REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

Melle KAZI TANI Imane
Melle BOUAZZA ABID Amina Rania

Sur le thème

Contribution d'un ligand histaminique à l'élimination des métaux lourds des solution aqueuses et des eaux usées

---

Soutenu publiquement le 8 Juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Makhokhi Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme Belfilali Imane	MCA	Université de Tlemcen	Encadrante
Mr Benguella Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
Mr Belkhodja Abdelmajid	MCB	Université de Tlemcen	Examinateur

Année Universitaire : 2023 ~ 2024

Dédicace

***À** ma famille, Vous êtes les piliers de ma vie, ceux qui m'entourent d'amours, de soutien et de joie.*

***À** ma mère Khalida, tu es mon havre de paix et mon refuge. Merci pour ton amour inconditionnel, tes encouragements et ta présence constante.*

***À** ma sœur Zineb, mon âme-sœur, mon alliée la plus fidèle. Tu es une personne extraordinaire et je suis tellement chanceuse de t'avoir dans ma vie.*

***À** mes deux frères Omar et Ibrahim*

***À** mon père, mon héros, qui est toujours là à ma rescousse même dans les moments les plus délicats.*

***À** mes amis, Rim, Ilham et Nisreen, vous êtes mes complices d'aventures, mes confidentes et mes rayons de soleil.*

***À** ma partenaire, Rania, merci pour ton soutien, ton esprit d'équipe et ton engagement sans failles tout au long de ce travail.*

KAZI TANI Imane

Dédicace

***À** celle qui a été mon soutien dans la vie et une source de force pour moi dans les moments de faiblesse, à ma chère MAMA.*

***À** ceux qui ont travaillé durs et qui ont veillé des nuits pour moi. À ceux qui j'étais, et je serai toujours, une fierté, à mon cher père.*

***À** mes frères, YASSER et REDA, pour leur soutien moral et leurs précieux conseils tout ou long de mes études.*

***À** celui qui a cru en mes capacités depuis le début, à celui qui m'a soutenu depuis toujours, à celui qui est toujours fier de moi, à mon cher oncle Mostafa.*

***À** ma chère partenaire Imane, pour son entente et sa sympathie.*

Bouazza Abid Amina Rania

REMERCIEMENTS

Ce travail de master a été réalisé au laboratoire de chimie inorganique et environnement (ICIE) à l'université Aboubekr Belkaid Tlemcen.

On tient à remercier tout d'abord notre encadrante Madame ***BELFILALI Imane,*** *professeur à l'université de Tlemcen pour son encadrement précieux tout au long de l'élaboration de ce mémoire. Ses conseils avisés, sa patience et sa disponibilité ont été d'une aide inestimable pour l'avancement de notre projet.*

On remercie également les membres du jury :

Mr MAKHOKHI Benamar, professeur à l'université de Tlemcen de nous avoir honoré par sa présence en tant que président de jury.

Mr BENGUELLA Belkacem, professeur à l'université de Tlemcen pour ses précieux conseils et sa présence en tant qu'examinateur.

Mr Belkhodja Abdelmajid, professeur à l'université de Tlemcen pour sa disponibilité et avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examinateur.

On tient à remercier aussi le technicien de LCIE Mr BOUZIANI Mohammed pour son aide au laboratoire.

SOMMAIRE

Introduction générale 2
Chapitre I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 4
I. L'histamine 5
I.1-Introduction 5
I.2-Présentation d'histamine 5
I.3- Occurrence naturel 6
I.4-Les complexe métalliques des histamines 7
I.4.1 Définition d'un complexe 7
I.4.2 Types des complexes 7
I.5-Applications des histamines 14
II. Métaux et environnement 14
II.1-Introduction 14
II.2-Définition 15
II.3-Classification des métaux lourds 15
II.3.1 Les métaux essentiels 15
II.3.2 les métaux toxiques 16
II.4-Les effets sur la santé 17
II.5-Les effets sur l'environnement 18
II.6-Les normes 19
II.7-Procédés de décontamination métallique de l'eau 20
II.8-Chelatation complexation 20
II.8.1 Définition 20
II.8.2 La sphère de coordination 21
Chapitre II: PROSEDURE EXPERIMENTALE 23
i. Synthèse du ligand K1 24
ii. Caractérisation 24
1.Spectroscopie UV-Visible 24
2.Spectroscopie Infra-Rouge IR 25
3.Spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire RMN 26
4.Spectroscopie de masse SM 26
5.Spectroscopie d'adsorption atomique SAA 27
iii. Cinétique d'adsorption : Méthodologie Expérimentale 28
Chapitre III: RESULTATS ET DISCUSSIONS 29

I. Le ligand K1 30
I.1 Identification et Profil du Ligand K1 30
I.2 Exploration Spectrale du ligand K1 30
I.2.1 Analyse du spectre IR 30
I.2.2 Décryptage du spectre RMN^{1}H 34
I.2.3 Analyse du spectre électronique 36
I.2.4 Spectre de masse 37
II. Étude cinétique 38
II.1 Effet du temps de contact 38
II.2 Influence du pH 41
II.3 Influence de la température 44
II.4 Étude thermodynamique des interactions métal-ligand 47
Conclusion 51
Références bibliographiques 53

Liste des figures

Figure 1 : Représentation schématique de la structure de l'histamine 5
Figure 2 : Représentation schématique de la biosynthèse de l'histamine 5
Figure 3 : Représentation schématique de la tautomérie de l'histamine 6
Figure 4 : Illustration schématique de la coordination de l'histamine avec un cation métallique9
Figure 5 : Schéma des structures des complexes :
a) CuH(his),b) Cu(his), c) Cu(his)(OH), d) $Cu(H_2O)$(his), e)Cu(OH)(his)$(H2O)_3$..... 10
Figure 6 : Schéma de la structure d'un nouveau complexe de Platine (II) dérivé de l'histamine11
Figure 7 : Schéma de la structure d'un nouveau complexe de cuivre(II)issu de l'histamine... 13
Figure 8 : Représentation schématique de la structure cristallin d'un complexe polynucléaire de cuivre (II) et nickel (II) $[Cu(his)_2][Ni(CN)_4]$..... 13
Figure 9 : Sphère de coordination et de complexation 22
Figure 10 : Structure du ligand K1 24
Figure 11 : Spectre Infrarouge : Exploitation du domaine électromagnétique 26
Figure 12 : Spectre IR de ligand K1 33
Figure 13 : Spectre RMN-1H du ligand K1 35
Figure 14 : Spectre UV-visible du ligand K1 36
Figure 15 : Spectre de masse du ligand K1 37
Figure 16 : Etude de la cinétique de complexation du Cu(II)-K1 38
Figure 17: Etude de la cinétique de complexation du Cd(II)-K1 39
Figure 18:Etude de la cinétique de complexation du Co(II)-K1 39
Figure 19: Etude de la cinétique de complexation du cadmium, cuivre et cobalt par K1.... …40
Figure 20: Impact du pH sur la dynamique de complexation du cuivre(II) par le ligand K1 .. 41
Figure 21: Impact du pH sur la dynamique de complexation du cadmium(II) par le ligand K142
Figure 22 : Impact du pH sur la dynamique de complexation du cobalt(II) par le ligand K1 . 42
Figure 23: Impact du pH sur la dynamique de complexation des trois métaux lourds par le ligand K1 43
Figure 24: Influence de la température sur l'équilibre de complexation du cuivre(II) à avec le ligand K1 44
Figure 25: Influence de la température sur l'équilibre de complexation du cadmium(II) à avec le ligand K1 45
Figure 26: Influence de la température sur l'équilibre de complexation du cobalt(II) à avec le ligand K1 45

