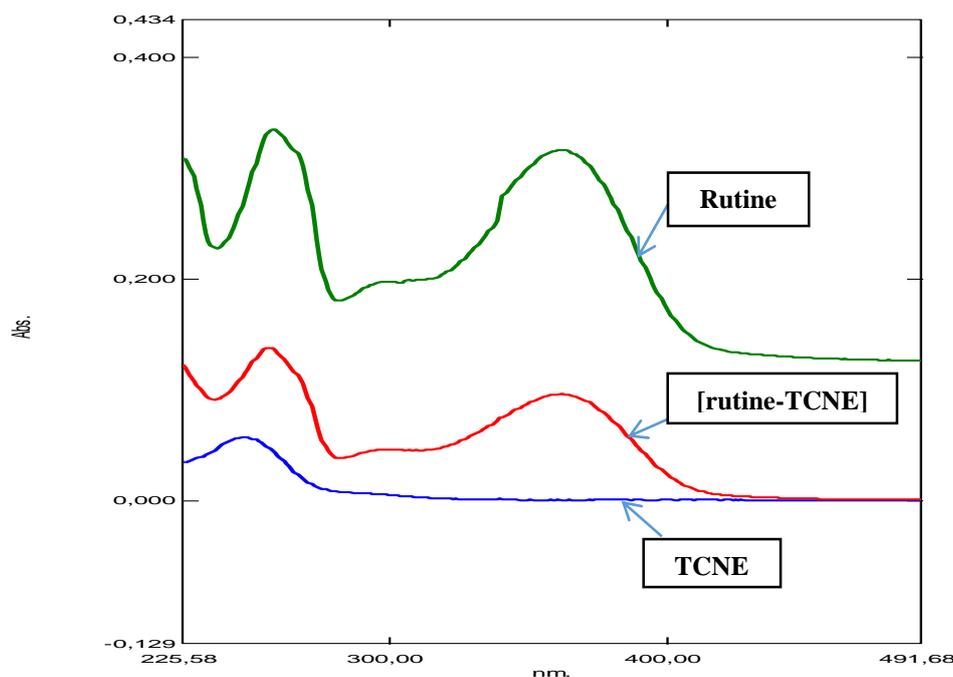


Figure 4. 8: Spectres électroniques de la rutine, TCNE et leur complexe de transfert de charge dans l'éthanol à 10^{-5} mol/l.

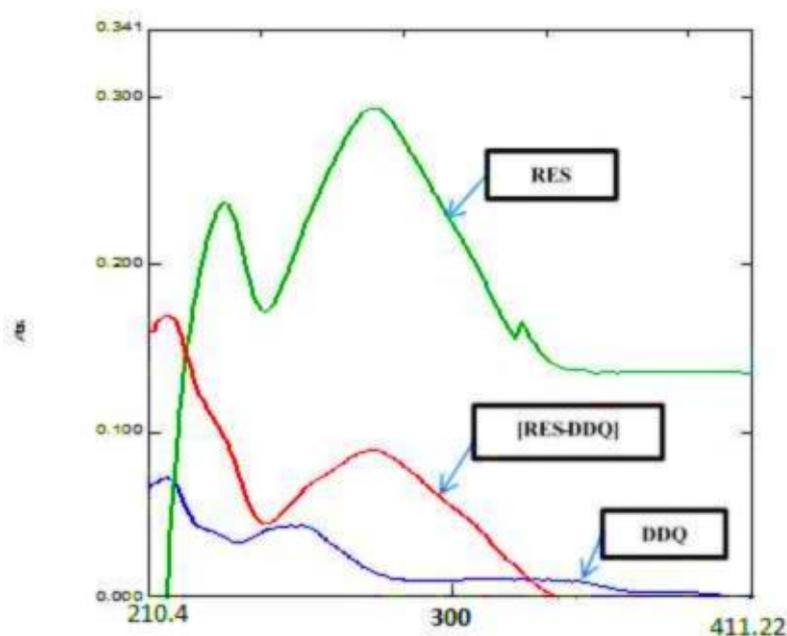
Le spectre électronique du complexe de transfert de charge [rutine-TCNE] a effectivement subi un effet hypochrome en le comparant avec celui de la rutine comme le montre la Figure 4.8, cela indique toujours la formation du complexe de transfert de charge entre la rutine comme donneur et le TCNE comme accepteur.

1.1.3 Réaction du resvératrol avec les deux accepteurs (DDQ et TCNE)

La comparaison des spectres d'absorption UV du resvératrol et de la DDQ purs et de leur complexe de transfert de charge à une concentration de 10^{-5} mol/l dans l'éthanol (Figure 4.9) montre une diminution de l'absorbance (effet hypochrome) à $\lambda = 305$ nm pour le complexe de transfert de charge par rapport au resvératrol pur. En revanche, il y a un effet hypochrome (augmentation de l'absorbance) à $\lambda = 217$ nm pour le complexe de transfert de charge par rapport à la DDQ pure. Le tableau 4.2 donne les valeurs de λ et de l'absorbance (ABS) pour le resvératrol, la DDQ et leur complexe de transfert de charge.

Tableau 4. 2: Valeurs de λ et ABS du resvératrol, DDQ et de leur complexe de transfert de charge [RES-DDQ]

	C (mol/l)	V (ml)	λ_1	ABS ₁	λ_2	ABS ₂
DDQ	10^{-5}	2	340	0.013	217	0.073
Resveratrol	10^{-5}	2	290	0.294	237	0.237
[RES-DDQ]	10^{-5}	4	290	0.089	217	0.170

**Figure 4. 9:** Spectres UV-Visible du RES, DDQ et du complexe [RES-DDQ]

De plus, les spectres électroniques de la DDQ, contenant diverses concentrations du resvératrol dans l'éthanol sont présentés sur la Figure 4.10. L'ajout de concentrations croissantes de resvératrol, allant de 2×10^{-5} à $1,4 \times 10^{-4}$ mol/l, à une solution de DDQ à une concentration de 10^{-5} mol/l a entraîné un déplacement bathochrome de la bande d'absorption à 290 nm dans le spectre du donneur libre vers 296 nm, ainsi qu'une augmentation de l'intensité de cette bande d'absorption. Un point isobestique est apparu à 352 nm, indiquant la formation d'un complexe de transfert de charge entre le resvératrol et la DDQ.

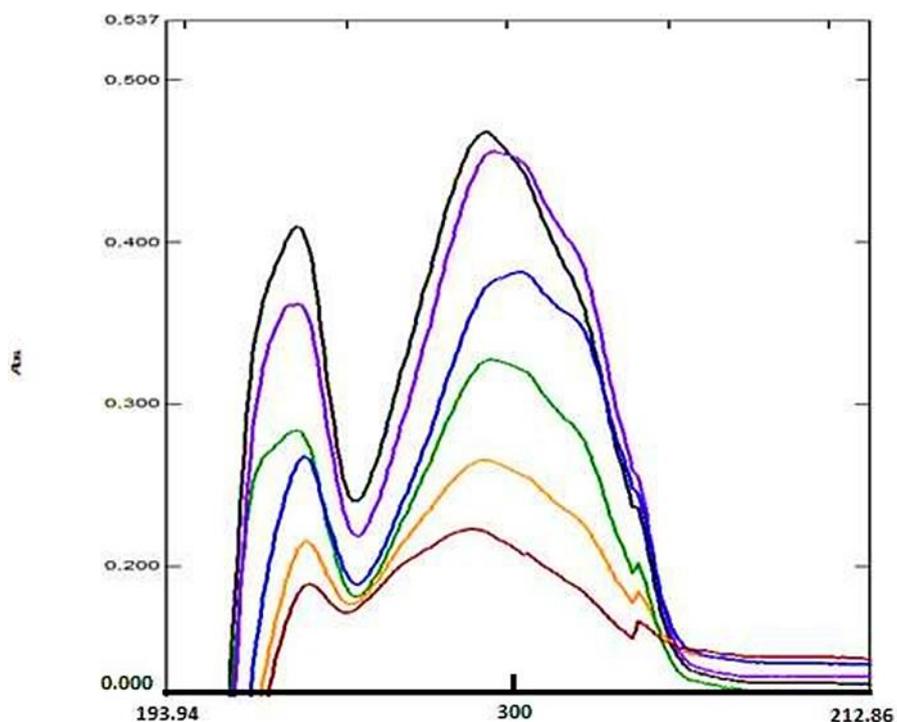
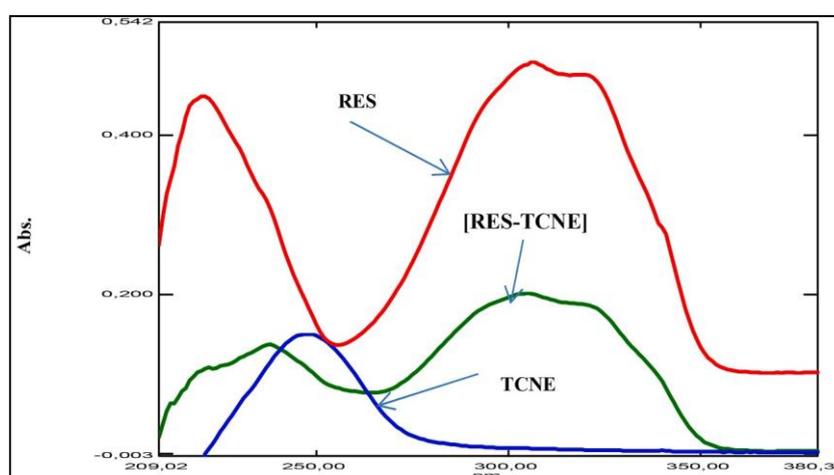


Figure 4. 10: Spectres électroniques du complexe [RES-DDQ] avec une concentration croissante de RES dans l'éthanol

De même, la comparaison des spectres d'absorption UV du resvératrol pur et du TCNE pur, et leur complexe de transfert de charge à une concentration de 10^{-5} mol/l dans le méthanol (Figure 4.11) révèle une diminution de l'absorbance (effet hypochrome) du complexe de transfert de charge par rapport au resvératrol pur. Le changement hypochrome se produit en raison de la formation d'une nouvelle orbitale moléculaire dans le complexe, résultant du transfert de densité électronique entre le donneur et l'accepteur. La formation d'un complexe de transfert de charge découle de la délocalisation des électrons de l'orbitale HOMO du donneur vers l'orbitale LUMO de l'accepteur, ce qui engendre de nouvelles transitions électroniques distinctes de celles des composants pris séparément. Les valeurs de λ et de l'absorbance pour le resvératrol, TCNE et leur complexe de transfert de charge sont indiquées dans le Tableau 4.3.

Tableau 4. 3: Valeurs de λ et ABS du resvératrol, TCNE et de leur complexe de transfert de charge [RES-TCNE]

	C (mol/l)	V (ml)	λ_1 (nm)	ABS ₁	λ_2 (nm)	ABS ₂
TCNE	10^{-5}	2	248	0.150	—	—
Resveratrol	10^{-5}	2	306	0.492	220	0.449
[RES-TCNE]	10^{-5}	4	305	0.201	238	0.137

**Figure 4. 11 :** Spectres UV-Visible du complexe [RES-TCNE], donneur RES et TCNE

Les spectres électroniques du TCNE contenant diverses concentrations de resvératrol dans l'éthanol sont présentés sur la Figure 4.12.

L'ajout de concentrations croissantes de resvératrol, allant de $2,0 \times 10^{-5}$ à $1,4 \times 10^{-4}$ mol/l, à une solution de TCNE de 10^{-5} mol/l, a entraîné un déplacement bathochrome de la bande d'absorption initialement observé entre 294 nm et 305 nm. De plus, l'intensité de la bande d'absorption augmentait avec des concentrations plus élevées de resvératrol. La Figure 4.12 démontre clairement un point isobestique à 356 nm, indiquant la formation d'un complexe de transfert de charge entre le resvératrol et le TCNE.

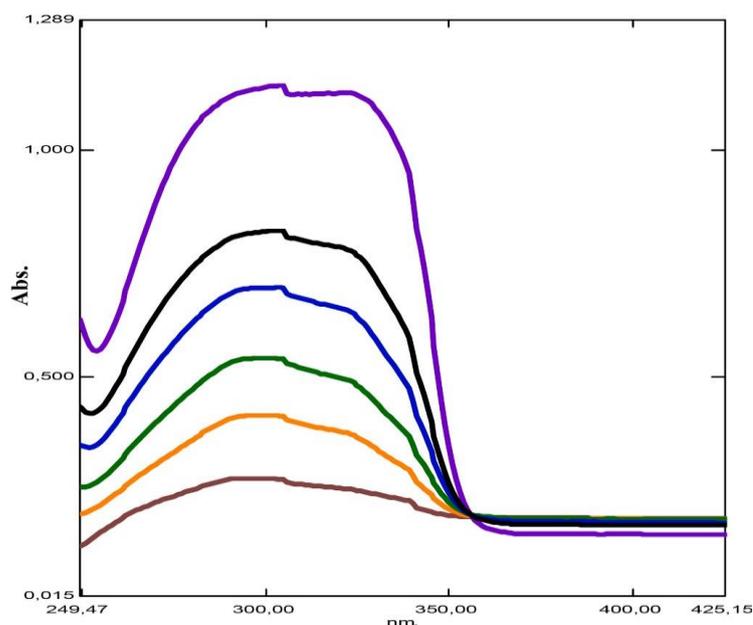


Figure 4. 12 : Spectres électroniques du complexe [RES-TCNE] avec une concentration croissante de resvératrol dans l'éthanol.

1.2 Détermination de la stœchiométrie des complexes de transfert de charge

La stœchiométrie des six complexes de transfert de charge formés par la réaction des molécules donneuses d'électrons (hespéridine, rutine et resvératrol) avec les accepteurs π (DDQ et TCNE) a été déterminée par la méthode des rapports molaires [1], à l'exception du complexe formé entre le resvératrol et la DDQ où nous avons appliqué la méthode des variations continues selon Job [2].

Concernant les complexes de transfert de charge résultant de la réaction entre l'hespéridine et la DDQ et le TCNE, la molécule donneuse et les accepteurs ont été dissouts dans l'éthanol, dans lequel 0,4 ; 0,6 ; 1 ; 1,4 ; 1,6 ; 1,8 ; 2,4 ml d'une solution à 10^{-5} M du donneur ont été ajoutés à 1 ml d'une solution à 10^{-5} mol/l de TCNE. Alors que 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 1 ; 1,4 ; 1,6 ; 2 ml d'une solution à 10^{-4} mol/l du donneur ont été ajoutés à 1 ml d'une solution à 10^{-4} mol/l de DDQ.

Comme le montrent les Figures 4.13 et 4.14, la stœchiométrie des deux complexes [HESP-DDQ] et [HESP-TCNE] est 1: 1.

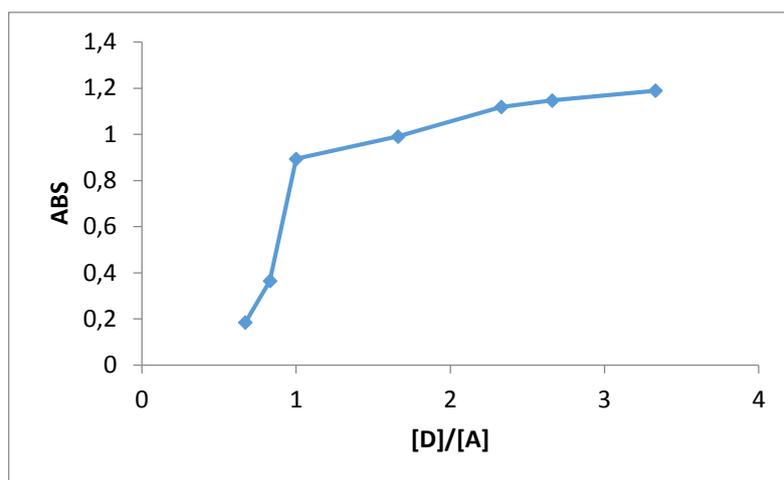


Figure 4. 13: Graphique du rapport molaire pour le complexe de transfert de charge [HESP-DDQ]

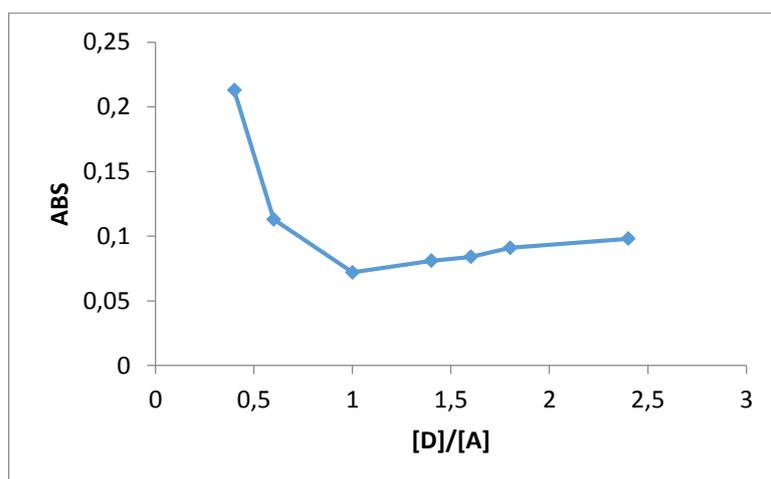


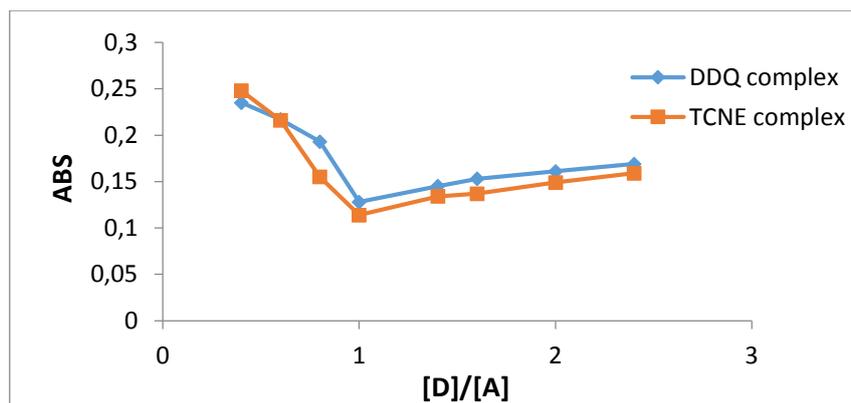
Figure 4. 14 : Graphique du rapport molaire pour le CTC [HESP-TCNE]

Les informations relatives aux rapports molaires des complexes de transfert de charge entre la rutine et les deux accepteurs (DDQ et TCNE) sont montrées dans le tableau 4.4. Où ABS1 et ABS2 représentent les absorbances des complexes de transfert de charge formés entre la rutine et la DDQ, ainsi qu'entre la rutine et le TCNE, respectivement.