Figure 27: Influence de la température sur l'équilibre de complexation des trois métaux lourds avec le ligand K1 46
Figure 28: Détermination des enthalpies et des entropies des métaux lourds par notre ligand K1 47

Liste des tableaux

Tableau 1 : Normes de rejet d'effluent en Algérie 19
Tableau 2 : Normes des rejets industriels de quelques pays industriels 19
Tableau 3: Caractéristiques physiques du ligand K1 30
Tableau 4: Bandes principales d'absorption IR (cm-1) du ligand K1 31
Tableau 5: Résultats de la spectroscopie RMN-1 H pour le ligand K1 34
Tableau 6: Niveau de complexation des métaux lourds à 20°, 40° et 60°C avec le ligand K1 47
Tableau 7: Paramètres thermodynamiques associés à la complexation des métaux lourds par le ligand K1 49

Liste des abréviations

Ligand K1 : ligand histaminique

RMN : Résonnance Magnétique Nucléaire

RMN^{1}H : Résonnance Magnétique Nucléaire du proton

IR : Infra Rouge

UV-vis : ultraviolet visible

SAA : Spectromètre d'Adsorption Atomique

SM : Spectroscopie de masse

S : Soluble

SC : Soluble à chaud

Ps: peu soluble

DMF : Diméthyleformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

Introduction Générale

INTRODUCTION

La préservation de la qualité des ressources en eau constitue un enjeu majeur dans le contexte actuel de préoccupations environnementales croissantes. Les métaux lourds, en raison de leur toxicité et de leur persistance, représentent une menace sérieuse pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. Dans ce contexte, la recherche de solutions innovantes pour l'élimination efficace des métaux lourds des solutions aqueuses et des eaux usées est d'une importance cruciale.

Le présent sujet de recherche se concentre sur la contribution d'un ligand histaminique à cette problématique complexe. Les ligands histaminiques, en raison de leurs propriétés spécifiques et de leurs capacités de coordination avec les métaux, émergent comme des agents prometteurs pour le développement de méthodes de décontamination avancées. Cette étude vise à explorer le potentiel de ces ligands dans le contexte de la chélation et de la complexation des métaux lourds, ouvrant ainsi la voie à des stratégies novatrices pour l'élimination efficace de ces polluants des milieux aqueux.

Au travers de cette recherche, nous chercherons à approfondir notre compréhension des mécanismes de liaison entre les ligands histaminiques et les métaux lourds, ainsi qu'à évaluer l'efficacité de ces interactions dans le processus d'élimination. Les résultats attendus de cette étude pourraient contribuer non seulement à l'avancement des connaissances scientifiques dans le domaine de la chimie de coordination, mais également à proposer des solutions pratiques et durables pour atténuer les impacts néfastes des métaux lourds sur l'environnement et la santé publique.

En somme, cette recherche aspire à apporter une contribution significative à l'évolution des stratégies de décontamination des eaux, en explorant le potentiel prometteur des ligands histaminiques pour l'élimination sélective et efficace des métaux lourds.

Dans ce mémoire, nous structurons notre travail en trois volets distincts :

La première section englobe une revue exhaustive de la littérature sur les ligands de type histaminique ainsi que leurs complexes, tout en offrant un résumé approfondi sur les métaux lourds et leurs répercussions environnementales.

La deuxième partie est dédiée à la conception et à la synthèse novatrice d'un ligand histaminique, suivie de son analyse approfondie par une pluralité de techniques d'investigation.

La troisième section s'attarde sur l'étude cinétique de l'élimination du cuivre, cobalt et cadmium des solutions aqueuses au moyen du ligand synthétisé, en considérant divers paramètres expérimentaux tels que le temps de réaction, le pH et la température. Cette exploration vise à une compréhension approfondie du processus d'élimination.

Une conclusion générale met un terme à cette recherche, récapitulant nos découvertes et ouvrant la voie à de nouvelles avenues de recherche.

Chapitre I:

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. L'histamine

I.1 Introduction

D'un point de vue chimique, l'histamine se présente sous la forme de la 2-(4-imidazolyl) éthylamine, dont la formule est $C_5H_9N_3$. Il s'agit d'un médiateur chimique produit par les végétaux et les animaux dans divers organes[1].

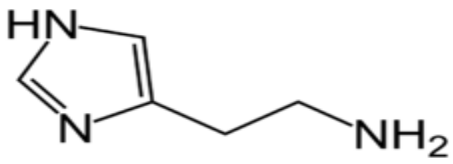

Figure 1 : Représentation schématique de la structure de l'histamine

La biosynthèse de l'histamine dans l'organisme humain débute avec l'acide aminé histidine, un composant essentiel des protéines alimentaires. La transformation de l'histidine en histamine s'opère par décarboxylation, un processus qui implique plusieurs étapes enzymatiques. Ces réactions se déroulent principalement au sein des cellules entérochromaffines de l'estomac et des mastocytes[2].

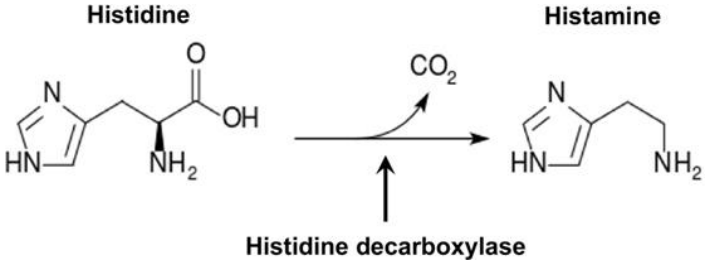

Figure 2 : Représentation schématique de la biosynthèse de l'histamine

I.2 Présentation des histamines

❖ ***Tautomérie***

L'histamine peut adopter différentes formes tautomères selon son état de protonation. L'Imidazole et le monocation (forme protonée) représentent les deux tautomères principaux de l'histamine.

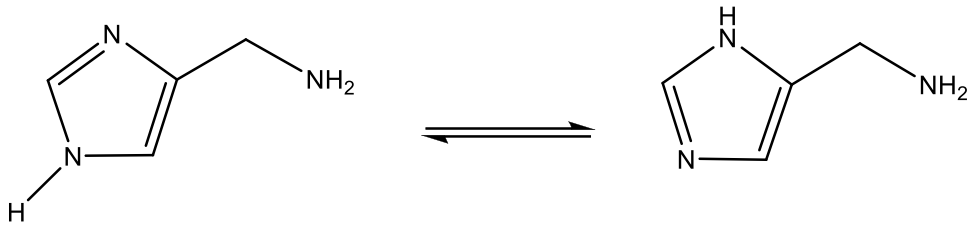

Figure 3 : Représentation schématique de la tautomérie de l'histamine

1. Tautomère imidazole : À l'état neutre, l'histamine prend la forme tautomère de l'Imidazole. Cette configuration présente une structure cyclique à cinq chaînons avec deux atomes d'azote. Le tautomère imidazole est la forme prédominante de l'histamine dans des conditions physiologiques.
2. Monocation : En milieu acide, l'histamine peut accepter un proton, se transformant en une forme monocation ou protonée. Cela entraîne une charge positive sur l'atome d'azote. La protonation se produit généralement sur l'un des atomes d'azote du cycle imidazole[3].

I.3 Occurrence naturelle

Les histamines ont une occurrence naturelle dans plusieurs organismes vivants, tant végétaux qu'animaux. Voici quelques exemples d'occurrence naturelle des histamines :

1) Chez les Animaux :

a) *Mammifères* : Les histamines sont présentes dans le corps des mammifères, y compris les humains. Elles sont libérées par les mastocytes, qui sont des cellules du système immunitaire, en réponse à des stimuli allergènes ou inflammatoires[4].

b) *Invertébrés:* Les histamines sont également présentes chez certains invertébrés, jouant un rôle dans les réponses immunitaires et la régulation physiologique[5].

2) Chez les Végétaux :

a) *Fruits de mer :* Certaines espèces de fruits de mer, comme les poissons et les crustacés, peuvent contenir des niveaux significatifs d'histamine, souvent en raison de la dégradation des protéines pendant le stockage[1].

b) *Végétaux* : Bien que les plantes ne synthétisent généralement pas d'histamine, elles peuvent parfois contenir des précurseurs tels que l'histidine, qui, sous certaines conditions, peuvent être convertis en histamine[6].

3) Micro-organismes :

Bactéries et Levures : Certains micro-organismes, en particulier certaines bactéries et levures, sont capables de produire des histamines. La présence d'histamine peut être observée dans des aliments fermentés ou altérés par des micro-organismes spécifiques[7].

4) Réactions Chimiques dans les Aliments :

Fermentation alimentaire : Certains processus de fermentation, tels que la fermentation des produits laitiers, peuvent générer des niveaux d'histamine dans les aliments[8].

I.4 Les complexes métalliques des histamines

I.4.1 Définition d'un complexe

Un complexe métallique est un ensemble moléculaire composé d'un ou plusieurs ions métalliques liés à des molécules ou ions appelés ligands. Ces ligands sont généralement des espèces chimiques possédant des atomes capables de former des liaisons avec le métal central, généralement par le biais de paires d'électrons non liants.

Dans un complexe métallique, le métal central est souvent entouré par les ligands de manière à former une structure tridimensionnelle. Les liaisons métal-ligand peuvent être de différents types, notamment des liaisons covalentes ou ioniques. La formation de complexes métalliques est une réaction chimique importante en chimie de coordination, où la coordination du métal par les ligands donne naissance à une entité stable et spécifique.

Les complexes métalliques jouent un rôle crucial dans de nombreux processus biologiques, catalytiques et industriels. Les propriétés et le comportement de ces complexes métalliques dépendent étroitement de la nature des métaux, des ligands, et de la géométrie de la structure formée.

I.4.2 Types des complexes

Les complexes sont classés en basant sur le nombre d'ions centraux (cations métalliques) qu'ils comportent.

I.4.2.1Complexes d'histamine mononucléaires

Les groupements histaminiques, en raison de leur nature versatile, peuvent engendrer la formation de complexes mononucléaires aux structures variées. Ces complexes peuvent se caractériser par une liaison histaminique, qui peut être monodentée ou bidentée, bien que des occurrences moins fréquentes de liaisons tridentées ou tétradentées soient également observées.

La flexibilité des groupements histaminiques permet une diversité dans la géométrie et la coordination des complexes formés. Ces liaisons histaminiques, qu'elles soient mono ou bidentées, offrent des perspectives intrigantes pour la compréhension des interactions complexes entre les histamines et les ligands environnants[9].

L'étude approfondie des complexes d'histamine mononucléaire s'avère cruciale pour élucider les propriétés structurales et fonctionnelles de ces entités, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications potentielles dans des domaines tels que la chimie médicinale et la catalyse. La rareté des liaisons tridentées ou tétradentées souligne l'importance de poursuivre les recherches pour une compréhension plus complète de ces complexes, ouvrant ainsi la porte à de nouvelles perspectives dans le domaine de la chimie des histamines[10].

a) *Complexes avec une histamine monodentée*

Un complexe impliquant une histamine en tant que ligand monodenté indique que la molécule d'histamine agit en tant que ligand se liant à un centre métallique du complexe de coordination à travers un unique site de liaison. En chimie de coordination, cette liaison est souvent établie par un atome spécifique de l'histamine, généralement l'azote ou l'oxygène, servant ainsi de point d'ancrage au centre métallique du complexe.

Les complexes d'histamines monodentées sont couramment représentés par la formule $[ML_2X_2]$, où L est le ligand monodenté et X est un halogénure. Dans ce contexte, lorsque le métal M est Cd(II), Zn(II), Cu(II), et que X est un halogénure tel que Cl, Br ou I, la coordination se produit exclusivement par l'atome d'azote de l'imidazole. Cela signifie que l'atome d'azote de l'imidazole de l'histamine agit comme le point de liaison unique entre le ligand et le centre métallique du complexe[11].

Cette spécificité dans la coordination des histamines monodentées, où l'azote de l'imidazole est le principal site de liaison, offre des informations cruciales pour comprendre la nature de ces complexes de coordination. Cette connaissance peut avoir des implications significatives dans la conception de nouveaux composés et dans la compréhension des mécanismes réactionnels impliquant ces complexes en chimie de coordination.

b) Complexes avec une histamine bidentée

Un complexe mettant en jeu une histamine bidentée se réfère à un complexe de coordination où les atomes d'azote du ligand histamine établissent des liaisons avec le cation métallique du complexe à travers deux sites de coordination distincts. Cette forme de

complexation se manifeste lorsque l'histamine est non-substituée ou lorsque les substituants ne comportent pas d'atomes donneurs.