La stœchiométrie des complexes de transfert de charge [rutine-DDQ] et [rutine-TCNE] est de (1:1) comme le montre la Figure 4.15.

Tableau 4. 4: Données des rapports molaires des complexes de transfert de charge [rutine-DDQ] et [rutine-TCNE] dans le méthanol.

[D]/ [A]	0.4	0.6	0.8	1.0	1.4	1.6	2.0	2.4
ABS ₁ (nm)	0.235	0.217	0.193	0.128	0.145	0.153	0.161	0.169
ABS ₂ (nm)	0.248	0.216	0.155	0.114	0.134	0.137	0.149	0.159

**Figure 4. 15 :** Graphique du rapport molaire pour les complexes [rutine-DDQ] et [rutine-TCNE]

Le tableau 4.5 montre les données des rapports molaires pour le complexe de transfert de charge [RES-TCNE]. Le tracé de titrage spectrophotométrique pour le complexe [RES-TCNE], basé sur les bandes d'absorption caractéristiques, est représenté sur la Figure 4.16. À partir du tracé, on peut observer que le rapport de stœchiométrie du complexe de transfert de charge [RES-TCNE] a été déterminé comme étant de 1:1.

Tableau 4. 5: Données des rapports molaires du complexe [RES-TCNE]

Vd/Va	0.4	0.5	0.6	1.0	1.2	1.4	1.6	2.4
ABS	0.259	0.215	0.163	0.135	0.144	0.160	0.169	0.197

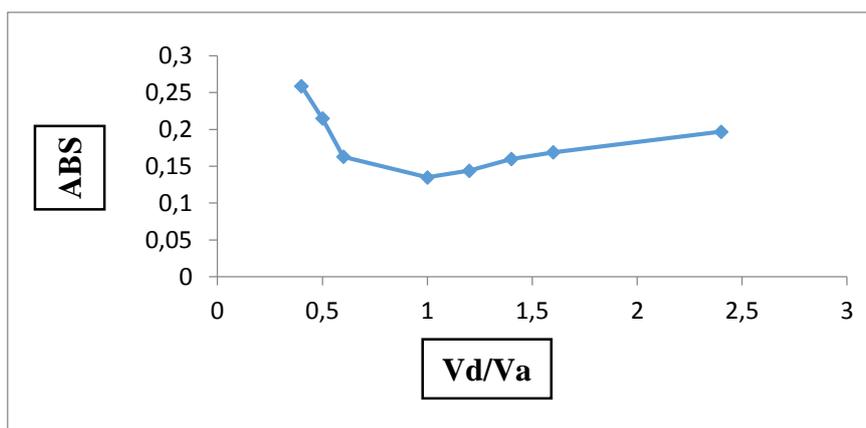


Figure 4.16: Méthode des rapports molaires du complexe de transfert de charge
[RES-TCNE]

La composition du complexe de transfert de charge formé entre le resvératrol (RES) et la DDQ a été établie grâce à la méthode des variations continues de Job [2]. Les résultats issus des expériences de cette méthode pour le complexe de transfert de charge [RES-DDQ] sont récapitulés dans le tableau 4.6. Le tracé résultant (Figure 4.17) de l'absorption de chaque solution par rapport à la fraction molaire présente une courbe symétrique avec un maximum à une fraction molaire de 0,5, indiquant la formation d'un complexe de transfert de charge 1:1 dans l'éthanol.

Tableau 4. 6: Données de variations continues de Job du complexe [RES-DDQ]

Vd/(Va+Vd)	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5	0.55	0.6	0.65
ABS	0.104	0.093	0.086	0.079	0.077	0.096	0.114	0.145

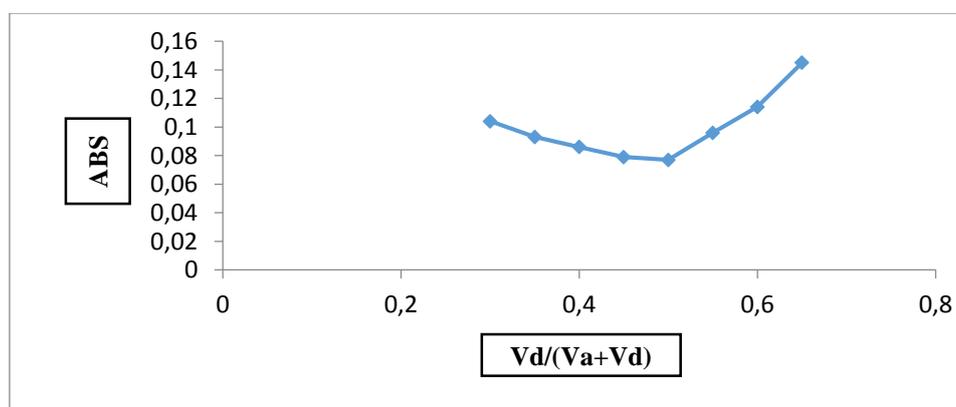


Figure 4.17: Courbe de Job d'une solution équimolaire de RES avec DDQ

1.3 Détermination de la constante de formation des complexes de transfert de charge

La méthode de Benesi-Hildbrand [3] a été appliquée pour déterminer les constantes de formation de l'ensemble des complexes de transfert de charge étudiés dans ce travail.

Les résultats montrent des constantes de formation élevées pour tous les complexes formés entre les donneurs (hespéridine, rutine et resvératrol) avec les accepteurs (DDQ et TCNE), ces valeurs élevées de K_{CT} indiquent une forte interaction entre les deux partenaires (donneur-accepteur) et une grande stabilité des complexes de transfert de charge formés, dû principalement en raison du pouvoir donneur élevé des molécules étudiées et de la haute affinité électronique des accepteurs [4].

Les tableaux 4.7-4.9 représentent les valeurs de K_{CT} et ϵ_{CT} des complexes de transfert de charge résultants de la réaction de chaque donneur (hespéridine, rutine resvératrol) avec les accepteurs π (DDQ et TCNE) dans le méthanol et l'éthanol à différentes températures.

Les informations indiquent que les complexes de transfert de charge de [HESP-DDQ] affichent des constantes de formation supérieures à celles observées pour [HESP-TCNE], de sorte que la stabilité plus élevée du complexe de transfert de charge [HESP-DDQ] par rapport à celle du complexe de transfert de charge [HESP-TCNE] indique la plus grande affinité électronique de la DDQ par rapport au TCNE et cela est principalement dû à la différence entre les structures électroniques de ces accepteurs. La DDQ a quatre groupements attracteurs d'électrons, deux groupements cyanures et deux groupements halogénures en conjugaison avec un cycle aromatique résultant en un système de délocalisation des électrons élevé qui pourrait augmenter l'acidité de Lewis de l'accepteur DDQ [5, 6]. Dans la chimie des complexes, l'augmentation de l'acidité de Lewis de l'accepteur (dans ce cas, la DDQ) est en faveur de la formation de complexes de transfert de charge, puisqu'elle facilite l'attraction d'un donneur d'électrons. Cela signifie que la DDQ est plus susceptible de recevoir des électrons d'un autre composé (le donneur), cela augmente l'affinité électronique de l'accepteur et, par conséquent, stabilise le complexe résultant du transfert de charge.

La Figure 4.18 montre les tracés de Benesi-Hildebrand pour les complexes [HESP-TCNE] et [HESP-DDQ] dans l'éthanol à 284 nm.

Tableau 4. 7: Valeurs de K_{CT} et ϵ_{CT} des complexes de transfert de charge [HESP-DDQ] et [HESP-TCNE] dans le méthanol et l'éthanol à différentes températures.

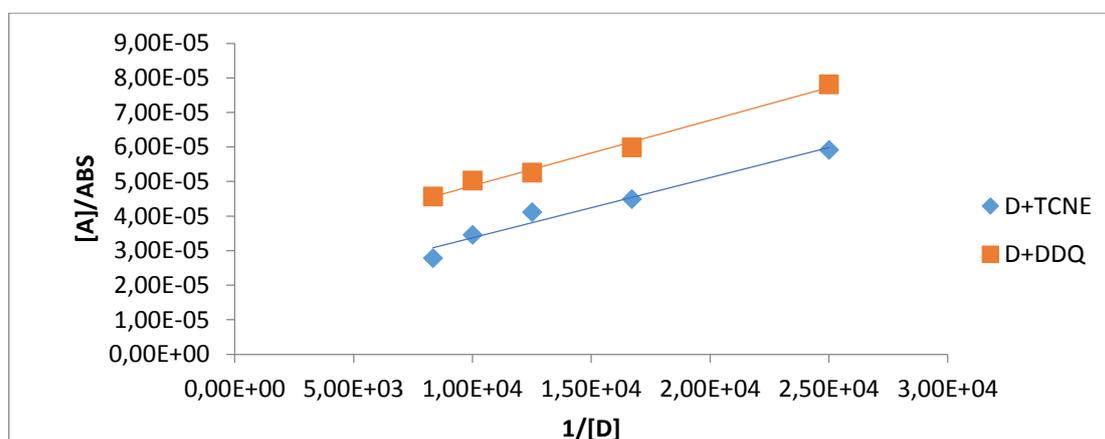
complexe	solvant	λ_{max} (nm)	K_{CT} (L. mol ⁻¹)			ϵ_{CT} (L. mol ⁻¹ .cm ⁻¹)		
			15°C	20°C	25°C	15°C	20°C	25°C
[HESP-DDQ]	MeOH	327	5×10^3	5×10^3	5×10^3	10^5	10^5	10^5
		284	5×10^3	5×10^3	5×10^3	5×10^5	5×10^5	5×10^5
	EtOH	284	1.5×10^4	1.5×10^4	1.5×10^4	3.33×10^4	3.33×10^4	3.33×10^4
[HESP-TCNE]	MeOH	327	2.5×10^3	2.5×10^3	2.5×10^3	10^5	10^5	10^5
		283	2×10^3	2×10^3	2×10^3	5×10^5	5×10^5	5×10^5
	EtOH	284	10^4	10^4	10^4	5×10^4	5×10^4	5×10^4
		250	2×10^5	2×10^5	2×10^5	2.5×10^4	2.5×10^4	2.5×10^4

Tableau 4. 8: Valeurs de K_{CT} et ϵ_{CT} des complexes de transfert de charge [Rut-DDQ] et [Rut-TCNE] dans le méthanol et l'éthanol à différentes températures

Complexe	solvant	λ_{max} (nm)	K_{CT} (L. mol ⁻¹)			ϵ_{CT} (L. mol ⁻¹ .cm ⁻¹)		
			15°C	20°C	25°C	15°C	20°C	25°C
[Rut-DDQ]	MeOH	357	1×10^4	1×10^4	1×10^4	1×10^5	1×10^5	1×10^5
		266	1×10^4	1×10^4	1×10^4	1×10^5	1×10^5	1×10^5
	EtOH	361	1.25×10^4	1.25×10^4	2.86×10^4	1×10^5	1×10^5	5×10^4
		258	1.43×10^4	1.43×10^4	2.86×10^4	1×10^5	1×10^5	5×10^4
[Rut-TCNE]	MeOH	358	2.22×10^4	2.22×10^4	2.5×10^4	1×10^5	1×10^5	1×10^5
		255	1.11×10^4	1.25×10^4	4×10^4	1×10^5	1×10^5	5×10^4
	EtOH	362	1×10^4	1×10^4	1×10^4	1×10^5	1×10^5	1×10^5
		257	1.11×10^4	1.11×10^4	1.11×10^4	1×10^5	1×10^5	1×10^5

Tableau 4. 9: Valeurs de K_{CT} et ϵ_{CT} des complexes de transfert de charge [RES-DDQ] et [RES-TCNE] dans le méthanol et l'éthanol à différentes températures

complexe	solvant	λ_{max} (nm)	$K_{CT} 10^4 (L. mol^{-1})$			$\epsilon_{CT} 10^4 (L. mol^{-1}.cm^{-1})$		
			15°C	20°C	25°C	15°C	20°C	25°C
[RES-DDQ]	MeOH	305	6×10^3	7.78×10^3	7.78×10^3	1.67×10^5	1.43×10^5	1.43×10^5
	EtOH	293	1×10^4	2×10^4	2.22×10^4	1×10^5	5×10^4	5×10^4
[RES-TCNE]	MeOH	294	4.29×10^3	4.29×10^3	5×10^3	3.33×10^5	3.33×10^5	2.5×10^5
	EtOH	305	2.5×10^3	3.5×10^3	4×10^3	2×10^5	1.43×10^5	1.25×10^5

**Figure 4.18 :** Tracés de Benesi-Hildebrand pour les complexes [HESP-TCNE] et [HESP-DDQ] dans l'éthanol à 284 nm

Les données de ces courbes (Figure 4.18) sont présentées dans le tableau 4.10.

Tableau 4. 10: Données de Benesi-Hildeband des complexes [HESP-TCNE] et [HESP-DDQ] dans l'éthanol à 284 nm.

[A] (mol/l)	[D] (mol/l)	ABS ₁ (nm)	ABS ₂ (nm)	1/[D]	[A]/ABS ₁	[A]/ABS ₂
1.00×10^{-5}	4.00×10^{-5}	0.128	0.169	$2,50 \times 10^4$	$7,81 \times 10^{-5}$	$5,92 \times 10^{-5}$
1.00×10^{-5}	6.00×10^{-5}	0.167	0.222	$1,67 \times 10^4$	$5,99 \times 10^{-5}$	$4,50 \times 10^{-5}$
1.00×10^{-5}	8.00×10^{-5}	0.190	0.243	$1,25 \times 10^4$	$5,26 \times 10^{-5}$	$4,12 \times 10^{-5}$
1.00×10^{-5}	1.00×10^{-4}	0.199	0.289	$1,00 \times 10^4$	$5,03 \times 10^{-5}$	$3,46 \times 10^{-5}$
1.00×10^{-5}	1.20×10^{-4}	0.219	0.279	$8,33 \times 10^3$	$4,57 \times 10^{-5}$	$2,79 \times 10^{-5}$

ABS1 et ABS2 sont les absorbances correspondant aux complexes [HESP-DDQ] et [HESP-TCNE] respectivement.

Notons également que pour un solvant donné, les constantes de formation restent inchangées pour les deux complexes à une longueur d'onde donnée, pour les trois températures étudiées (15, 20 et 25°C) indiquant la grande stabilité des complexes dans cet intervalle de température [15°C–25°C].

1.3.1. L'effet de solvant

La réaction de transfert de charge entre les donneurs (hespéridine, rutine et resvératrol) et les deux accepteurs (DDQ et TCNE) a été étudiée dans deux solvants différents (méthanol et éthanol).

Pour les complexes de transfert de charge formés avec l'hespéridine [HESP-TCNE] et [HESP-DDQ], les valeurs des constantes de formation (K_{CT}) sont plus élevées dans l'éthanol que dans le méthanol, cela est dû à la nature du solvant qui indique que les valeurs de K_{CT} des complexes de transfert de charge augmentent avec la diminution de la constante diélectrique du solvant ($\epsilon_{EtOH}=24,5 < \epsilon_{MeOH}=32,7$). Cela signifie que les valeurs de K_{CT} augmentent avec la diminution de la polarité du solvant, cela peut être attribué au fait que les complexes de transfert de charge sont plus stables dans des solvants moins polaires [7].

La constante diélectrique d'un solvant qui est une mesure de sa capacité à réduire les interactions électrostatiques entre charges est étroitement liée à sa polarité. Plus un solvant est polaire plus il est capable de diminuer l'attraction entre charges opposées, plus la constante diélectrique est élevée.

La détermination spectrale de la constante de formation et du coefficient d'extinction molaire des complexes de transfert de charge [HESP-DDQ] et [HESP-TCNE] dans les deux solvants est montrée dans les Figures 4.19 et 4.20 respectivement.

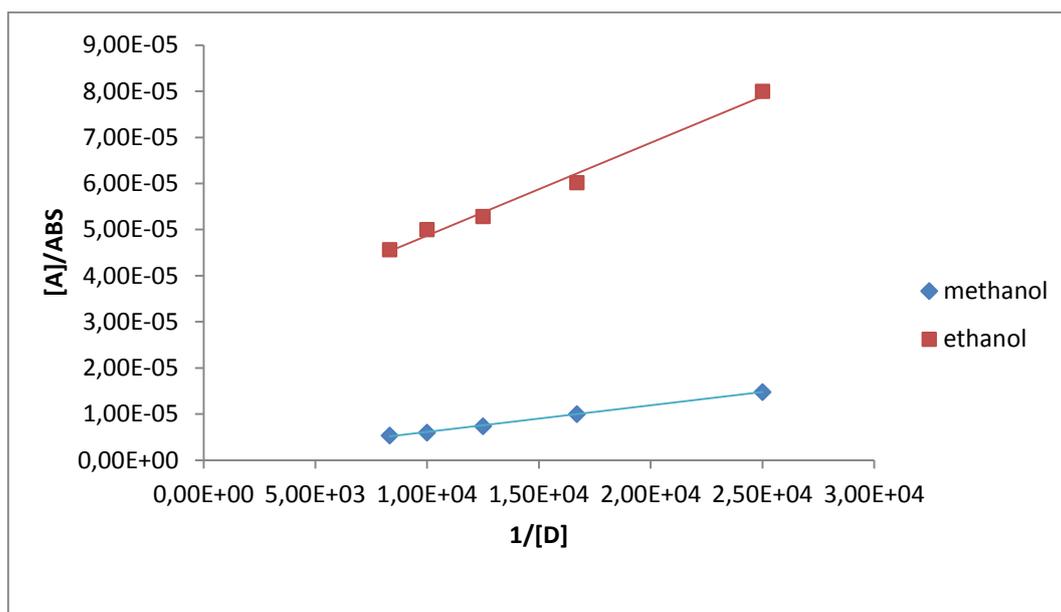


Figure 4.19: Détermination spectrale de la constante de formation et du coefficient d'extinction molaire du complexe de transfert de charge [HESP-DDQ] dans le méthanol et l'éthanol à 284 nm.

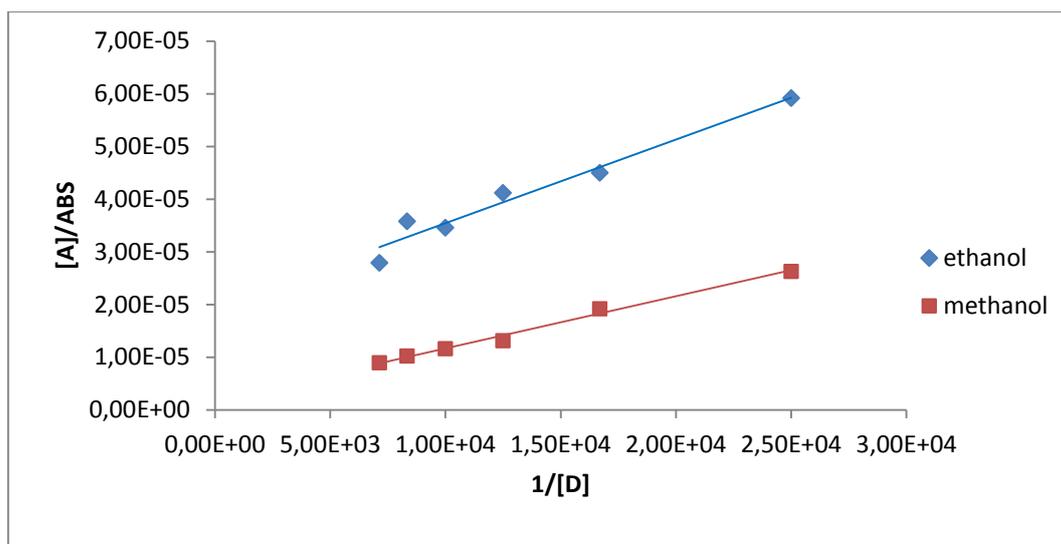


Figure 4. 20 : Détermination spectrale de la constante de formation et du coefficient d'extinction molaire du complexe de transfert de charge [HESP-TCNE] dans le méthanol et l'éthanol à 284 nm.

En ce qui concerne les complexes formés avec le resvératrol et la rutine, nous avons remarqué que les valeurs des constantes de formation (K_{CT}) des complexes de transfert de charge [Rut-DDQ] et [RES-DDQ] sont plus élevées dans l'éthanol que dans le méthanol, puis, les valeurs K_{CT} de ces complexes augmentent avec la diminution de la constante diélectrique du solvant ou de la polarité du solvant ($\epsilon_{EtOH} = 24,5 < \epsilon_{MeOH} = 32,7$). Cela peut être attribué au fait que le complexe de transfert de charge devait être stabilisé dans un solvant moins polaire [7].

Quant aux complexes [Rutine-TCNE] et [RES-TCNE], les valeurs de K_{CT} se sont avérées plus élevées dans le méthanol que dans l'éthanol. Le méthanol pourrait bien interférer avec le donneur et il réagit simultanément avec le donneur (rutine, resvératrol) et l'accepteur TCNE au sein du complexe solvato [8]. Par conséquent, les données rapportées dans la présente étude montrent que la rutine et le resvératrol interagissent plus fortement avec le TCNE dans le méthanol que dans l'éthanol.

Les mesures expérimentales des transitions électroniques des complexes de TC dans différents solvants fournissent des informations de grande importance sur le mécanisme de leur formation, les bandes de transfert de charge sont décalées vers des longueurs d'onde inférieures avec l'augmentation de la polarité du solvant.

Pour le complexe de transfert de charge [rutine-TCNE], les longueurs d'onde maximales étaient plus élevées dans l'éthanol ($\lambda_{1max} = 362$ nm et $\lambda_{2max} = 257$ nm) que dans le méthanol ($\lambda_{1max} = 358$ nm et $\lambda_{2max} = 255$ nm), il semble donc que l'état fondamental soit plus polaire que l'état excité et que les états fondamentaux soient stabilisés par des solvants polaires [9]. Cette solvation polaire augmente avec la polarité du solvant et cela provoque une énergie supplémentaire nécessaire pour passer à l'état excité. Les énergies de transition des complexes de transfert de charge à la longueur d'onde la plus caractéristique, dans le méthanol, se sont avérées supérieures à celles trouvées dans l'éthanol (voir tableau 4.12). Même chose pour le complexe de transfert de charge [resvératrol-TCNE], les longueurs d'onde maximales étaient plus élevées dans l'EtOH ($\lambda_{1max} = 305$ nm) que dans le MeOH ($\lambda_{1max} = 294$ nm).

Les Figures 4.21 et 4.22 présentent la détermination spectrale des constantes de formation ainsi que des coefficients d'extinction molaire des complexes de transfert de charge, [Rut-DDQ] et [Rut-TCNE], dans les solvants méthanol et éthanol, respectivement.

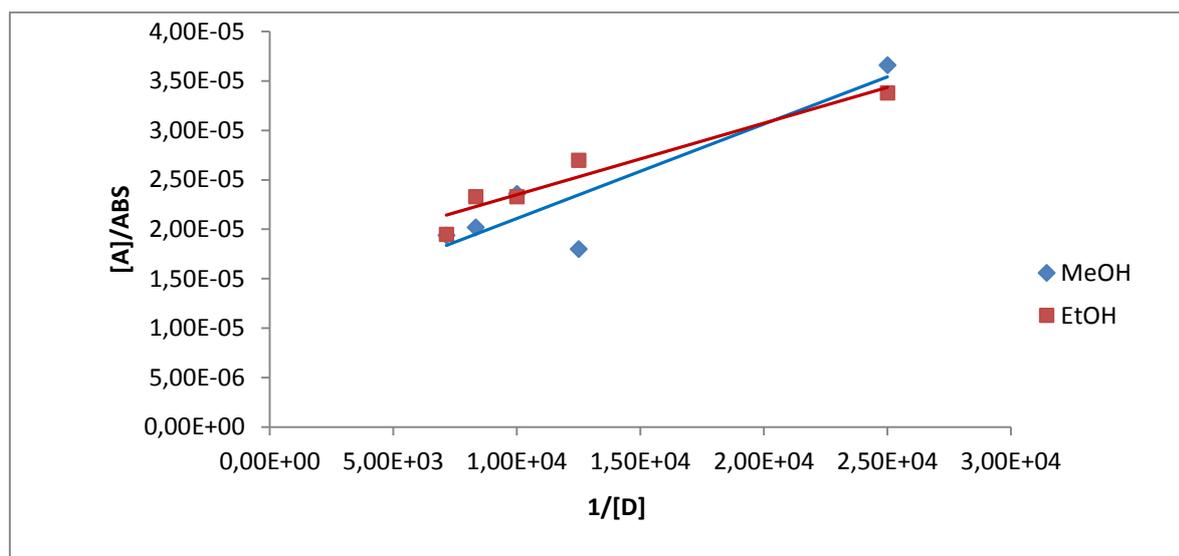


Figure 4.21 : Détermination spectrale des constantes de formation et des coefficients d'extinction molaire du complexe de transfert de charge [Rut-DDQ] dans le méthanol (357 nm) et dans l'éthanol (361 nm).

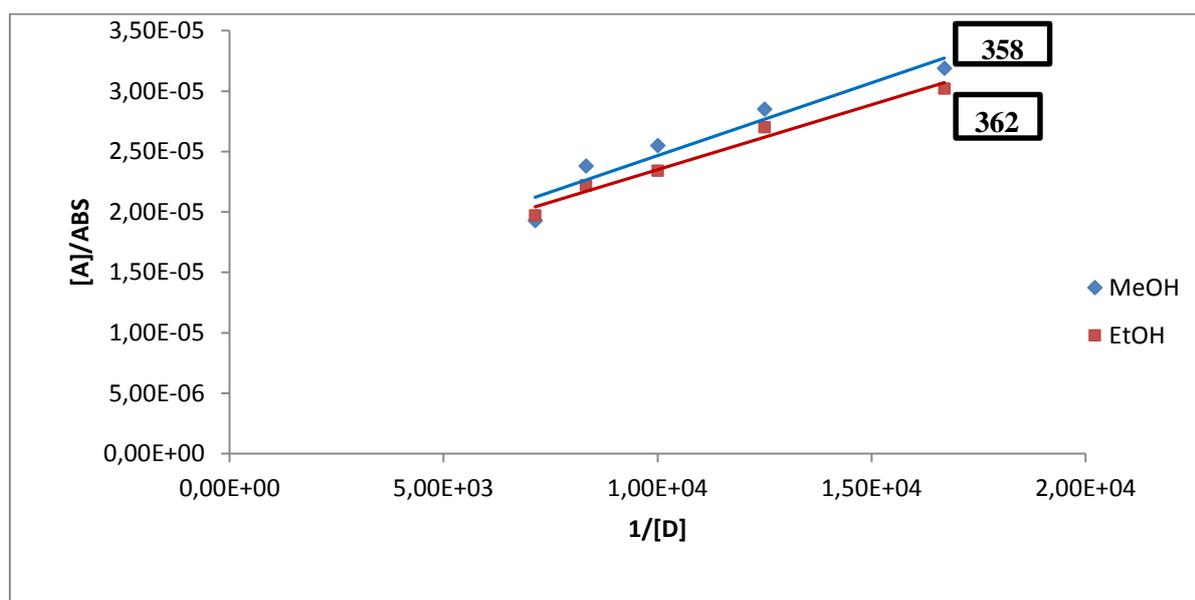


Figure 4.22 : Détermination spectrale des constantes de formation et des coefficients d'extinction molaire du complexe de transfert de charge [Rut-TCNE] dans le méthanol et dans l'éthanol.

Les Figures 4.23 et 4.24 représentent la détermination spectrale de la constante de formation et du coefficient d'extinction molaire des complexes [RES-DDQ] et [RES-TCNE] dans le méthanol et l'éthanol, respectivement.

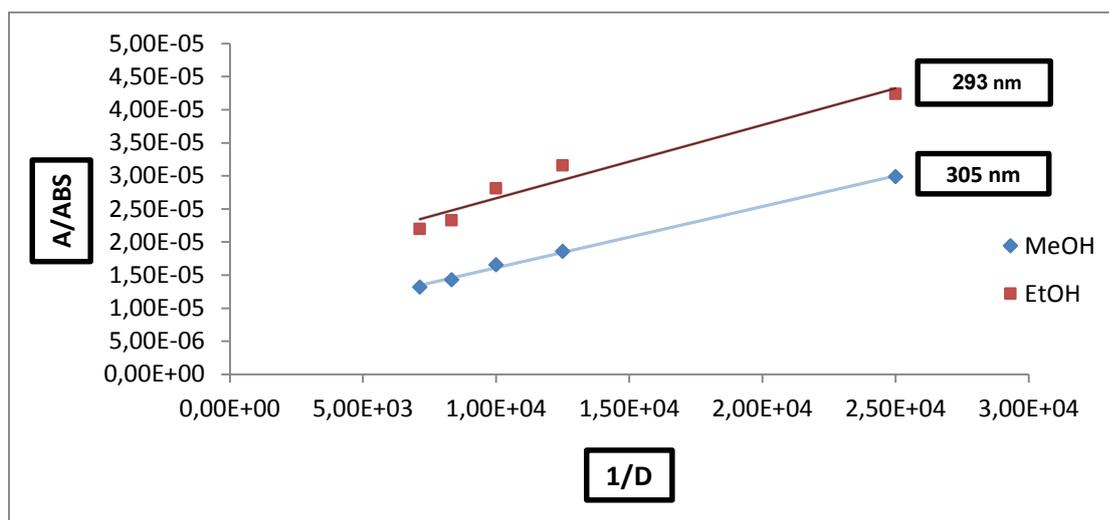


Figure 4. 23 : détermination spectrale des constantes de formation et du coefficient d'extinction molaire du [RES-DDQ] dans le méthanol et dans l'éthanol à 20°C

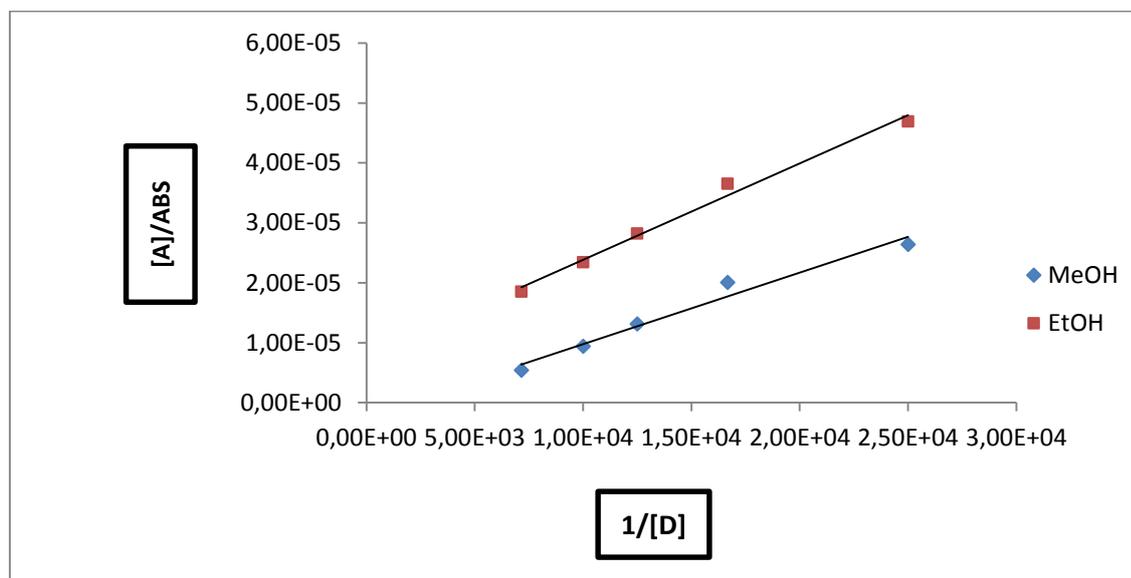


Figure 4. 24 : détermination spectrale des constantes de formation et du coefficient d'extinction molaire du [RES-TCNE] dans le méthanol (294 nm) et dans l'éthanol (305 nm) à 20°C.

1.3.2 Effet de la température

La complexation par transfert de charge entre les trois donneurs (hespéridine, rutin et resvératrol) avec les deux accepteurs (DDQ, TCNE) a été étudiée à trois différentes températures (15°C, 20°C et 25°C).

Les résultats ont montré que pour les complexes de TC formés par la réaction de l'héséridine avec les accepteurs π (DDQ et TCNE), les valeurs des constantes de formation

(K_{CT}) restent inchangées pour les trois températures étudiées, indiquant la grande stabilité des complexes dans cet intervalle de température [15°C–25°C].

Concernant les complexes formés entre la rutine et les accepteurs (DDQ et TCNE), les résultats révèlent que les valeurs de K_{CT} du complexe de TC de [Rut-DDQ] restent inchangées dans l'intervalle de température de 15 °C à 25 °C dans le méthanol, ce qui signifie que la stabilité de ce complexe n'est pas affectée par la température. Cependant, les valeurs de K_{CT} pour le complexe [Rut-DDQ] dans l'éthanol, augmentent avec l'augmentation de la température. Pour le complexe [Rut-TCNE], les valeurs de K_{CT} sont constantes dans l'intervalle de température de 15 °C à 25 °C, ce qui indique la grande stabilité de ce complexe dans l'éthanol, tandis que les valeurs de K_{CT} pour le complexe [Rut-TCNE] dans le méthanol, augmentent avec l'augmentation de la température. Dans une interaction chimique réversible, la constante d'équilibre peut augmenter avec l'augmentation de la température et cela correspond bien aux résultats obtenus [10-11]. L'augmentation de la valeur de K_{CT} avec l'augmentation de la température signifie une diminution de l'absorbance de la bande de transfert de charge, et donc l'augmentation du rapport [A]/ABS, où [A] est la concentration de l'accepteur et ABS est l'absorbance. Le tableau 4.11 donne les valeurs de l'absorbance du complexe de transfert de charge formé entre la rutine et la DDQ dans l'éthanol.

Les Figures. 4.25 et 4.26 montrent l'effet de la température sur les constantes de formation et les coefficients d'extinction molaire du complexe de TC [rutine-DDQ] dans l'éthanol à 258 nm et celui de [rutine-TCNE] dans le méthanol à 255 nm, respectivement.

Tableau 4. 11: Valeurs de ABS et [A]/ABS du complexe de TC [rutine-DDQ] à 258 nm, dans l'éthanol, à différentes températures.