La bidentalité de l'histamine en tant que ligand confère au complexe une structure distinctive, avec deux atomes d'azote de l'histamine agissant simultanément comme points d'ancrage pour le cation métallique. La présence de cette double coordination offre une stabilité accrue au complexe, affectant ainsi ses propriétés physiques et chimiques[12].

Il est important de souligner que la formation de complexes avec une histamine bidentée est conditionnée par l'absence de substituants porteurs d'atomes donneurs sur l'histamine. Cette condition joue un rôle déterminant dans la disposition des sites de coordination et peut influencer la sélectivité de la formation de ces complexes.

L'étude approfondie de ces complexes bidentés est cruciale pour comprendre leur comportement réactionnel et leurs applications potentielles. La configuration bidentée offre des perspectives intéressantes en chimie de coordination, notamment dans la conception de catalyseurs et de matériaux aux propriétés spécifiques. L'identification des conditions sous lesquelles cette bidentalité se manifeste enrichit notre compréhension des interactions ligand-métal et ouvre de nouvelles avenues pour la manipulation et la modulation de ces complexes dans des contextes scientifiques et appliqués[13].

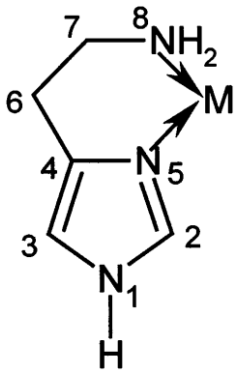

Figure 4 : Illustration Schématique de la Coordination de l'Histamine avec un Cation Métallique

- *Complexes de cuivre :*

Les complexes histamine-cuivre (II) ont été soumis à une étude approfondie à travers l'utilisation de méthodes expérimentales et de la théorie fonctionnelle de la densité. Les centres de coordination privilégiés et les diverses structures possibles des complexes aquatiques ont été identifiés avec précision. Des études d'équilibre et des analyses

spectroscopiques ont corroboré la conclusion que l'atome d'azote endocyclique joue un rôle central en tant que centre de coordination au sein des complexes CuH(Hist), Cu(Hist), et Cu(Hist)(OH)[14].

La participation du groupe amino lié à la chaîne aliphatique dans la coordination avec le Cu(II) a été solidement démontrée par la détection des complexes Cu(Hist) et Cu(Hist)(OH). Les énergies de stabilisation calculées indiquent que les chélates $Cu(H_2O)_4(Hist)$ et $Cu(OH)(Hist)(H_2O)_3$ sont les plus énergétiquement stables dans les conditions étudiées. Notamment, les conformères les plus stables de la forme neutre de la molécule d'histamine sont présents dans les espèces Cu(Hist) et Cu(Hist)(OH). Ces complexes se caractérisent par une structure stabilisée grâce à une liaison hydrogène intramoléculaire[15].

Ces conclusions résultent d'une combinaison d'approches expérimentales et théoriques, soulignant ainsi la robustesse des résultats obtenus. La coordination de l'histamine avec le cuivre(II) est élucidée avec une précision accrue, ouvrant des perspectives significatives pour la compréhension des propriétés structurales et réactionnelles de ces complexes dans divers milieux.

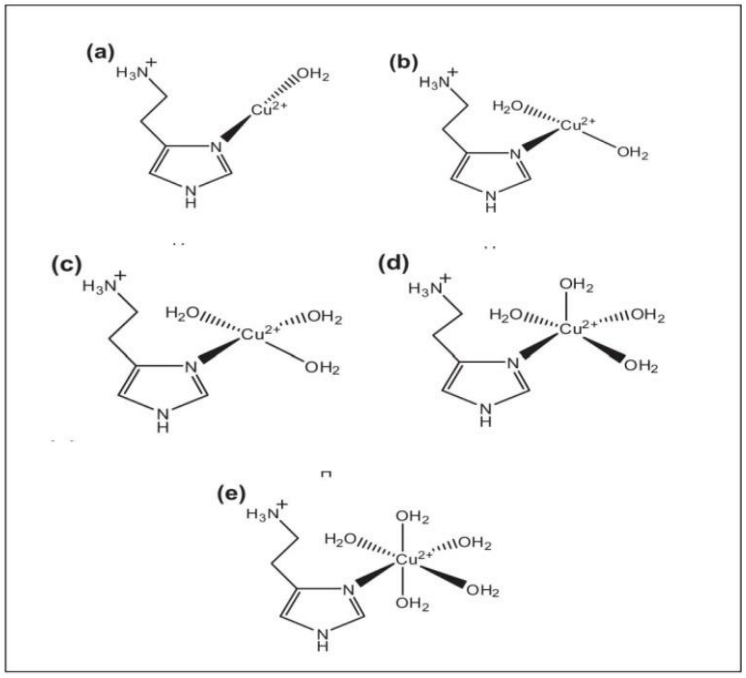

Figure 5 : Schémas des Structures des Complexes :
a) CuH(his), **b)** Cu(his), **c)** Cu(his)(OH), **d)** $Cu(H_2O)$(his), **e)** $Cu(OH)(his)(H_2O)_3$

- *Complexes de nickel :*

Un exemple de complexe histamine-nickel est $[Ni(his)X_2]\cdot H_2O$, où X peut être : Cl, Br, I, ClO_4. Ce complexe a fait l'objet d'une étude approfondie utilisant des techniques de spectroscopie infrarouge afin de caractériser les liaisons chimiques présentes dans le complexe et de déterminer les modes de coordination du nickel et de l'histamine[16].

- *Complexes de platine :*

Les complexes de platine avec l'histamine sont des composés chimiques prometteurs qui peuvent être utilisés dans des applications thérapeutiques. Un exemple est le $[Pt(his)Cl_2]$, qui a été caractérisé par des techniques telles que la spectroscopie infrarouge et résolu par cristallographie aux rayons X[17].

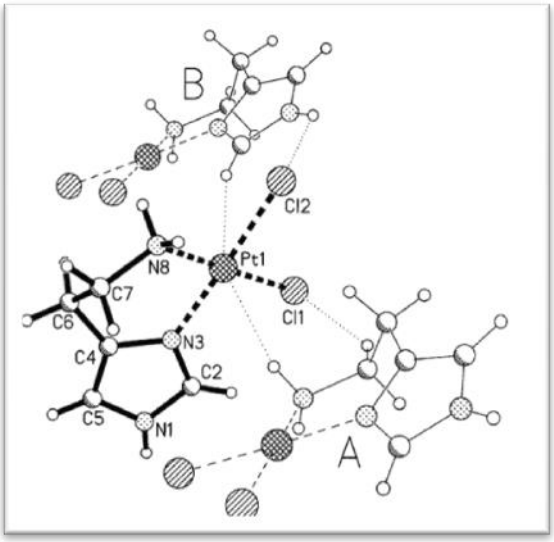

Figure 6 : Schéma de la Structure d'un Complexe de Platine (II) Dérivé de l'Histamine

I.4.2.2Complexes d'histamine polynucléaires

Dans le domaine de la chimie, un complexe polynucléaire se caractérise par la présence de plusieurs atomes centraux liés à des ligands. Ces composés chimiques suscitent un intérêt particulier en raison de leur structure moléculaire complexe et de leurs propriétés variées. En comparaison avec les complexes mononucléaires ou binucléaires, les complexes polynucléaires présentent une diversité accrue dans leur coordination, offrant ainsi des opportunités uniques pour des études approfondies.