1/ [D]	15°C		20°C		25°C	
	ABS (nm)	[A]/ABS	ABS (nm)	[A]/ABS	ABS (nm)	[A]/ABS
2.50×10^4	0.332	3.01×10^{-5}	0.324	3.09×10^{-5}	0.315	3.17×10^{-5}
1.67×10^4	0.385	2.6×10^{-5}	0.380	2.63×10^{-5}	0.369	2.71×10^{-5}
1.25×10^4	0.439	2.28×10^{-5}	0.401	2.49×10^{-5}	0.391	2.56×10^{-5}
1.00×10^4	0.512	1.95×10^{-5}	0.488	2.02×10^{-5}	0.466	2.15×10^{-5}
8.33×10^3	0.544	1.84×10^{-5}	0.517	1.93×10^{-5}	0.511	1.96×10^{-5}

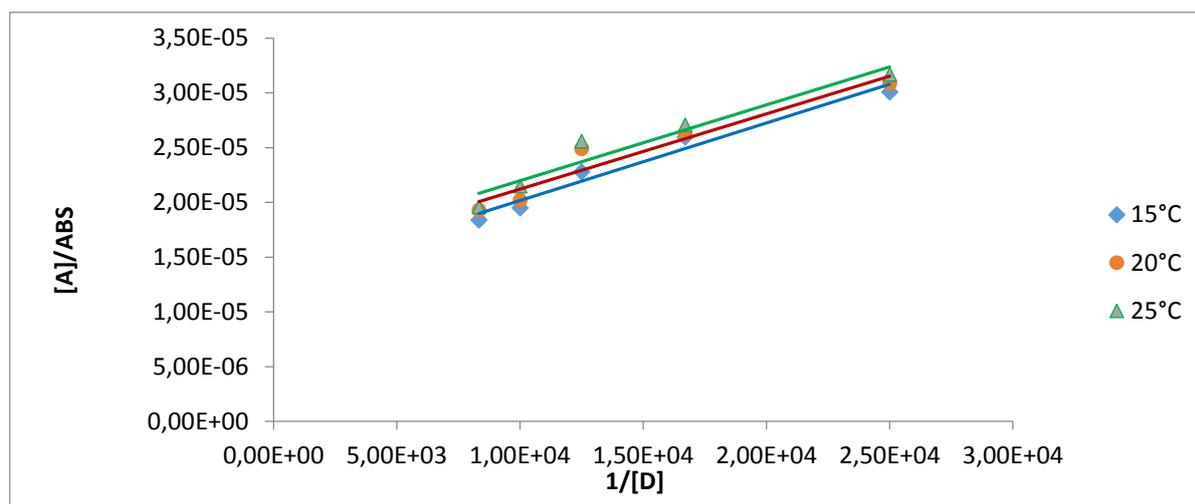


Figure 4.25 : Effet de la température sur les constantes de formation et les coefficients d'extinction molaire du complexe [Rutine-DDQ] dans l'éthanol à 258 nm.

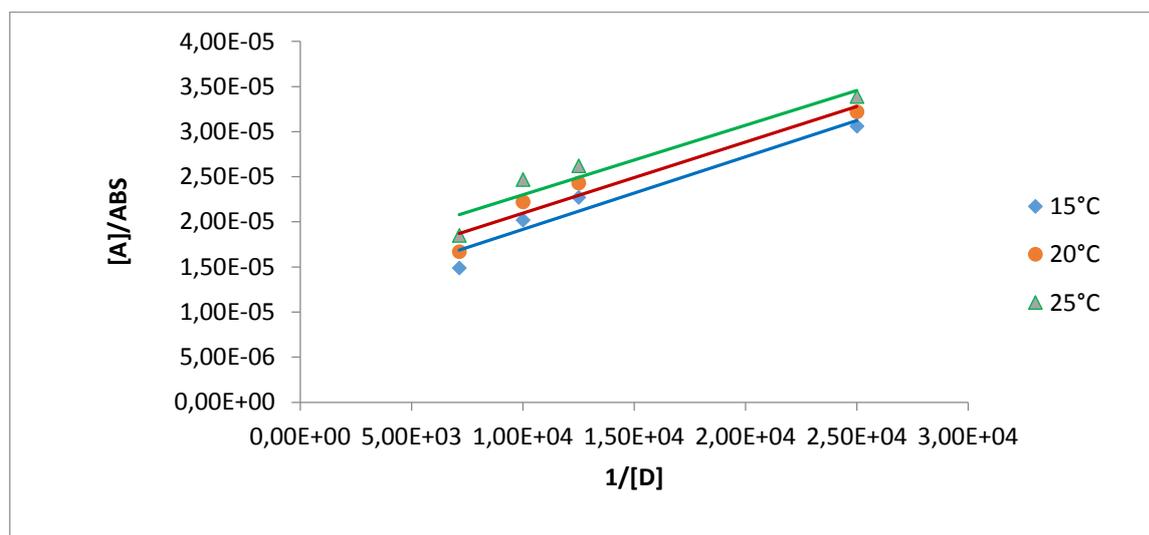


Figure 4.26 : Effet de la température sur les constantes de formation et les coefficients d'extinction molaire du complexe [Rutine-TCNE] dans le méthanol à 255 nm.

Pour les complexes de TC formés entre le resvératrol comme donneur d'électrons et les deux accepteurs (DDQ et TCNE), Les résultats obtenus indiquent que les constantes de formation de ces complexes à transfert de charge augmentent de manière continue avec l'élévation de la température (voir Figures 4.27 à 4.30). L'influence de la température sur la constante de formation du complexe [RES-DDQ] dans l'éthanol s'est révélée plus significative que celle du même complexe dans le méthanol.

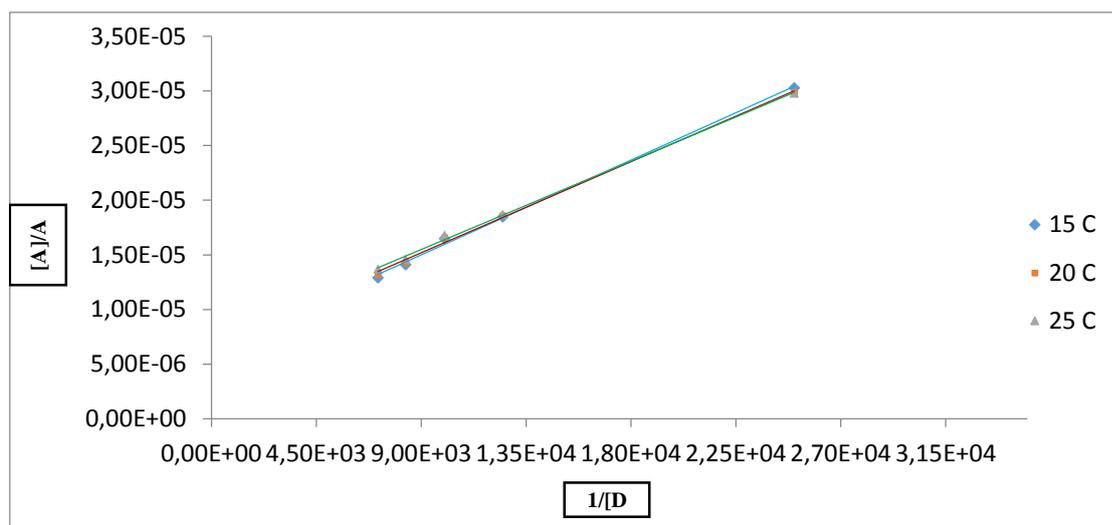


Figure 4.27 : Effet de la température sur la constante de formation du complexe [RES-DDQ] dans le méthanol.

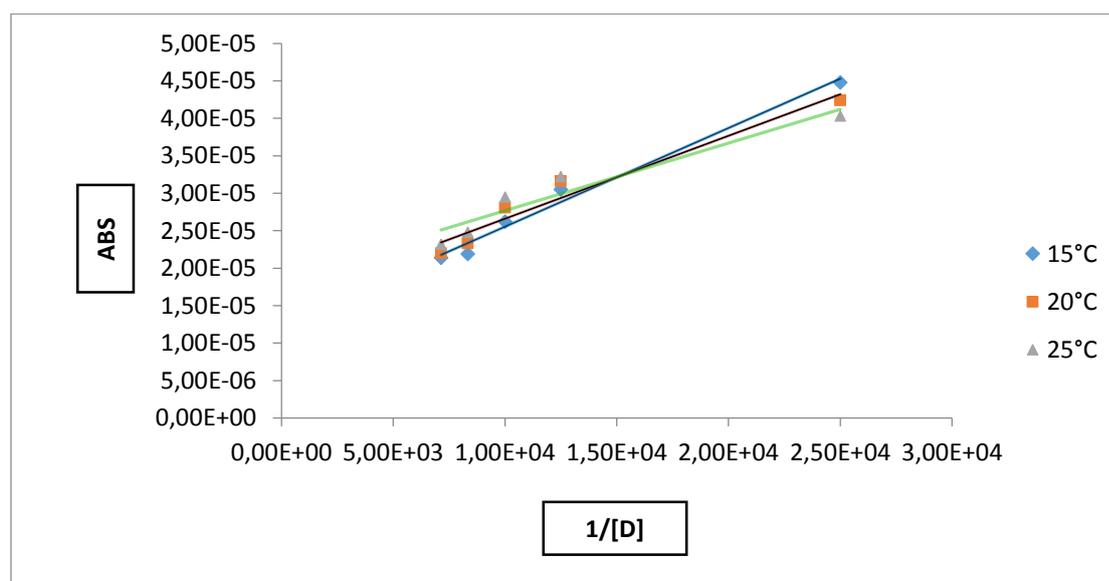


Figure 4.28 : Effet de la température sur la constante de formation du complexe [RES-DDQ] dans l'éthanol.

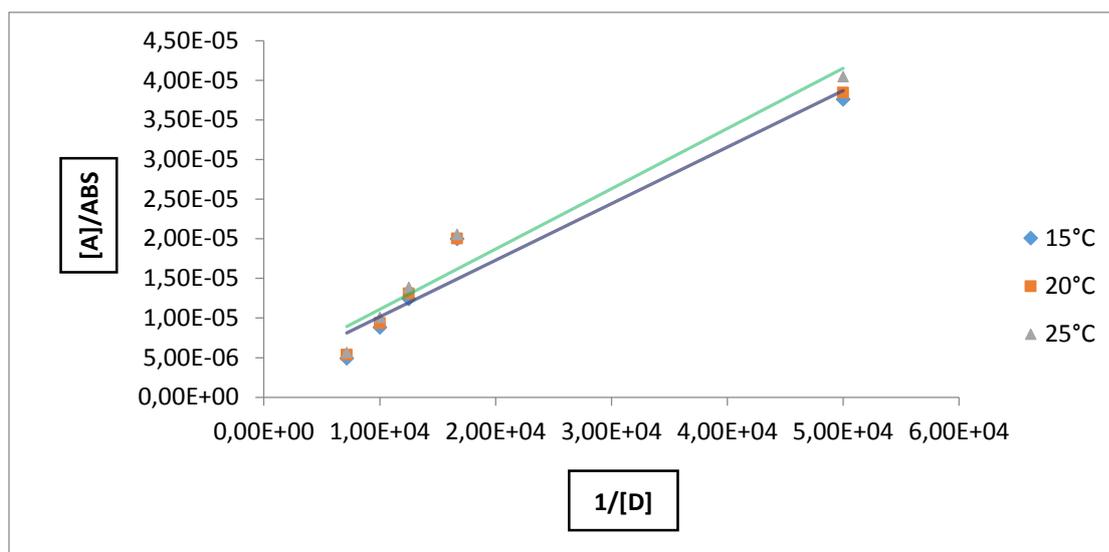


Figure 4. 29: Effet de la température sur la constante de formation du complexe [RES-TCNE] dans le méthanol.

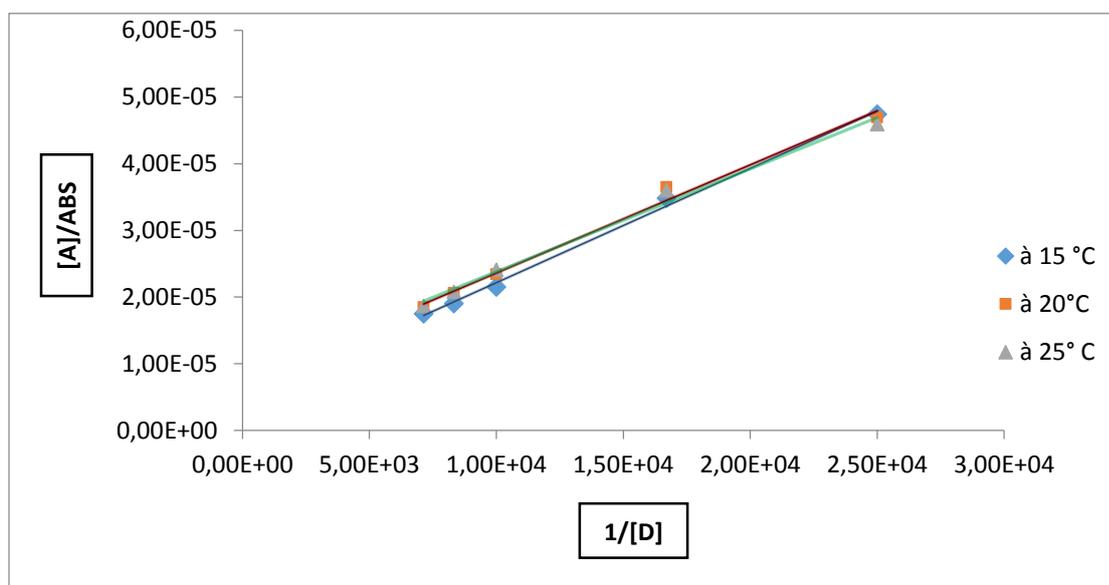


Figure 4. 30: Effet de la température sur les constantes de formation du complexe [RES-TCNE] dans l'éthanol.

1.3.3 Effet de temps

Une étude a été réalisée pour évaluer la constance et la stabilité des complexes créés lorsque le RES interagit avec la DDQ et le TCNE, dans des conditions spécifiques : température fixée à 25 °C et concentrations du donneur et accepteur à 10^{-5} mol/l. L'analyse a été réalisée à la longueur d'onde maximale de 305 nm sur une durée allant de 0,5 à 75 min. La Figure 4.31 montre que les réactions de complexation entre RES et DDQ, ainsi qu'entre RES et TCNE, se produisent presque instantanément, atteignant des absorptions maximales à 8 et 5 min, respectivement.

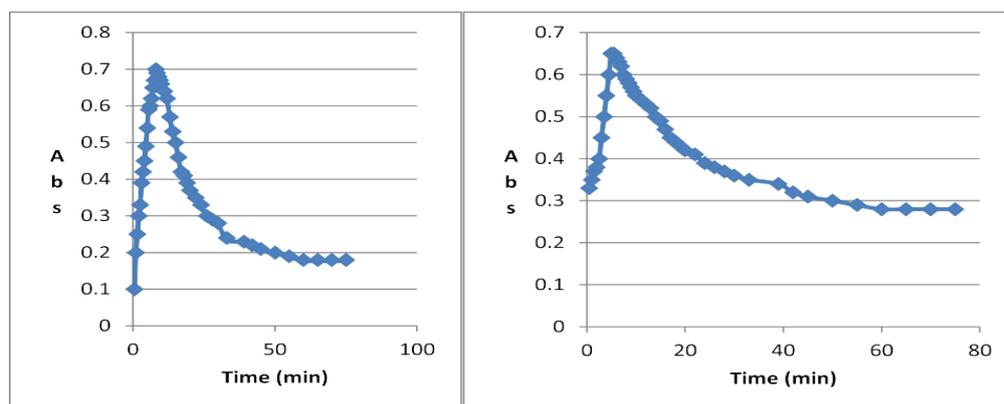


Figure 4. 31: Effet de temps sur les complexes de transfert de charges de a) [RES-DDQ], b) [RES-TCNE].

1.4 Détermination de l'énergie de transition des CTC (E_{CT})

L'équation développée par Briegleb [11] a été employée pour déterminer les valeurs des énergies (E_{CT}) des interactions ($n \rightarrow \pi^*$) et ($\pi \rightarrow \pi^*$) entre chacun des donneurs (hespéridine, rutine et resveratrol) avec chacun des accepteurs (DDQ et TCNE).

$$E_{CT} = h\nu_{CT} = 1243,667/\lambda_{CT} \quad (4.1)$$

Où h : Constante de Planck ($6.63.10^{-34} \text{J.s}$)

c : Vitesse de la lumière dans le vide : 3.10^8 m/s .

λ_{CT} : Longueur d'onde de la bande de transfert de charge.

1.5 Détermination du potentiel d'ionisation du donneur (I_P)

Le pouvoir donneur d'électrons d'une molécule donneuse est évalué par son potentiel d'ionisation, qui correspond à l'énergie requise pour extraire un électron d'une orbitale moléculaire occupée la plus élevée.

Les équations suivantes dérivées par Aloisi et Pignataro [12] ont été utilisées pour calculer le potentiel d'ionisation de l'hespéridine, la rutine et le resvératrol :

$$PI \text{ (eV)} = 5,76 + 1,53 \times 10^{-4} \nu_{CT} \text{ pour DDQ} \quad (4.2)$$

$$PI \text{ (eV)} = 5,21 + 1,65 \times 10^{-4} \nu_{CT} \text{ pour TCNE} \quad (4.3)$$

Où ν_{CT} est le nombre d'onde en cm^{-1} de la bande formée suite au transfert de charge entre le donneur et l'accepteur.

1.6 Détermination de l'énergie de résonance (RN) des complexes de transfert de charge

L'équation suggérée par Briegleb et Czekalla. [13] a été utilisée pour estimer l'énergie de résonance (RN) des complexes de TC.

$$\varepsilon_{CT} = 7,7 \times 10^{-4} / [h\nu_{CT} / RN] - 3,5 \quad (4.4)$$

Où ε_{CT} est l'absorptivité molaire du complexe de TC, ν_{CT} est la fréquence du pic de transfert de charge et RN est l'énergie de résonance du complexe à l'état fondamental qui a contribué à la stabilité du complexe.

Nous observons que tous les complexes de TC élaborés dans le cadre de cette étude présentent des valeurs élevées d'énergie de résonance (RN), ce qui atteste de leur stabilité remarquable.

Les valeurs de E_{CT} , I_D et RN pour l'ensemble des complexes de transfert de charge formés sont présentées dans le tableau 4.12.

Tableau 4. 12: Les valeurs de: E_{CT} , I_D et RN de tous les complexes de transfert de charge formés

Complexe	Solvant	λ_{max} (nm)	E_{CT} (eV)	I_D (eV)	RN
[HESP-DDQ]	MeOH	327	3.80	10.43	1.09
		284	4.38	11.14	1.25
	EtOH	284	4.38	11.14	1.25
[HESP-TCNE]	MeOH	327	3.80	10.25	1.09
		283	4.39	11.02	1.25
	EtOH	284	4.38	11.04	1.25
		250	4.97	11.81	1.42
[rutin-DDQ]	MeOH	357	3,48	10.04	0.994
		266	4,67	11.51	1.33
	EtOH	361	3,44	9.99	0.983
		258	4,82	11.69	1.38
[rutin-TCNE]	MeOH	358	3,47	9.82	0.991
		255	4,87	11.68	1.39
	EtOH	362	3,43	9.77	0.980
		257	4,84	11.63	1.38

[RES-DDQ]	MeOH	305	4.08	10.78	1.17
	EtOH	293	4.24	10.98	1.21
[RES-TCNE]	MeOH	294	4.23	10.82	1.21
	EtOH	305	4.08	10.62	1.17

1.7 Détermination de la force de l'oscillateur (f) et du moment dipolaire de transition (μ)

La force d'oscillateur (f) représente une mesure de la probabilité de transition entre les bandes de transfert de charge [14]. Les formules (4.5) et (4.6) nous permettent de déterminer la force d'oscillateur (f) ainsi que le moment dipolaire de transition des complexes de TC.

$$f = 4,32 \times 10^{-9} \int \epsilon_{CT} dv \quad (4.5)$$

Où $\int \epsilon_{CT} dv$ est l'aire sous la courbe représentant le coefficient d'extinction molaire de la bande d'absorption du complexe de TC en fonction de la fréquence. En première approximation :

$$f = 4,32 \times 10^{-9} \epsilon_{CT} v \Delta_{1/2} \quad (4.6)$$

Où ϵ_{CT} est le coefficient d'extinction molaire du CTC et $\Delta_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de la bande de TC.

Les valeurs élevées des forces d'oscillateur calculées sont dues aux valeurs élevées des coefficients d'extinction molaire et indiquent une forte interaction entre le donneur et l'accepteur avec une forte absorption d'énergie et de fortes probabilités de transitions de TC. Cela est aussi renforcé par les valeurs élevées de l'énergie de transition.

Le coefficient d'extinction molaire est associé au moment dipolaire de transition (μ) selon la relation suivante :

$$\mu_{EN} = 0,0952 [\epsilon_{CT} \Delta_{1/2} / \Delta v]^{1/2} \quad (4.7)$$

Où $\Delta v \approx v_{CT}$ à ϵ_{CT} et μ_{EN} est défini comme : $-e \int \Psi_{ex} \sum ri \Psi_g d\tau$.

Des valeurs significatives du moment dipolaire de transition ont confirmé la création de la sphère interne $D^+ - A^-$ des complexes de TC des donneurs avec les accepteurs (DDQ et TCNE) et la force des liaisons formées entre la paire donneur-accepteur.

1.8. Détermination des paramètres thermodynamiques (ΔG°), (ΔH°) et (ΔS°)

L'énergie libre standard de complexation (ΔG°) est associée à la constante de formation du complexe de TC selon l'équation suivante [15] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{CT} \quad (4.8)$$

Où ΔG° représente la variation de l'énergie libre du complexe, R désigne la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T correspond à la température exprimée en kelvins et K_{CT} fait référence à la constante de formation du complexe de TC.

Les valeurs négatives de l'énergie libre obtenues pour les complexes de TC, formés entre chaque donneur (hespéridine, rutin, resvératrol) et chaque accepteur (DDQ, TCNE), témoignent de la stabilité de ces complexes ainsi que de la spontanéité de leur formation.

ΔH° et ΔS° ont été déterminés en fonction de la variation de température des constantes de formation, en appliquant l'équation de Van't Hoff [16].

$$\ln K_{CT} = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (4.9)$$

Où : ΔH° et ΔS° représentent respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation du complexe de TC.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° des complexes de TC, résultant de l'interaction entre l'hespéridine et les accepteurs (DDQ et TCNE), n'ont pas été déterminées, car les constantes de formation de ces complexes demeurent invariables.

Les tableaux 4.13, 4.14 et 4.15 illustrent les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔG°), (ΔH°), (ΔS°), ainsi que celles de la force d'oscillateur (f) et le moment dipolaire de transition (μ) des complexes de TC établis entre l'hespéridine, la rutine et le resvératrol avec les accepteurs π (DDQ, TCNE), respectivement.

Comme il est montré dans ces tableaux, l'enthalpie libre (ΔH°) a des valeurs positives indiquant que les réactions de TC sont endothermiques. En outre, les valeurs négatives de l'énergie libre (ΔG°) indiquent la formation simultanée des complexes de transfert de charge. De plus, les valeurs de ΔG° deviennent de plus en plus négatives à mesure que les valeurs de K_{CT} augmentent. Au fur et à mesure que le lien entre le donneur et l'accepteur devient plus fort et donc que les composants sont soumis à plus de contraintes physiques ou de perte de liberté [12].

Les valeurs élevées des forces d'oscillateur calculées sont dues aux valeurs élevées des coefficients d'extinction molaire et indiquent une forte interaction entre le donneur et l'accepteur avec une forte absorption d'énergie et de fortes probabilités de transitions de TC. Ceci est également soutenu par les valeurs relativement élevées de l'énergie de transition.

Des valeurs élevées du moment dipolaire de transition ont confirmé la formation d'une sphère interne D^+-A^- des complexes de TC des donneurs (rutine et resvératrol) avec les accepteurs (DDQ et TCNE) et la force des bandes formées entre la paire donneur-accepteur.

Tableau 4. 13: Valeurs de (ΔG°), (f) et (μ) des CTC de l'hespéridine avec les accepteurs (DDQ et TCNE).

Complexe	Solvant	λ (nm)	T (K)	ΔG° (J/mol)	f	μ
[HESP-DDQ]	MeOH	327	288	-20376.61	157	103.85
			293	-20730.37		
	298		-21084.13			
	284	288	-20376.61	816	221.00	
		293	-20730.37			
		298	-21084.13			
EtOH	284	288	-23010.49	52.7	55.91	
293	-23499.97					
298	-23809.46					
[HESP-TCNE]	MeOH	327	288	-18724.45	935	235.7
			293	-19049.53		
			298	-19374.61		
			283	-18197.68		
	283	288	-18197.68	168	107.28	
		293	-18513.61			
		298	-18829.54			
		284	288			-22052.71
EtOH	293	-22435.57				
	298	-22818.43				
250	288	-29212.07	93.6	70.08		
	293	-29719.22				
	298	-30226.37				

Tableau 4. 14: Valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , ΔS°), (f) et (μ) des CTC de la rutine avec les accepteurs (DDQ et TCNE).

complexe	Solvant	λ (nm)	T (K)	ΔG° (J/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	f	μ
[Rut-DDQ]	MeOH	357	288	-22052.72	—	—	77.00	75.92
			293	-22435.58			77.00	75.92
			298	-22818.44			77.00	75.92
		266	288	-22052.72			165.0	95.67
			293	-22435.58			165.0	95.67
			298	-22818.44			165.0	95.67
	EtOH	361	288	-22579.49	58.9	281.68	77.80	76.75
			293	-22971.50	77.80	76.75		
			298	-25419.89	38.90	54.27		
		258	288	-22890.77	49.65	250.91	174.0	97.08
			293	-23288.18	174.0	97.08		
			298	-25419.89	87.00	68.78		
[Rut-TCNE]	MeOH	358	288	-23944.32	8.50	112.49	77.20	76.16
			293	-24360.02	77.20	76.16		
			298	-25073.03	77.20	76.16		
		255	288	-22292.16	90.87	391.59	148.0	89.05
			293	-22971.50	148.0	89.05		
			298	-26237.48	74.10	62.93		
	EtOH	362	288	-22052.72	—	—	79.00	77.45
			293	-22435.58			79.00	77.45
			298	-22818.44			79.00	77.45
		257	288	-22292.16			158.0	92.34
			293	-22679.18			158.0	92.34
			298	-23066.19			158.0	92.34

Tableau 4. 15: Valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , ΔS°), (f) et (μ) des CTC du resvératrol avec les accepteurs (DDQ et TCNE).

Complexe	solvant	λ (nm)	T(K)	ΔG° (J/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	f	M
[RES-DDQ]	MeOH	305	288	-20831.56	18.65	137.43	423	164
			293	-21826.58			362	152
			298	-22199.05			362	152
	EtOH	293	288	-22052.72	56.60	273.56	355	148
			293	-24116.42			178	105

			298	-24775.72			178	105
[RES-TCNE]	MeOH	294	288	-20017.45	10.63	106.17	262	127
			293	-20364.98			262	127
			298	-21084.14			196	110
	EtOH	305	288	-18724.46	33.61	181.99	142	95.2
			293	-19877.78			101	80.5
			298	-20539.07			88. 6	75.3

2 ÉTUDE DES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE A L'ETAT SOLIDE

Les complexes de transfert de charge obtenus lors de la réaction de chaque donneur (hespéridine, rutine et resvératrol) avec chaque accepteur (DDQ et TCNE) à l'état solide ont été analysés par spectroscopies IR et RMN du proton.

2.1 Caractérisation des complexes de TC par IR-TF

Les spectres FT-IR des donneurs libres (hespéridine, rutine, resvératrol) et des accepteurs libres (DDQ et TCNE), ainsi que ceux de leurs complexes de transfert de charge résultant de la réaction entre chaque donneur avec chaque accepteur, sont illustrés dans les Figures 4.32 à 4.36. Par ailleurs, l'attribution des bandes spectrales FT-IR caractéristiques est présentée dans les tableaux 4.16 à 4.18.

La formation des complexes de TC lors de la réaction de chaque donneur avec la DDQ ou le TCNE est fortement soutenue par l'observation des bandes infrarouges principales des donneurs (hespéridine, rutin, resvératrol) et celles des accepteurs (DDQ ou TCNE) dans les spectres IR des produits. Ces bandes subissent des décalages plus ou moins importants des valeurs des nombres d'ondes et des variations des intensités des signaux par rapport à ceux des donneurs et des accepteurs libres.

Tableau 4. 16: Bandes caractéristiques dans les spectres IR de l'hespéridine, DDQ, TCNE et leurs complexes de TC

DDQ	TCNE	HESP	[HESP-DDQ]	[HESP-TCNE]	Type de vibration
—	—	(3500-3416.73) _{br}	(3400-3340.27) _{br}	(3495.95-3333.20) _{br}	O-H
—	—	2917.33 _w	2900 _w	2910.46 _w	C-H
—	—	2850.25 _w	2880 _w	2876.86 _w	

2350.48 _m	2259.42 _s 2225.39 _s	—	2205.60 _w	2207.26 _w 2173.55 _w	C≡N
1672.55 _s	—	1644.91 _s	1647.37 _s	1634.53 _s	C=O
1552.69 _s	1568.36 _w	1604.29 _s 1518.48 _s 1442.05 _m	1597.81 _s 1502.14 _s 1448.51 _m	1578.06 _s 1500.92 _s 1440.24 _m	C=C _{aromatique}
—	—	1356.91 _m	1358.16 _m	1336.52 _m	C-O-C
1171.49 _s	1152.97 _s	1182.19 _s	1202.92 _s	1170.06 _s	C-C
890.02 _s	—	—	832.94 _m	—	C-Cl
s, strong ou intense; w, weak ou faible; m, medium ou moyenne; br, broad ou large.					

Pour la réaction de l'héspéridine avec les deux accepteurs (DDQ et TCNE), Nous avons noté les modifications suivantes : la fréquence de vibration de C-C dans le complexe de TC avec DDQ est supérieure à celle observée dans les spectres des donneurs et des accepteurs libres. Cependant les fréquences de vibration de C≡N (2205,60 cm⁻¹) et de C-Cl (832,39 cm⁻¹) dans le complexe de transfert de charge avec le DDQ sont inférieures à celles qui apparaissent sur les spectres de la DDQ libre.

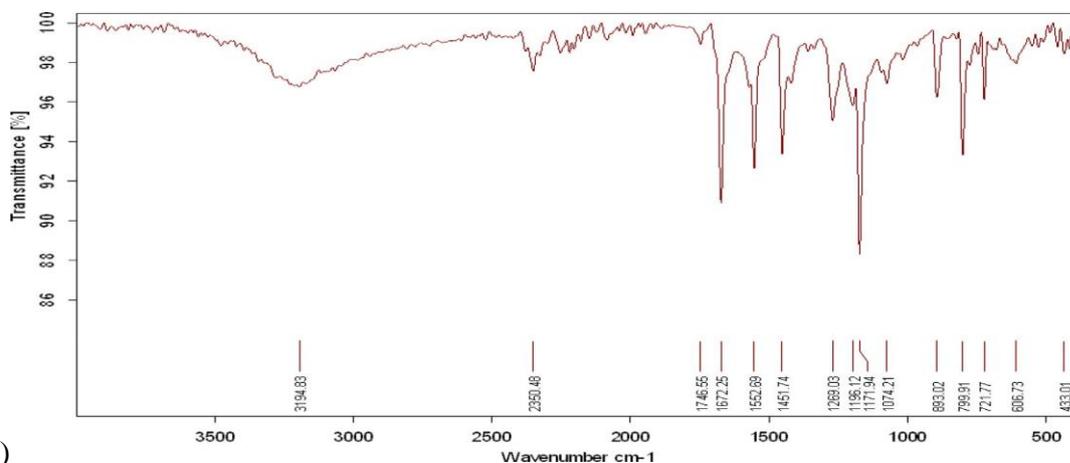
Pour le complexe de TC [HESP-TCNE], nous avons remarqué que les bandes de vibration du groupe C≡N sont décalées à 2207,26 cm⁻¹ et 2173,55 cm⁻¹ alors qu'elles ont été observées à 2259,42 cm⁻¹ et 2225,39 cm⁻¹ dans le spectre IR du TCNE libre.

En outre, les vibrations C=O et C-O-C pour l'héspéridine libre ont été observées à 1644,91 et 1356,91 cm⁻¹ respectivement, tandis que dans le complexe de TC [HESP-TCNE], elles ont subi des changements hypsochromiques à 1634,53 cm⁻¹ et 1336,52 cm⁻¹, respectivement.

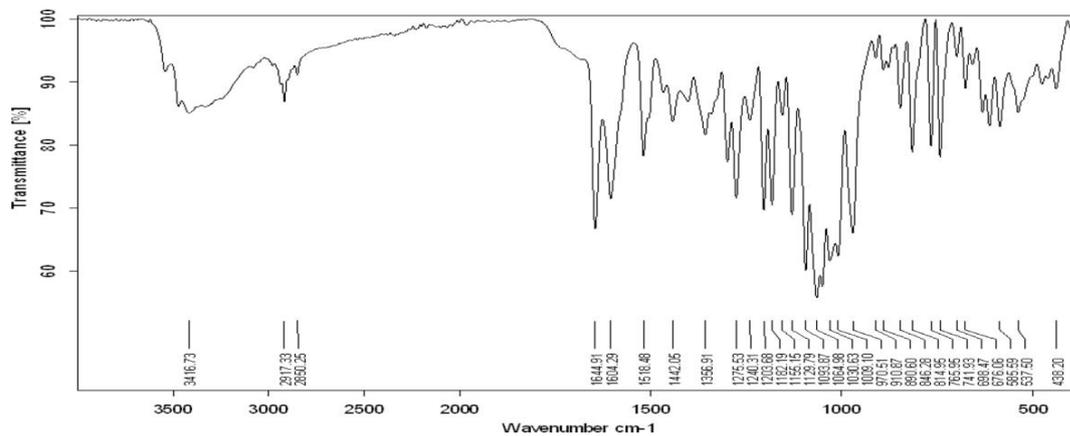
On a également remarqué que dans les deux complexes de TC [HESP-DDQ] et [HESP-TCNE], l'intensité observée du signal $\nu_{C\equiv N}$ diminuait. L'intensité du signal de la bande ν_{O-H} pour le CTC [HESP-TCNE] a diminué tandis que celle du CTC [HESP-DDQ] a augmenté.

Les Figures 4.32 et 4.33 montrent les spectres IR de l'héspéridine, DDQ et TCNE libres et leurs complexes de TC.

(a)



(b)



(c)

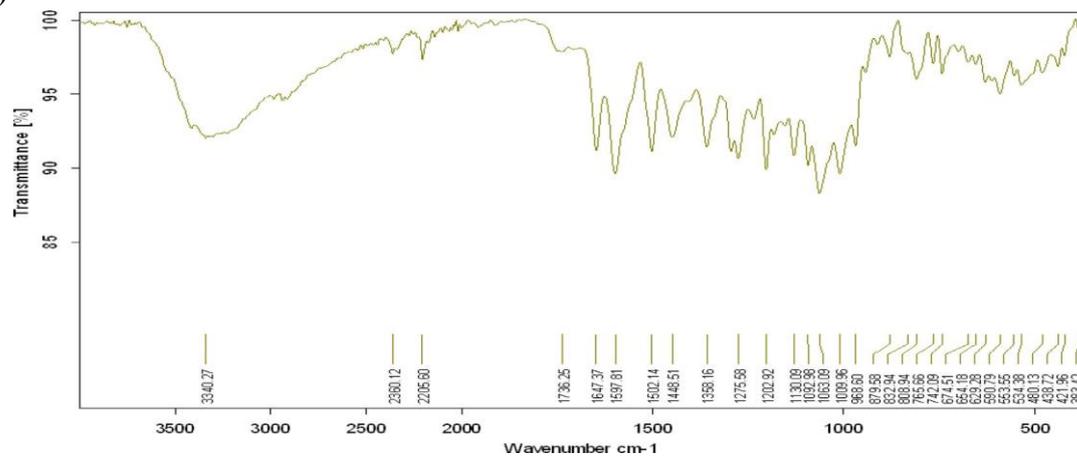


Figure 4. 32 : Spectres IR de (a) DDQ, (b) hespéridine et (c) CTC de [hespéridine-DDQ].