L'étude des complexes d'histamine polynucléaires revêt une importance particulière en raison de la nature polyfonctionnelle de l'histamine en tant que ligand. La capacité de l'histamine à établir des liaisons multiples avec des atomes centraux offre la possibilité de former des complexes polynucléaires complexes et diversifiés. Ces complexes sont souvent

explorés pour leurs propriétés catalytiques, qui peuvent jouer un rôle crucial dans des réactions chimiques spécifiques[18].

En outre, les complexes d'histamine polynucléaires sont également étudiés pour leurs propriétés électroniques. La présence de plusieurs atomes centraux et la variabilité dans la coordination des ligands peuvent influencer les niveaux d'énergie et les transitions électroniques au sein de ces complexes, ouvrant ainsi la voie à des applications potentielles dans des domaines tels que la catalyse électronique et la conception de matériaux électroniques[19].

Ainsi, l'exploration des complexes d'histamine polynucléaires s'avère être un domaine de recherche riche en possibilités, où la combinaison de techniques expérimentales et théoriques permet de mieux comprendre la diversité et les applications de ces entités complexes en chimie.

a) ***Complexe polynucléaire de cuivre avec l'histamine***

Le complexe polynucléaire de cuivre avec l'histamine représente une avenue fascinante dans la recherche en chimie de coordination. Ce type de complexe, caractérisé par la présence de multiples atomes de cuivre liés à des ligands d'histamine, offre une plateforme riche pour explorer la diversité des interactions métal-ligand et leurs implications dans des applications variées[20].

La manipulation de la coordination de l'histamine avec le cuivre dans un contexte polynucléaire offre des possibilités uniques pour simuler des environnements protéiques complexes. De plus, ce complexe a été utilisé comme point de départ pour synthétiser de nouveaux ligands mixtes, tels que Gly-Gly-Gly-histamine (GGGHa) et son dérivé Boc-Gly-Gly-Gly-histamine (BGGGHa), ouvrant ainsi la voie à des avancées potentielles dans la conception de molécules avec des applications antibactériennes, thérapeutiques et catalytiques améliorées[11, 21].

La complexation de ces ligands mixtes à base d'histamine avec le cuivre dévoile des propriétés catalytiques remarquables, suggérant des similitudes avec les systèmes naturels. Cette approche novatrice dans la conception de complexes polynucléaires de cuivre avec l'histamine ouvre des perspectives passionnantes pour la recherche en chimie inorganique et offre un terrain fertile pour le développement de composés aux propriétés fonctionnelles exceptionnelles[22].

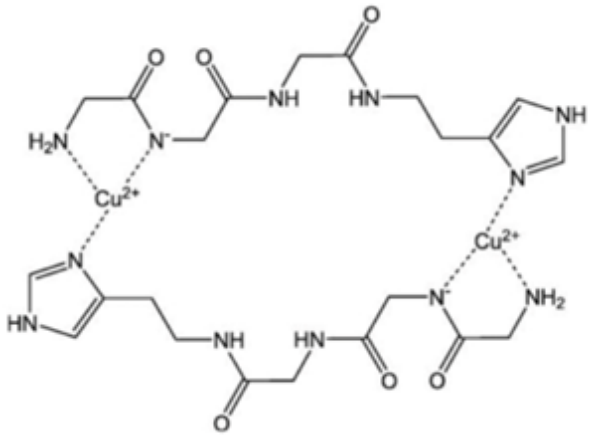

Figure 7 : Schéma de la structure d'un nouveau complexe de cuivre(II) issu de l'histamine

b) Complexe polynucléaire de cuivre(II) et nickel(II) avec ligands mixtes

Ce complexe, noté $[Cu(his)_2][Ni(CN)_4]$, présente un intérêt particulier en raison de ses potentiels usages dans des applications thérapeutiques et biologiques. Pour mieux appréhender ses propriétés, le complexe a été méticuleusement caractérisé à l'aide de techniques avancées telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-visible et infrarouge, ainsi que des calculs théoriques. Les mesures magnétiques ont également été employées pour enrichir notre compréhension des interactions magnétiques au sein de ce complexe polynucléaire de cuivre(II) et nickel(II). Cette approche holistique offre une vision approfondie de la structure et du comportement de ce complexe, jetant ainsi les bases pour des applications potentielles dans des domaines allant de la chimie médicinale à la catalyse[23].

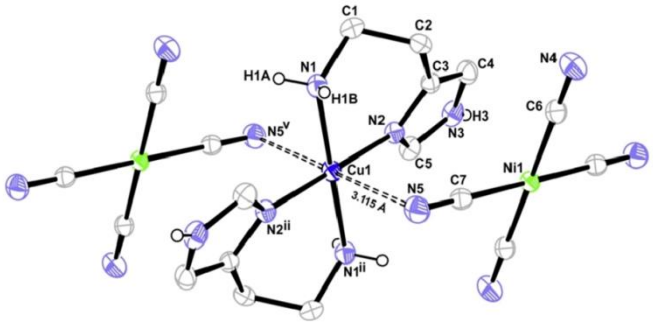

Figure 8 : Schéma de la Structure Cristalline d'un Complexe Polynucléaire de Cuivre(II) et Nickel(II) $[Cu(his)_2][Ni(CN)_4]$

I.5 Applications des histamines

Les ligands histaminiques se révèlent être des composés précieux en raison de leur capacité à se lier aux récepteurs histaminiques, des protéines présentes sur les cellules à travers le corps et impliquées dans une multitude de processus physiologiques. Ces récepteurs jouent un rôle clé dans des domaines aussi variés que l'inflammation, l'immunité, la digestion et le système nerveux central[24].

Les applications thérapeutiques des ligands histaminiques sont diverses et significatives. Ils sont couramment utilisés pour traiter des affections telles que l'asthme, où la modulation des récepteurs histaminiques peut apporter un soulagement notable. De même, ces ligands sont employés dans la gestion des réactions allergiques, apportant un contrôle efficace des symptômes allergiques[25].

Les propriétés anti-inflammatoires des ligands histaminiques trouvent également leur utilité dans le traitement des maladies inflammatoires de l'intestin, atténuant des symptômes tels que la diarrhée, les crampes abdominales et la perte de poids[26].