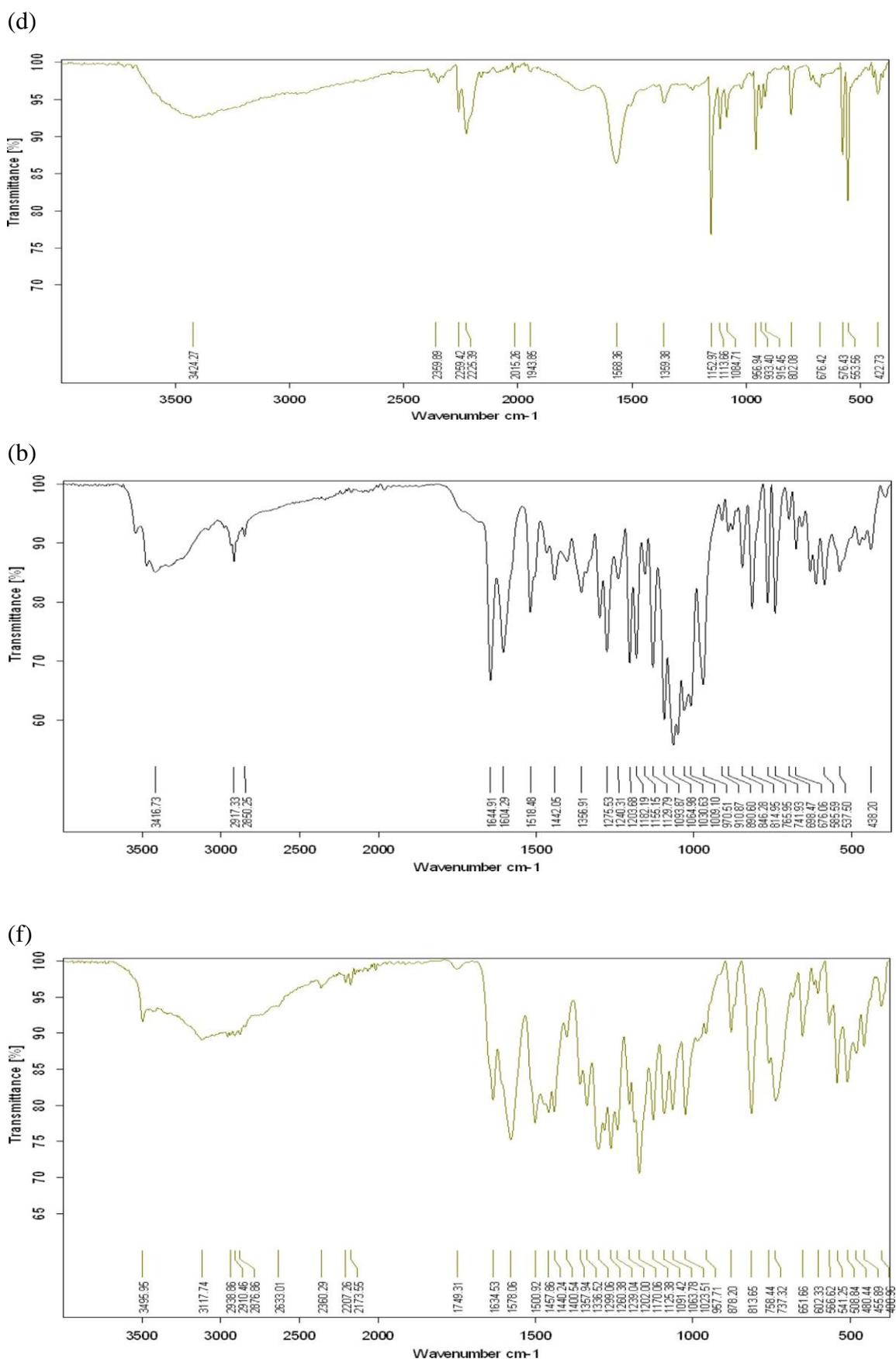


Figure 4. 33 :Spectres IR de (d) TCNE, (b) hespéridine et (f) CTC de [hespéridine-TCNE].

Les spectres IR de la rutine, DDQ et TCNE libres et leurs complexes de TC sont représentés sur les Figures 4.34 et 4.35. Alors que Les caractéristiques de leurs bandes spectrales FT-IR sont présentées dans le tableau 4.18.

Tableau 4. 17: Bandes caractéristiques dans les spectres IR de la rutine, DDQ et leur complexe de TC

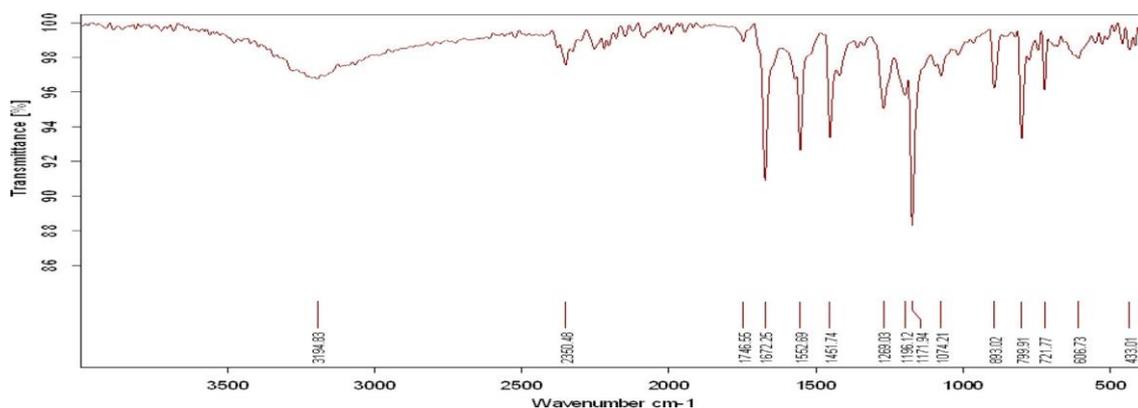
DDQ	TCNE	Rutine	[rutine-DDQ]	[rutine-TCNE]	Type de vibration
—	—	(3525-3330) _{br}	(3334.31-3233.31) _{br}	(3525-3340) _{br}	O-H
—	—	3180 _w 2950 _w	2937.05 _w	3180 _w 2930 _w	C-H
2350.48 _m	2260 _s 2230 _s	—	2203.71 _w	2220 _m 2160 _m	C≡N
1672.55 _s		1660 _s	1652.28 _s	1650 _s	C=O
1552.69 _s	1560 _w	1590 _s	1595.84 _s 1501.10 _s	1600 _s 1550 _w	C=C(aromatique)
—		1360 _m	1359.60 _m	1362 _s	C-O-C
1171.49 _s	1150 _s	1120 _s	1201.50 _s	1120 _m	C-C
890.02 _s		—	880.54 _m		C-Cl
s, strong ou intense ; w, weak ou faible ; m, medium moyenne ; br, broad= large.					

La comparaison entre les trois spectres IR de la DDQ, rutine et leur complexe de TC [rutine-DDQ] montre que ce dernier (le spectre de CTC) rassemble les principales bandes IR du donneur et de l'accepteur et cela indique la formation d'un complexe de TC entre la rutine comme donneur et la DDQ comme accepteur. En outre, les fréquences de vibration de la majorité des bandes infrarouges du complexe formé ont subi une diminution par rapport à celles du donneur et de l'accepteur libres. Par exemple, les fréquences de vibration de C≡N (2203.71 cm⁻¹), C-Cl (880.54 cm⁻¹), O-H (3334.31-3233.31), C-O-C (1359.60 cm⁻¹), C-H (2937.05 cm⁻¹) du complexe de TC ont été décalées vers des valeurs inférieures à celles correspondantes apparaissant sur les spectres du donneur ou de l'accepteur libre. La fréquence de vibration de C-C (1201,50 cm⁻¹) dans le complexe de TC a montré un effet bathochrome par rapport à celle des donneurs et des accepteurs non libres. On remarque également que les intensités des signaux des bandes O-H et C=O ont augmenté par rapport à celles du donneur.

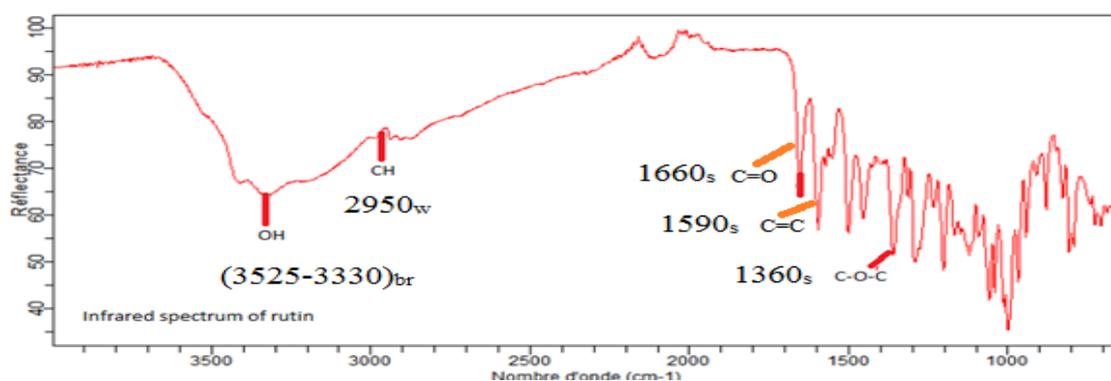
Lors de l'interaction de la rutine avec le TCNE, les fréquences de vibration de : C-H (2930, 2860 cm⁻¹), C≡N (2220, 2160 cm⁻¹), C=O (1650 cm⁻¹) et C-C (1120 cm⁻¹) dans le complexe de

TC ont été décalés vers des valeurs inférieures à celles correspondantes apparaissant sur les spectres du donneur et de l'accepteur libres. Néanmoins, la fréquence de vibration du groupement O-H dans le complexe de transfert de charge (3340 cm^{-1}) a subi un changement bathochrome par rapport à celui du donneur libre. De plus, il a également été remarqué que le signal $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ observé du complexe de TC diminue en intensité, tandis que les signaux $\nu_{\text{O-H}}$ et $\nu_{\text{C-H}}$ du CTC augmentent en intensité.

(a)



(b)



(c)

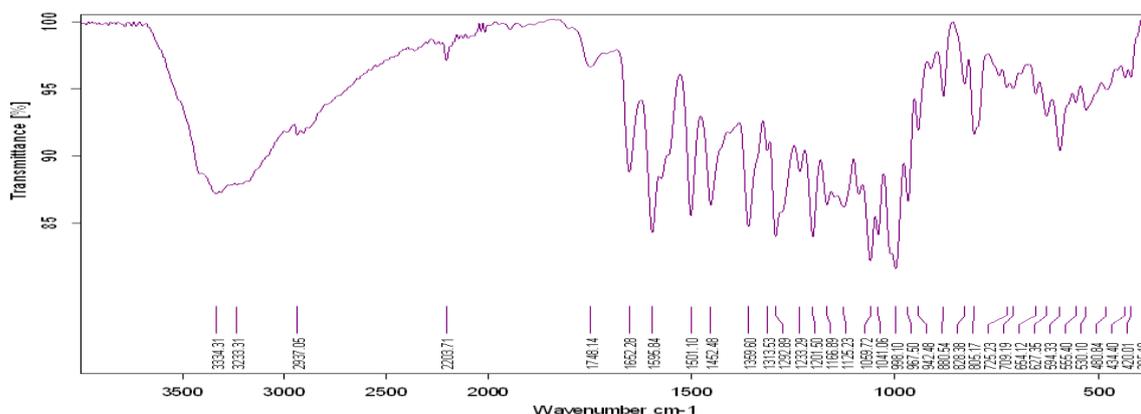
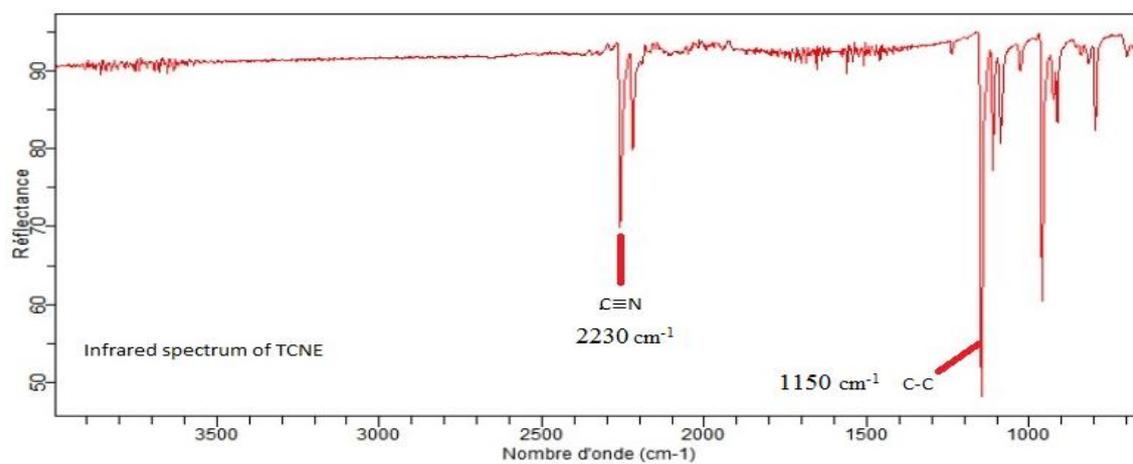
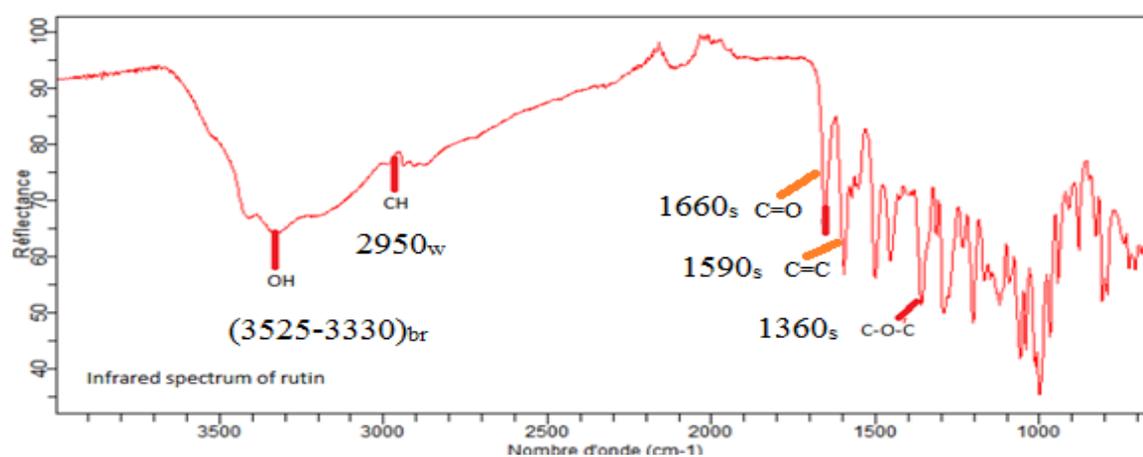


Figure 4. 34 : Spectres IR de: (a) DDQ, (b) rutine, (c) complexe de TC de [rutine-DDQ]

(a)



(b)



(c)

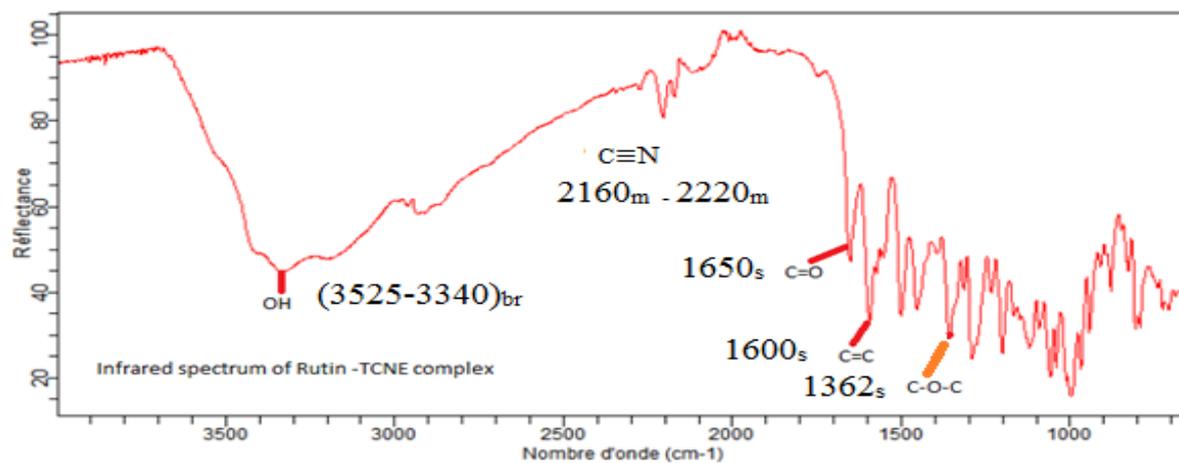


Figure 4. 35 : Spectres infrarouge de (a): TCNE, (b): rutine et (c) leur complexe de TC

Les bandes spectrales FT-IR du donneur libre (resvératrol), des accepteurs libres (DDQ et TCNE), ainsi que leurs complexes de transfert de charge associés, sont illustrés dans la Figure 4.36. Par ailleurs, les attributions de leurs bandes spectrales caractéristiques en FT-IR sont répertoriées dans le tableau 4.18.

Tableau 4. 18: Bandes caractéristiques dans les spectres IR du resvératrol, DDQ, TCNE et leurs complexes de TC.

DDQ	TCNE	resveratrol	[RES-DDQ]	[RES-TCNE]	Type de vibration
—		(3598-3000) _{br}	(3656-3210) _{br}	(3703-3000) _{br}	O-H
— —		2950 _w	2984.67 _s 2901.11 _m	2900 _w 2834 _w	C-H
2350.48 _m	2259.42 _m 2225.39 _m	—	2237.37 _m	2201.31 _s 2172.17 _m	C≡N
1672.25 _s		—	1601.56 _s		C=O
1552.69 _s	1568.36 _m	1605.25 _s 1584.69 _s 1510.99 _s	1511.01 _s 1448.44 _s 1415.12 _m	1585.50 _s 1503.03 _s 1435.92 _s	C=C _{aromatic} C=C _{aliphatic}
1171.94	1152.97 _s	1144.27 _s	1037.97 _s	1147.86 _s	C-C
893.02 _s		—	889.66 _m		C-Cl

Les spectres FT IR ont montré que le resvératrol pur avait une bande d'absorption correspondant aux groupements fonctionnels OH dans la gamme 3598-3000 cm⁻¹. Après la réaction du resvératrol avec le TCNE et la DDQ, la bande d'absorption du groupement OH a été élargie davantage pour le complexe [RES-TCNE] (3703-3000 cm⁻¹) par rapport au complexe [RES-DDQ] (3656-3210 cm⁻¹). Ces effets d'élargissement indiquent la formation de nouvelles liaisons hydrogènes et intermoléculaires avec les accepteurs π.

De plus, pour le complexe de TC [RES-TCNE], nous avons remarqué que les vibrations des groupements C≡N ont été décalées à 2201,31 cm⁻¹ et 2172,17 cm⁻¹, alors qu'elles étaient observées à 2259,42 cm⁻¹ et 2225,39 cm⁻¹ dans le spectre IR du TCNE libre. De plus, les vibrations C–C pour le complexe de TC [RES-TCNE] sont inférieures à celles qui apparaissent sur les spectres du donneur et de l'accepteur libres.

La fréquence de vibration du C-C dans le complexe de TC avec la DDQ est inférieure à celle qui apparaît sur les spectres du donneur libre et de l'accepteur libre. En revanche, les fréquences de vibration de C≡N (2237,37 cm⁻¹), C=O (1601,56 cm⁻¹) et C-Cl (889,66 cm⁻¹) dans le complexe de transfert de charge avec la DDQ sont inférieures à celles qui apparaissent sur le spectre de la DDQ libre. L'analyse FT-IR des accepteurs libres (DDQ, TCNE) et des donneurs

libres (resvératrol) et de leurs complexes de TC [DDQ-RES] et [TCNE-RES] confirme la formation de complexes de transfert de charge.

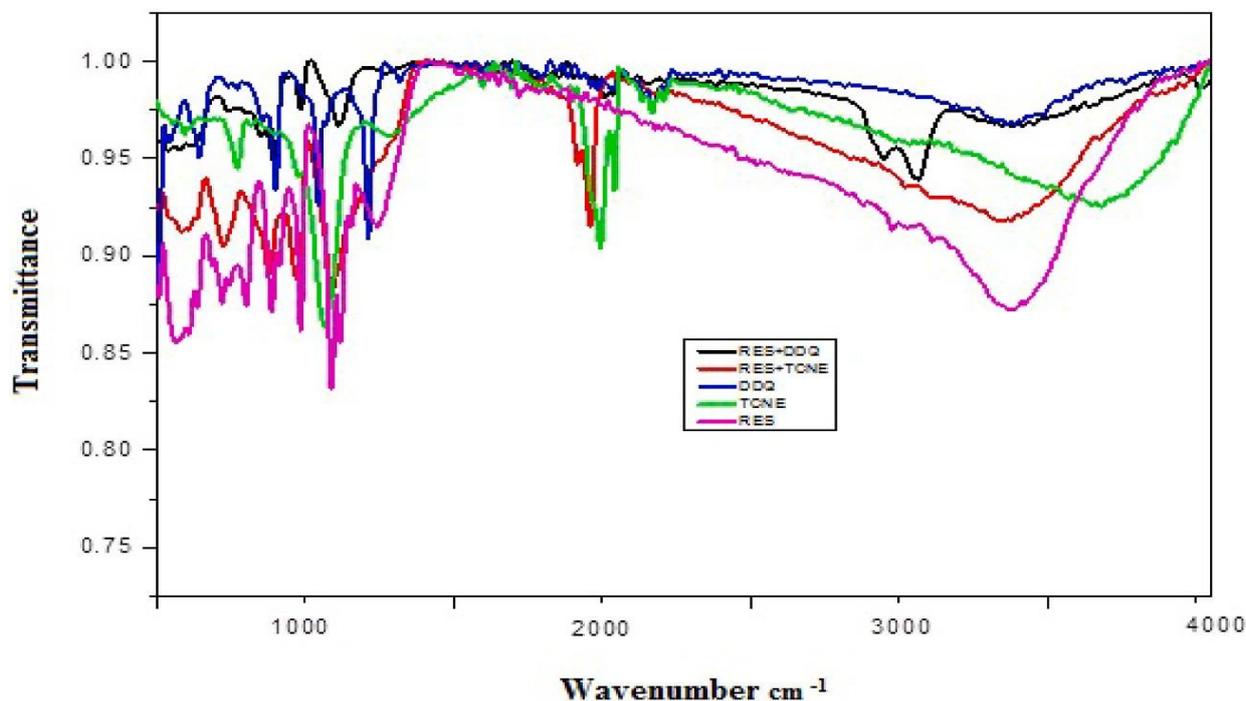


Figure 4.36 : Spectres infrarouges de la DDQ, RES, [RES -DDQ], TCNE et [RES -TCNE].

2.2 Caractérisation des complexes de TC par RMN du proton

2.2.1 La réaction de l'héspéridine avec les accepteurs π

Les spectres RMN du donneur libre et du complexe [HESP-DDQ] sont présentés sur les Figures 4.37 et 4.38. Les déplacements chimiques des protons de l'héspéridine libre et de son complexe de TC avec la DDQ sont présentés dans le tableau 4.19.

Tableau 4. 19: Déplacements chimiques de l'HESP libre et du complexe [HESP-DDQ].

Déplacements chimiques dans l'HESP libre (ppm)	Déplacements chimiques dans le complexe de TC [HESP-DDQ] (ppm)	Observations
1.08, 1.09, 1.24 CH ₃ 6'''	1.3 CH ₃ , 6'''	Décalé vers le bas champ
	2.8 (1H) 3R	Décalé vers le bas champ et plus résolu dans le complexe
3.11-3.54 4''-H, 4'''-H, 2''-H, 3''-H, 3--H, 5''-H', 3'''-H, 6''-H, 5''-H, 2'''-H, 6''-H	3.2 [2H] 4''-H, 4'''-H 3.34 (5H), 2'', 3'', 3-S, 5'', 3''', 3.36 (2-3 H) 6'', 5'', 3.40(2H), 6'' CH ₂ 3.45 (1H) 2'''	Plus résolu dans le complexe

3.77 4' -H, OCH ₃	3.78 (3H) 4' -H, OCH ₃	Décalé vers le bas champ
4.52, 1'''-H	5 (2H) 1''' -H and 1''-H	
4.98, 1''-H		
5.5, 2-H	5.45 , 2-H	Légère déviation vers champ fort
6.124, 6-H	6.2 (2H) 6-H and 8-H	Décalé vers le bas champ
6.148, 8-H		Les H 6 et 8 sont équivalents dans le complexe mais ont montré des signaux différents dans le HESP libre
6.91 (3H) 6'-H , 5'-H, 2'-H	6.99 (3H) 6'-H , 5'-H, 2'-H	Décalé vers le bas champ

La plupart des protons ont subi des changements dans le complexe [HESP-DDQ] par rapport à l'HESP libre. Le 6''-H (CH₃) de la fraction sucre a été déplacé vers le bas champ. Les autres protons de la fraction sucre apparaissant sous la forme d'un multiplet dans la gamme 3,11–3,54 ppm, sont apparus plus séparés et plus résolus dans le complexe [HESP-DDQ], à l'exception des protons 1'''-H et 1''-H qui sont apparus à la même position et ont subi un décalage vers le bas champ.

Les protons 6-H et 8-H du cycle A sont magnétiquement équivalents dans le complexe et sont apparus au même déplacement chimique mais ont montré des signaux différents dans l'HESP libre, ils ont subi un déplacement vers le bas champ et sont donc plus susceptibles d'être impliqués dans le processus de transfert de charge.

Les protons du cycle B ; 6'-H, 5'-H et 2'-H sont apparus à la même position dans les deux spectres de l'hespéridine libre et dans le complexe, mais un déblindage a été observé dans le complexe. Les données spectroscopiques de l'HESP obtenues dans cette étude sont en parfait accord avec celles rapportées par Nieto et Gutierrez [17].

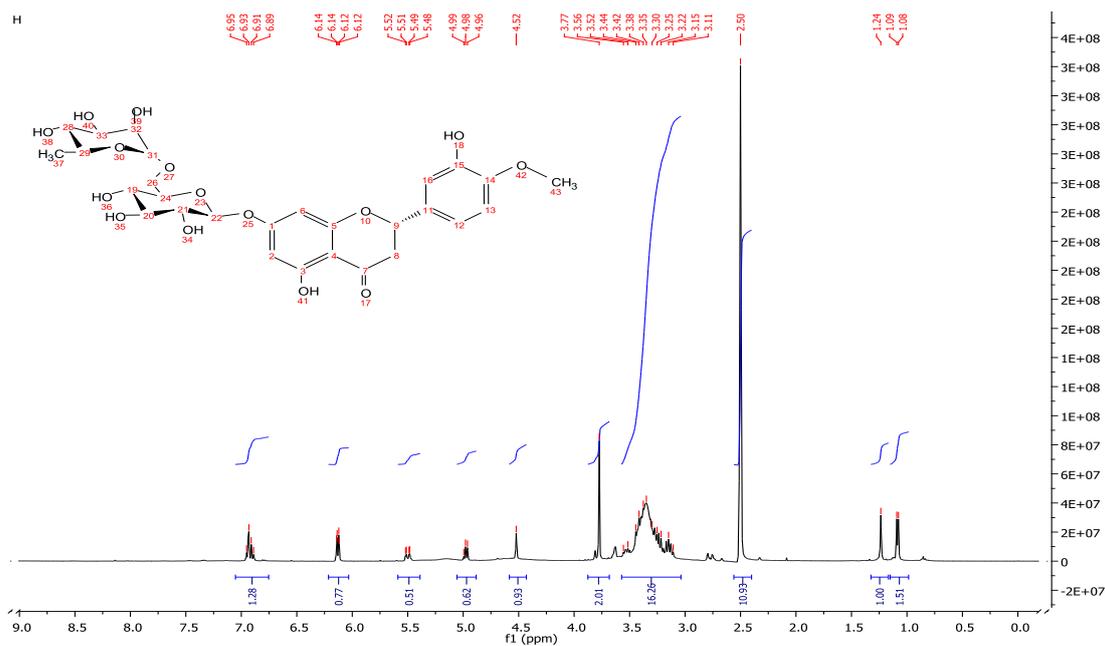


Figure 4.37 : Spectre RMN ^1H de l'HESP libre dans le DMSO

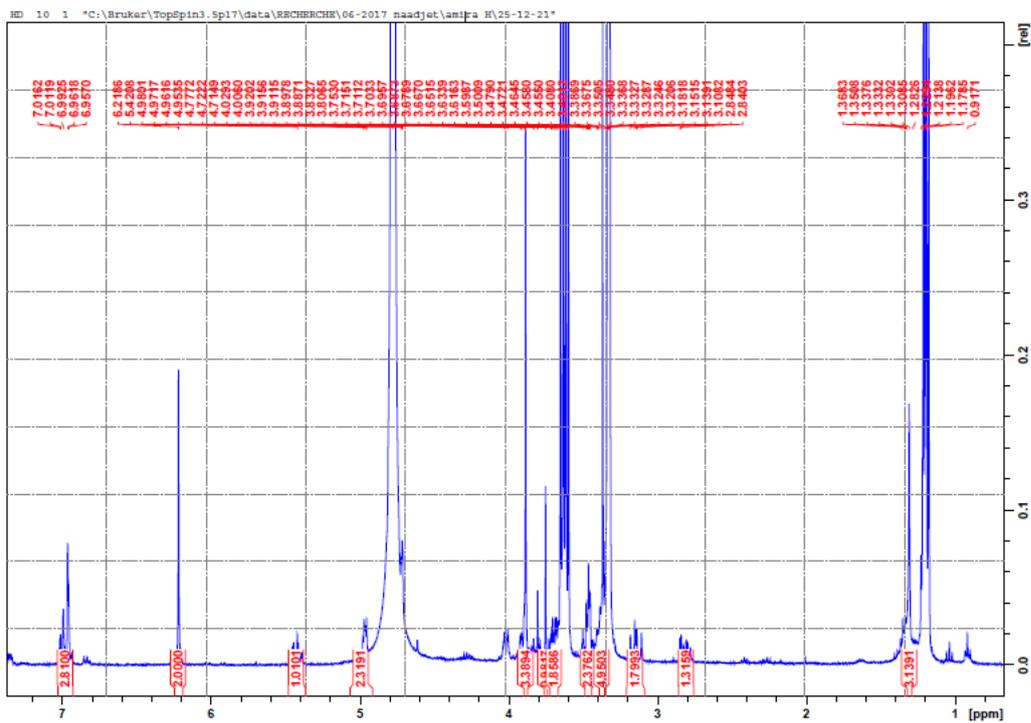


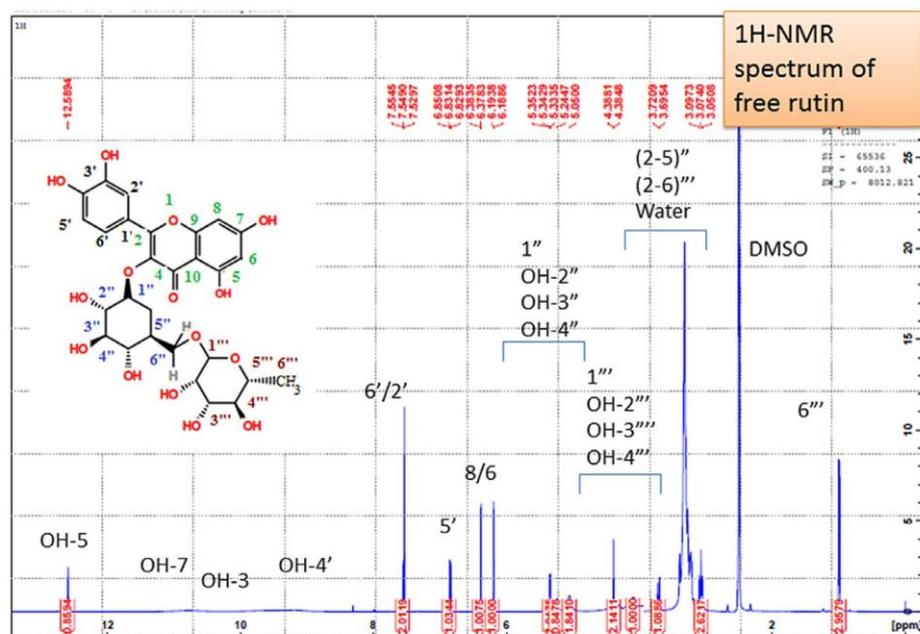
Figure 4.38 : Spectre RMN- ^1H du complexe [HESP-DDQ] dans DMSO

2.2.2 La réaction de la rutine avec les accepteurs π

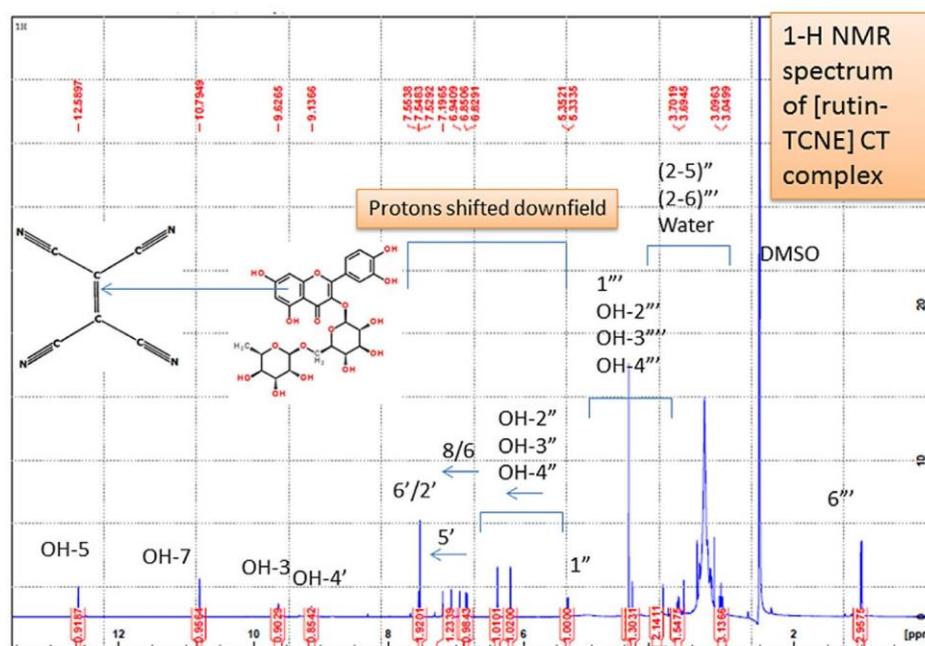
Les spectres RMN du donneur libre et du complexe [rutine-TCNE] sont présentés sur la Figure 4.39. Les déplacements chimiques des protons de la rutine libre et de son complexe de TC avec le TCNE sont présentés dans le tableau 4.20.

Tableau 4. 20: Déplacements chimiques de la rutine libre et du complexe [rutine-TCNE].