Au-delà de ces applications établies, les ligands histaminiques sont actuellement l'objet d'évaluations approfondies pour d'autres traitements potentiels. Des études prometteuses explorent leur utilisation dans la lutte contre le cancer, mettant en évidence leur potentiel dans la modulation des processus cellulaires associés à la croissance tumorale. De plus, des recherches sont en cours pour évaluer l'efficacité des ligands histaminiques dans le traitement des maladies neuro-dégénératives, ouvrant ainsi des perspectives innovantes pour l'amélioration de la qualité de vie des patients concernés. L'évolution continue de la compréhension de ces applications offre des opportunités toujours plus vastes dans le domaine médical.

II. Métaux et environnement

II.1 Introduction

Les métaux lourds, également appelés éléments traces métalliques, existent naturellement mais en quantités très faibles dans l'environnement. Les activités humaines telles que l'agriculture, la métallurgie, les sites d'enfouissement et l'incinération des déchets contribuent à accroître la concentration de ces minéraux dans l'environnement.

La présence de métaux lourds suscitedes préoccupations majeures en matière de santé humaine et animale, ainsi que pour la stabilité des écosystèmes. Ces inquiétudes découlent de leur persistance dans l'environnement, de leur potentiel toxique et de leur non-

biodégradabilité. La pollution métallique et ses effets néfastes mettent en évidence la nécessité d'une gestion responsable afin de préserver notre planète et la santé de ses habitants.

II.2Définition

Le terme "métaux lourds" fait référence à un groupe spécifique d'éléments métalliques qui partagent certaines propriétés physiques et chimiques distinctes. Du point de vue chimique, ces éléments métalliques se distinguent par leur capacité remarquable à conduire la chaleur et l'électricité. Cette caractéristique les place parmi les conducteurs les plus efficaces dans le domaine de la conductivité thermique et électrique, conférant ainsi des applications importantes dans divers domaines industriels et technologiques[27].

En plus de leur conductivité, les métaux lourds exhibent d'autres propriétés physiques notables, telles que la dureté, la malléabilité et une densité atomique relativement élevée, dépassant généralement les 5 grammes par centimètre cube. Ces attributs les rendent précieux dans la fabrication d'une gamme variée de produits, allant des équipements électroniques aux matériaux de construction[28].

Cependant, l'impact des métaux lourds ne se limite pas à leurs applications industrielles. Sur le plan environnemental, ces éléments sont souvent définis par leur potentiel toxique à des concentrations élevées. Les métaux lourds peuvent contaminer les sols, les eaux souterraines et les écosystèmes aquatiques, posant ainsi des risques significatifs pour la santé humaine, animale et environnementale.

Leur toxicité découle de leur capacité à s'accumuler dans les tissus biologiques, provoquant des effets néfastes sur les organismes vivants. Les métaux lourds tels que le mercure, le plomb et le cadmium, entre autres, sont particulièrement préoccupants en raison de leur persistance dans l'environnement et de leur potentiel à causer des dommages à long terme[28].

II.3 Classification des métaux lourds

II.3.1 Métaux essentiels

Les métaux lourds essentiels sont des éléments métalliques qui, à des concentrations appropriées, jouent un rôle crucial dans les processus biologiques et physiologiques des organismes vivants. Parmi eux, on trouve des éléments tels que le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le fer (Fe) et le manganèse (Mn). Ces métaux sont essentiels à la vie, participant activement à des fonctions biologiques essentielles dans les cellules et les organismes.

Le cuivre, par exemple, est impliqué dans des processus tels que la formation des globules rouges, le fonctionnement du système immunitaire et la synthèse du collagène. De même, le zinc joue un rôle crucial dans de nombreux processus enzymatiques, la croissance cellulaire et la régulation du système immunitaire. Le fer est essentiel pour le transport de l'oxygène dans le sang, tandis que le manganèse est impliqué dans la formation des os, le métabolisme des glucides et la protection contre le stress oxydatif.

Ces métaux lourds essentiels fonctionnent comme des cofacteurs pour de nombreuses enzymes, facilitant ainsi les réactions biochimiques nécessaires à la survie des organismes. Leur présence équilibrée est cruciale pour le maintien de la santé et du bien-être des organismes vivants.

Cependant, il est important de souligner que bien que ces métaux lourds soient essentiels, un déséquilibre dans leur concentration peut avoir des conséquences néfastes. Des niveaux excessifs ou insuffisants de ces métaux peuvent entraîner des troubles physiologiques et des maladies. Par conséquent, la régulation précise de leur concentration dans l'environnement et dans les organismes vivants est cruciale pour garantir un équilibre optimal.

II.3.2 Métaux toxiques

Les métaux toxiques représentent une catégorie d'éléments métalliques qui exhibent des propriétés polluantes et peuvent engendrer des effets néfastes sur la santé humaine, la faune et les écosystèmes, même à des concentrations relativement faibles. Parmi ces métaux, on retrouve le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd) et le chrome hexavalent (CrVI). Leur toxicité est multifactorielle et dépend fréquemment de la dose, de la durée d'exposition et de la forme chimique spécifique dans laquelle ils se présentent.

Le plomb, par exemple, peut contaminer l'environnement par le biais de diverses activités industrielles et affecte gravement la santé humaine, en particulier celle des enfants, même à des concentrations infimes. Le mercure, émis principalement par des sources industrielles et naturelles, peut s'accumuler dans les poissons et les fruits de mer, entraînant des risques importants pour la santé humaine en cas de consommation excessive[29].

Le cadmium, provenant principalement de l'industrie minière et du tabagisme, présente une toxicité cumulative et peut causer des problèmes rénaux et osseux. Le chrome hexavalent, souvent issu de processus industriels, est associé à des problèmes respiratoires etest classé comme cancérigène potentiel[30].

La toxicité de ces métaux est complexe, car elle est influencée par des facteurs tels que la voie d'exposition, la sensibilité individuelle, et les interactions avec d'autres substances chimiques. De plus, la durée d'exposition à ces métaux toxiques joue un rôle crucial dans la manifestation des effets néfastes sur la santé.

Ainsi, la gestion appropriée des émissions de ces métaux toxiques, la surveillance constante des concentrations dans l'environnement et la mise en œuvre de normes strictes sont impératives pour atténuer les risques associés à leur présence. La sensibilisation aux sources d'exposition potentielle, notamment dans les industries et les zones à risque, contribue également à réduire les impacts négatifs sur la santé humaine et l'intégrité des écosystèmes. En fin de compte, la protection contre les métaux lourds toxiques nécessite une approche holistique, combinant des mesures de prévention, de régulation et de sensibilisation pour assurer la durabilité environnementale et la santé publique.