Attribution du déplacement chimique (ppm) dans la rutine libre	Attribution du déplacement chimique (ppm) dans le complexe [rutine-TCNE]	Commentaires	
0.98 (6'''-H)	0.98 (6''' -H)	Inchangé dans le complexe	
3.05-3.09(2''-6'' -H) (2-5''' -H) water	3.05-3.09(2''-6'' -H) (2-5''' -H) water		
3.69-4-36 (1''' -H, OH-2''' OH-3''' , OH'4''')	3.69-4-36 (1''' -H, OH-2''' OH-3''' , OH'4''')		
5.05-5.36 (1'' -H, OH-2'', OH-3'',OH-4'')	5.34 (1''-H)	Déblindé dans le complexe	
	6.25- 6.82		
	6.19(6-H)		6.85
	6.37(8-H)		6.94
6.83 (5'-H)	7.19		
7,54 (2'-H/6'-H)	7,54 (2'-H/6'-H)	Inchangé dans le complexe	
	9.13 (OH-4')	Faible résolution dans la rutine seule plus observable dans le complexe	
	9.62 (OH-3')		
	10.79 (OH-7)		
12.58(OH-5)	12.58(OH-5)	Inchangé dans le complexe	



a



b

Figure 4. 39 : Spectres ^1H -RMN de (a) la rutine libre (b) complexe de TC [Rutine-TCNE] dans le DMSO.

Les données RMN de la rutine étaient en pleine concordance avec celles précédemment rapportées par Queiroz et al, et Pivec et al. [14,18]. Il convient de noter que la plupart des déplacements chimiques pour les protons de la fraction sucre du complexe [rutine-TCNE] (0,98–5,36 ppm) (voir tableau 4.20) n'ont pas été affectés par le transfert de charge et sont les mêmes pour la rutine libre et son complexe de TC avec le TCNE. Alors que les protons aux

positions 6 et 8, ainsi qu'à la position 5r-H dans la rutine libre ont été déplacés vers le bas de 6,19 ppm (6-H), 6,37 ppm (8-H) et 6,83 ppm (5r-H) à 6,85 ppm (6-H), 6,9 ppm (8-H), 7,19 ppm (5r-H) respectivement dans le complexe [rutine-TCNE]. Cela indique clairement que ces protons sont plus susceptibles d'être transférés de la rutine au TCNE.

2.2.3 La réaction du resvératrol avec les accepteurs π

Les spectres RMN du resvératrol libre (RES) et des complexes de TC [RES-DDQ] et [RES-TCNE] sont présentés sur la Figure 4.40. Les déplacements chimiques des protons du resvératrol libre et de ses complexes de TC avec la DDQ et le TCNE sont présentés dans les tableaux 4.21.

Tableau 4. 21: Déplacements chimiques du RES libre et des complexes [RES-DDQ] et [RES-TCNE].

Signal (ppm) et Attribution	Signal (ppm) et Attribution	$\Delta T\delta$	Commentaire	Signal (ppm) et Attribution	$\Delta\delta$	Commentaire
Resveratrol	[RES- DDQ]			[RES-TCNE]		
6.1 (1H), t H4	6.2(1H), t H4	0.1	Déblindage (champ faible)	6.17(1H), t , H4	0.07	Déblindage
6.39(2H), d, H6 H2	6.47(2H), d,H6 H2	0.08	Déblindage	6.46(2H), d H6 H2	0.07	Déblindage
6.72(2H), d,H5'H3'	6.78(2H), d,H5'H3'	0.06		6.77(2H),d,H5'H3'	0.05	
6.8(1H), d,Ha	6.82(1H), d,Ha	0.01	Aucun changement	6.82(1H), d, Ha	0.01	Aucun changement
6.9 (1H), d, Hb	6.97(1H), d, Hb	0.07	Déblindage	6.97(1H), d,Hb	0.07	Déblindage
7.4 (2H), d,H2'H 6'	7.35(2H), d,H2' H6'	-0.05	Léger blindage	7.36(2H),d,H2'H 6'	-0.04	Léger blindage

Le spectre RMN du resvératrol pur montre six signaux qui peuvent être attribués comme suit : 6,1 ppm (1H), s, H4; 6,39 ppm (2H), d, H2, H6 ; 6,72 (2H), d, H3 ; H5' ; 6,8 ppm (1H), d, Ha, 6. 9 (1H), Hb; 7,4 ppm (2H), H2', H6'.

Lorsque le resvératrol interagit avec les accepteurs π , on peut observer que presque tous les déplacements chimiques se sont décalés légèrement vers le bas du champ à cause du phénomène de déblindage (tableau 4.20).

Le proton H4 a été déplacé vers le bas du champ avec un $\Delta\delta$ de 0,1 pour le complexe [RES – DDQ]. Le même proton a subi le plus grand déplacement vers le bas ($\Delta\delta = 0,07$) pour le complexe [RES–TCNE]. On peut donc en déduire que c'est le site le plus probable d'interaction donneur-accepteur. Les protons H2 et H6 ont également été déplacés avec la même magnitude pour les deux complexes. Le proton Ha du pont éthylène présente la moindre modification en déplacement chimique après complexation avec les deux accepteurs π , mais le proton b du pont éthylène a subi le même déplacement que les protons H2 et H6 du cycle A.

Les seuls protons qui ont subi un blindage sont les protons H2' et H6' du cycle B, ce qui indique que ces protons pourraient bien être impliqués dans le processus de transfert de charge.

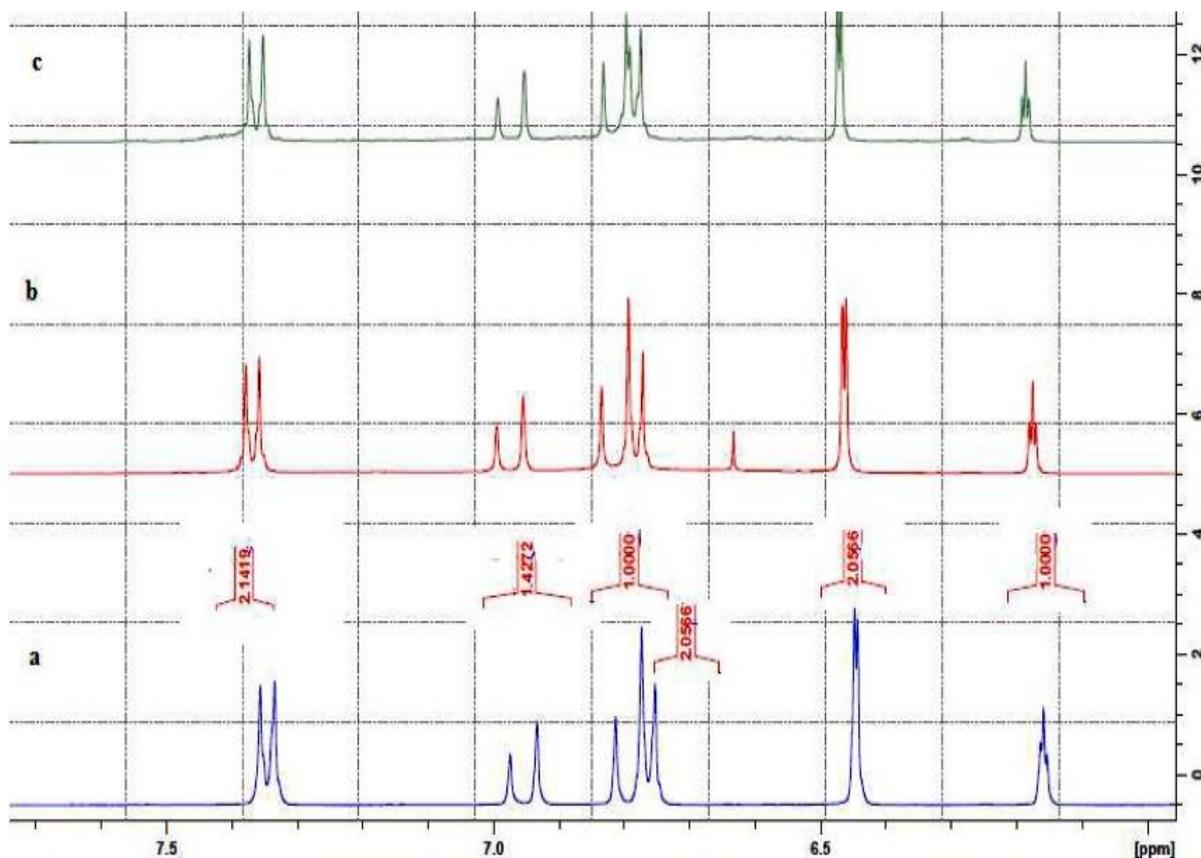


Figure 4. 40: Spectres ^1H RMN de a: RES libre, b: [RES -TCNE], c: [RES -DDQ]

Références bibliographiques

- [1] A.S. MEYER, H.A.J Gilbert, 8 25 50 75, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957), 49–53. doi:[10.1021/ja01558a011](https://doi.org/10.1021/ja01558a011).
- [2] J.S. Renny, L.L. Tomasevich, E.H. Tallmadge, D.B. Collum, Method of continuous variations: applications of job plots to the study of molecular associations in organometallic chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 52 (46) (2013) 11998, <https://doi.org/10.1002/anie.201304157>
- [3] Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. (1949). "A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons". Journal of the American Chemical Society. 71 (8). American Chemical Society (ACS): 2703–2707. doi:10.1021/ja01176a030. ISSN 0002-7863.
- [4] A.E. Mourad, Charge-transfer complexes of benzanilides with π -acceptors, Spectrochem. Acta 44 (1988) 53–56, doi:[10.1016/0584-8539\(88\)80260-5](https://doi.org/10.1016/0584-8539(88)80260-5).
- [5] K. Ganesh, C. Balraj, A. Satheshkumar, K.P. Elango, Spectroscopic studies on the formation of charge transfer complexes of L-phenylalanine with 2,3,5- trichloro-6-alkoxy-1,4-benzoquinones in aqueous medium, Arab. J. Chem. 12 (2019) 503–514, doi:[10.1016/j.arabjc.2014.10.020](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.020).
- [6] J. Tan, H. Huang, D. Wang, S. Qin, X. Xiao, Z. Chen, D. Liu, L. Wang, Charge transfer complex-doped single-walled carbon nanotubes with reduced correlations between electrical conductivity and Seebeck coefficient for flexible [thermoelectric generators](https://doi.org/10.1039/d0tc00611d), J. Mater. Chem. C 8 (2020) 4827–4835, doi:[10.1039/d0tc00611d](https://doi.org/10.1039/d0tc00611d).
- [7] G. Suresh, N. Venkatesh, B. Naveen, V. Mahipal, M. Madhavi, T. Parthasarathy, DNA binding, DFT and spectroscopic studies of a charge transfer complex consisting of a bioactive donor 1-(2-Methylbenzyl) piperazine, J. Solut. Chem. 49 (2020) 777–797, doi:[10.1007/s10953-020-00989-x](https://doi.org/10.1007/s10953-020-00989-x).
- [8] G. Deboer, J.W. Burnett, A. Fujimoto, M.A. Young, Photodissociation dynamics of the charge-transfer state of the $C_6H_6-I_2$ complex, J. Phys. Chem. 3654 (1996) 14882–14891.

- [9] S. Iwata, J. Tanaka, S. Nagakura, Molecular complexes between 1,2,4,5-tetra- cyanobenzene and some aromatic electron donors, *J. Am. Chem. Soc.* (1966) 2287.
- [10] B.B. Chattopadhyay, P. Bhowmik, Solvent effect on the thermodynamic and spectrophotometric properties of charge-transfer complexes-II, *Spectrochim. Acta* 37A (1981) 5–9.
- [11] G. Briegleb, Electron affinity of organic molecules, *Angew. Chem.* 3 (1964) 617– 632, doi:[10.1002/anie.196406171](https://doi.org/10.1002/anie.196406171).
- [12] G. Aloisi, S. Pignatoro, Molecular complexes of substituted thiophens with σ and π acceptors, charge transfer spectra and ionisation potentials of the donors, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 69 (1973) 534–539 *Faraday Transactions 1*, doi:[10.1039/F19736900534](https://doi.org/10.1039/F19736900534).
- [13] G. Briegleb, J. Czekalla, Intensity of electron transition bands in electron donor-acceptor complexes, *Z. Phys. Chem.* 24 (1960) 37–54 (Frankfurt).
- [14] E. Queiroz, J.L. Wolfender, K. Hostettmann, Modern approaches in the search for new lead antiparasitic compounds from higher plants, *Curr. Drug Targets* 10 (2009) 202–211, doi:[10.2174/138945009787581113](https://doi.org/10.2174/138945009787581113).
- [15] A. Mostafa, H.S. Bazzi, Synthesis and spectroscopic studies on charge – transfer molecular complexes formed in the reaction of imidazole and 1- benzylimidazole with σ and π -acceptors, *Spectrochim. Acta Part A* 79 (2011) 1613–1620, doi:[10.1016/j.saa.2011.05.021](https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.05.021).
- [16] Y. Inoue, T. Hakushi, Y. Liu, L.H. Tong, B.J. Shen, D.S. Jin, Thermodynamics of molecular recognition by cyclodextrins. 1. Calorimetric titration of inclusion complexation of naphthalenesulfonates with .alpha.-, .beta.-, and .gamma.- cyclodextrins: enthalpy-entropy compensation, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 475–481, <https://doi.org/10.1021/ja00055a017>.

[17] J.L. Nieto, A.M. Gutierrez, ¹H NMR Spectra at 360 MHz of diosmin and hesperidin in DMSO solution, *Spectrosc. Lett. Int. J. Rapid Commun.* 19 (1986) 427–434, doi:[10.1080/00387018608069253](https://doi.org/10.1080/00387018608069253).

[18] T. Pivec, R. Kargl, U. Maver, M. Bračič, T. Elschner, E. Žagar, L. Gradišnik, K.S. Kleinschek, Chemical structure-antioxidant activity relationship of water- based enzymatic polymerized rutin and its wound healing potential, *Polymers* (2019) 11, doi:[10.3390/polym11101566](https://doi.org/10.3390/polym11101566).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans le cadre de cette étude, nous avons effectué la complexation par transfert de charge tant en solution qu'à l'état solide de trois composés polyphénoliques (l'héspéridine, la rutine et le resvératrol) comme donneurs avec les deux accepteurs π (DDQ et TCNE).

La complexation en solution a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible dans deux solvants (méthanol et éthanol) et à trois températures différentes (15°C, 20°C et 25°C). L'apparition d'une nouvelle bande d'absorption, qui ne se situe ni dans la zone d'absorption du donneur ni dans celle de l'accepteur, ainsi que le décalage des bandes d'absorption des complexes de TC vers des longueurs d'onde plus élevées ou, à l'inverse, vers des longueurs d'onde plus basses. (Effet bathochrome, effet hypsochrome), l'augmentation ou la diminution de l'absorbance (effet hyperchrome, effet hypochrome) et l'apparition des points isobestiques dans les spectres UV-Visible des complexes de transfert de charge sont tous des indicateurs correspondant à la formation de complexes de transfert de charge.

La stœchiométrie des complexes de TC formés a été déterminée par la méthode des rapports molaire pour tous les complexes sauf celle du complexe formé entre le resvératrol et la DDQ dans lequel nous avons utilisé la méthode des variations continues de Job, la stœchiométrie s'est avérée être (1:1) pour tous les complexes.

Les résultats obtenus lors de ce travail ont montré la formation des complexes de TC de grande stabilité en raison des valeurs élevées de leur constantes de formation (K_{CT}), ce qui est principalement dû au grand pouvoir donneur des polyphénols, d'une part, et d'autre part, à la forte affinité électronique des accepteurs (DDQ et TCNE). L'évaluation des paramètres thermodynamiques (ΔG°), (ΔH°) et (ΔS°) a montré que les réactions de complexation étaient endothermiques, spontanées et provoquaient une augmentation de l'entropie. D'autres facteurs physiques des complexes de TC ont été évalués aussi tels que ϵ_{CT} , E_{CT} , I_p , RN , f et μ .

Pour les complexes de TC formés avec l'héspéridine, on a constaté que les valeurs de K_{CT} des complexes de TC avec la DDQ sont supérieures à celles avec le TCNE et K_{CT} des complexes de TC formés dans l'éthanol sont supérieurs à ceux formés dans le méthanol. Les valeurs des constantes de formation de ces complexes de TC n'ont pas été affectées par l'augmentation de température dans la plage de 15 °C à 25 °C et ceci indique la grande stabilité de ces complexes.

Alors que pour les complexes formés avec la rutine, le complexe de TC [rutine-TCNE] était plus stable dans le méthanol que dans l'éthanol, mais l'inverse était vrai pour le complexe

[rutine-DDQ] et c'était le même résultat que nous avons obtenu lors de l'interaction du resvératrol avec les mêmes accepteurs. Les résultats révèlent que les valeurs de K_{CT} du complexe de TC [Rut-DDQ] restent inchangées dans la plage de température de 15 °C à 25 °C dans le méthanol, ce qui signifie que la stabilité de ce complexe n'est pas affectée par la température. Cependant, les valeurs de K_{CT} pour le complexe [Rut-DDQ] augmentent avec l'augmentation de température, dans l'éthanol. Pour [Rut-TCNE] dans l'éthanol, les valeurs de K_{CT} sont constantes dans la plage de température de 15 °C à 25 °C, ce qui indique la grande stabilité de ce complexe dans l'éthanol, tandis que les valeurs de K_{CT} pour [Rut-TCNE] dans le méthanol augmentent avec l'augmentation de température.

Les résultats concernant les complexes de TC associés au resvératrol indiquent que les constantes de formation de ces complexes augmentent de façon régulière avec la température. L'influence de la température sur la constante de formation du complexe de TC [RES-DDQ] dans l'éthanol s'est révélée plus marquée que celle observée pour le même complexe dans le méthanol.

Les complexes de TC en phase solide ont été synthétisés dans le méthanol et analysés à l'aide des techniques spectrométriques IR et RMN.

Le spectre infrarouge du produit de réaction pour chaque complexe présente les principales bandes infrarouges du donneur et de l'accepteur. Des variations dans les valeurs des nombres d'onde des bandes ainsi que des modifications de l'intensité des bandes ont été observées.

Les fréquences de vibrations pour certaines liaisons du complexe de TC ont subi des décalages bathochrome ou hypsochrome par rapport à celles du donneur libre et/ou de l'accepteur libre. La spectroscopie RMN a permis de mettre en évidence les protons affectés par le transfert de charge. L'ensemble de ces résultats soutiennent la formation de complexes de transfert de charge (TC) entre chaque donneur (hespéridine, rutine, resvératrol) avec chaque accepteur (DDQ, TCNE).