II.4 Effets sur la santé

Les effets sur la santé liés à la pollution métallique sont multiples et peuvent engendrer des conséquences graves. Parmi les manifestations les plus préoccupantes, on observe notamment :

- *Accumulation dans certains organes* **:** Les métaux contaminants, tels que le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium, ont tendance à s'accumuler dans des organes vitaux tels que le foie, le cerveau, les reins et les os. Cette accumulation peut entraîner des dysfonctionnements organiques et compromettre le bon fonctionnement du système corporel[31].
- *Problèmes psychologiques, neurologiques et respiratoires* **:** La pollution métallique peut induire des problèmes de santé mentale, des troubles neurologiques et des complications respiratoires. L'exposition prolongée à ces métaux peut perturber le fonctionnement du système nerveux, entraînant ainsi des troubles cognitifs et des altérations du comportement. De plus, des problèmes respiratoires peuvent survenir, aggravant les risques pour la santé globale[32].
- *Impact sur le système reproducteur* **:** La présence de métaux lourds dans l'environnement peut également affecter le système reproducteur. Des études ont démontré que l'exposition à des niveaux élevés de métaux, tels que le plomb, peut entraîner des troubles de la fertilité, des complications pendant la grossesse et des anomalies du développement chez le fœtus[33].

- *Cancer :* Une exposition prolongée à des concentrations élevées de métaux toxiques, dont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium, a été associée au développement de certains types de cancer. Ces substances peuvent endommager l'ADN des cellules, favorisant ainsi la formation de tumeurs malignes[34].

II.5 Effets sur l'environnement

Les métaux lourds exercent un impact dévastateur sur tous les compartiments de l'environnement, entraînant des conséquences néfastes à plusieurs niveaux.

Tout d'abord, l'accumulation des métaux lourds dans les sols constitue une menace sérieuse pour la croissance des plantes et met en péril la qualité des terres agricoles. Ces métaux, provenant souvent de déchets industriels et d'autres activités humaines, peuvent perturber les processus biologiques essentiels des plantes, affectant ainsi leur développement et compromettant les cultures destinées à la consommation humaine.

Par ailleurs, les émissions de métaux lourds dans l'air, sous forme de particules fines, contribuent significativement à la pollution atmosphérique. Ces particules peuvent se propager sur de longues distances, contaminant l'air que nous respirons. En conséquence, les populations exposées à ces émissions sont confrontées à des risques accrus de problèmes respiratoires et de maladies pulmonaires[35].

En ce qui concerne la pollution de l'eau, les métaux lourds perturbent les chaînes alimentaires et les cycles naturels. Lorsque ces substances toxiques pénètrent dans les cours d'eau, elles affectent directement la faune et la flore aquatiques. Les poissons, par exemple, peuvent accumuler ces métaux dans leurs tissus, mettant en danger la santé des organismes et des humains qui consomment ces poissons. Cela entraîne également des répercussions écologiques plus larges, perturbant l'équilibre des écosystèmes aquatiques[36].

Enfin, les métaux lourds peuvent s'accumuler dans les tissus des organismes vivants par le biais de processus tels que la bioaccumulation et la biomagnification. Ces phénomènes accentuent le danger en concentrant les métaux au fur et à mesure qu'ils remontent la chaîne alimentaire. Les prédateurs de niveau supérieur, y compris les humains, peuvent ainsi être exposés à des concentrations dangereuses de métaux lourds, avec des conséquences graves pour la santé à long terme[37].

Face à ces défis, des mesures de régulation plus strictes, des pratiques agricoles durables, et des technologies de dépollution novatrices sont essentielles pour atténuer ces

effets dévastateurs des métaux lourds sur notre environnement et préserver la santé globale de notre planète.

II.6 Normes

En raison des conditions environnementales spécifiques et des priorités de gestion des ressources, les normes relatives aux métaux lourds présentent des variations significatives d'une région à l'autre et d'un pays à l'autre.

En ce qui concerne l'Algérie, le décret exécutif n° 06-141 du 19 avril a été émis dans le but de définir les valeurs limites régissant les rejets d'effluents liquides industriels (tableau 1). Cette mesure vise à encadrer et contrôler les émissions industrielles de manière à garantir le respect des normes environnementales établies.

Cependant, il est crucial de souligner que les réglementations et normes relatives aux métaux lourds peuvent évoluer en fonction des avancées scientifiques, des impératifs environnementaux et des progrès technologiques. Ainsi, la mise en œuvre et le suivi des dispositions énoncées dans le décret exécutif sont essentiels pour assurer une gestion durable des ressources et préserver l'équilibre environnemental dans le contexte spécifique de l'Algérie [38].

Tableau 1 : Normes de rejet d'effluent en Algérie

Métal	Cr	Hg	Cu	Zn	Pb	Cd	Co	Fe	Ni
Concentration (mg/l)	0.1	0.01	0.1	2	0.5	0.07	0.1	5	0.1

Pour quelques pays industriels, les normes adoptées sont représentées dans le tableau (2) [39].

Tableau 2 : Normes des rejets industriels de quelques pays industriels.

Métal / Pays	Cr	Hg	Cu	Zn	Pb	Cd	Al	Fe	Ni
France	0.5	0.05	0.5	0.5	0.5	0.2	5	5	0.5
Suisse	2	0.1	1	2	1	1	10	1	2
Allemagne	0.5	--	0.5	1	0.5	0.2	3	3	0.5

II.7 Procédés de décontamination métallique de l'eau

La gestion efficace de la pollution métallique implique la mise en œuvre de réglementations environnementales strictes. Ces régulations jouent un rôle crucial dans la prévention des déversements industriels non contrôlés et encouragent l'adoption de pratiques respectueuses de l'environnement. Cependant, une fois que la contamination a eu lieu, il est essentiel de recourir à des technologies de décontamination avancées.

Divers procédés de décontamination sont disponibles pour réduire les concentrations de métaux lourds dans l'eau à des niveaux jugés sûrs. Ces méthodes incluent des techniques physiques, chimiques, et biologiques. Les techniques physiques, telles que la filtration et l'adsorption, visent à séparer les particules métalliques de l'eau. Les méthodes chimiques, comme la précipitation chimique, impliquent l'ajout de réactifs pour former des composés solides qui peuvent être facilement retirés. Enfin, les approches biologiques, telles que la phytoremédiation, utilisent des organismes vivants pour absorber ou accumuler les métaux.

Le choix de la méthode de décontamination appropriée dépend de divers facteurs. Il faut tenir compte de la nature spécifique des métaux présents, de la concentration initiale de la pollution, des caractéristiques physico-chimiques de l'eau, et des conditions environnementales locales. Une approche intégrée, combinant plusieurs méthodes, peut souvent s'avérer la plus efficace pour atteindre des niveaux de décontamination optimaux.

II.8. Chélation- complexation

II.8.1 Définition

La chélation est un processus chimique où un ligand, une molécule capable de former des liaisons avec un ion métallique, crée un complexe stable. Cette formation de complexes est cruciale dans de nombreux contextes biologiques, industriels et environnementaux.

Un complexe, dans ce contexte, se compose d'un ou de plusieurs atomes centraux (ions métalliques) associés à un nombre défini de ligands. Les ligands sont des molécules capables de partager des électrons avec l'atome central. Dans ce processus, l'atome central est considéré comme un acide de Lewis, car il présente plusieurs orbitales atomiques vides, prêtes à accepter des paires d'électrons.

D'un autre côté, les ligands agissent en tant que bases de Lewis, possédant un ou plusieurs doublets d'électrons libres susceptibles de former des liaisons avec l'atome central.

L'interaction entre l'atome central et les ligands résulte en la formation de liaisons coordonnées, où les paires d'électrons sont partagées ou fournies par les ligands.

La stabilité des complexes formés pendant la chélation est souvent remarquable. Cette stabilité peut être attribuée à la coordination efficace des ligands autour de l'ion métallique, empêchant ainsi sa libération ou sa réactivité excessive. Ces propriétés de stabilité font de la chélation un outil important dans divers domaines.

II.8.2La sphère de coordination

La sphère de coordination d'un complexe métallique est une entité fondamentale qui englobe tous les ligands et les atomes métalliques directement liés au centre métallique. Elle joue un rôle crucial dans la définition des propriétés physiques et chimiques du complexe.

La sphère de coordination se divise en deux composantes principales : la sphère de coordination interne et la sphère de coordination externe. Dans le cas de la sphère de coordination interne, les molécules de solvant et parfois des anions sont directement fixées sur le cation métallique. Cette fixation conduit à la formation de la sphère de solvatation, qui non seulement stabilise le complexe mais également l'isole de l'environnement extérieur.

À l'inverse, dans la sphère de coordination externe, les molécules de solvant et les anions ne sont pas directement liés au cation métallique. Cependant, ils sont influencés et orientés par le champ électrique créé par le centre métallique. Il est à noter que, bien que ces molécules ne soient pas directement fixées, elles peuvent néanmoins être reliées au cation par des liaisons hydrogène, établissant ainsi une connexion indirecte.

La géométrie tridimensionnelle du complexe est déterminée par la sphère de coordination. Différentes configurations, telles que la coordination octaédrique, tétraédrique et plan carré, peuvent émerger en fonction des conditions spécifiques du complexe. Des facteurs tels que le nombre de coordination (nombre de ligands directement liés au métal) et la nature des ligands eux-mêmes ont une influence significative sur la sphère de coordination et, par extension, sur les propriétés du complexe.

La sphère de coordination est un concept clé dans la chimie des complexes métalliques, influençant leur structure, leur stabilité et leurs réactions chimiques. Une compréhension approfondie de la sphère de coordination est essentielle pour explorer et

exploiter pleinement les propriétés des complexes métalliques dans divers domaines, tels que la catalyse, la biochimie et la nanotechnologie.

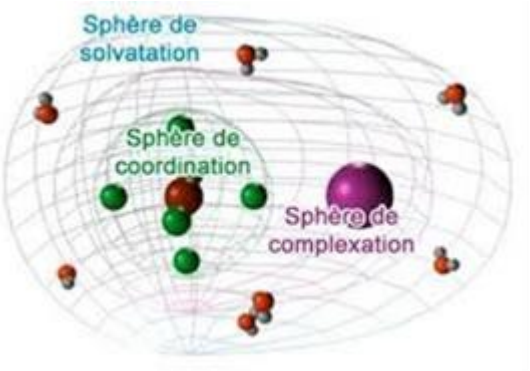

Figure 9 : Sphère de coordination et de complexation

Chapitre II :
Procédure Expérimentale

Les matériaux utilisés dans cette étude comprennent l'histamine dihydrochloride, le 4-(diméthylamino)benzaldéhyde, l'éthanol, ainsi que les sels de cobalt, de cuivre et de cadmium. Ces composés, acquis dans le commerce, ont été sélectionnés comme réactifs de base pour la synthèse de notre ligand et pour mener des expériences de complexation cinétique.

i. **Synthèse du ligand K1**

Le ligand K1 **(figure 10)**, est préparé par la condensation de 0,184 g (10^{-3} mol) de chlorhydrate d'histamine et de 0,149 g (10^{-3} mol) de 4-(diméthylamino) benzaldéhyde dans un mélange de 10 ml d'eau et d'éthanol. Le mélange est chauffé à reflux pendant trois heures et demie. Après refroidissement et évaporation du solvant, une poudre cristalline est obtenue.

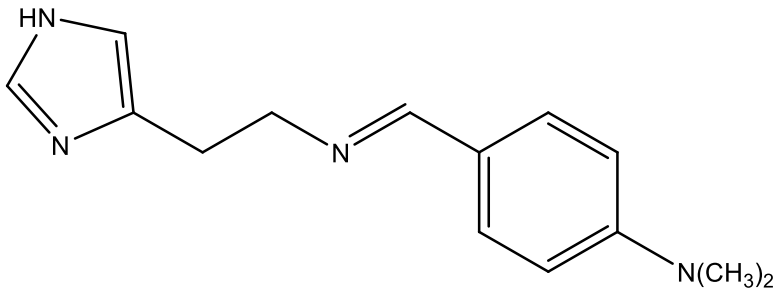

Figure 10 : Structure du ligand K1

ii. **Caractérisation**

Dans cette étude, diverses approches de caractérisation ont été exploitées, notamment la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H), la spectroscopie de masse, la spectroscopie UV-visible et la spectrophotométrie d'absorption atomique.

1. ***Spectroscopie UV-Visible***

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Visible) se distingue comme une technique analytique essentielle, exploitant les photons avec des longueurs d'onde comprises entre l'ultraviolet (100 nm - 400 nm) et le visible (400 nm - 800 nm). Lorsque des échantillons sont exposés à un rayonnement dans cette plage de longueurs d'onde, les molécules, ions ou complexes qu'ils contiennent peuvent entrer en résonance avec ces photons, provoquant ainsi des transitions électroniques. Cette interaction offre un aperçu précieux de la structure moléculaire et des propriétés chimiques des composés analysés.

Les substrats analysés sont généralement sous forme de solutions, bien que des analyses en phase gazeuse soient également possibles, et dans des cas plus rares, à l'état

solide. Cette flexibilité permet d'explorer une gamme étendue de matériaux, des molécules complexes aux nanoparticules.

Les résultats de la spectroscopie UV-Visible sont généralement présentés sous forme de spectres électroniques, qui tracent l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres fournissent des informations cruciales sur les transitions électroniques dans les échantillons, permettant ainsi une caractérisation détaillée de leurs propriétés optiques et moléculaires. Alternativement, les spectres peuvent être représentés en fonction du coefficient d'extinction molaire, offrant une perspective différente mais tout aussi informative sur les interactions photon-matière. Cette dualité dans la présentation des données enrichit notre compréhension des échantillons analysés et ouvre la voie à une interprétation approfondie de leurs caractéristiques physico-chimiques [40].

2. Spectroscopie Infra-Rouge IR

La spectroscopie infrarouge (IR) représente une méthode essentielle d'identification utilisée principalement pour l'analyse qualitative des molécules, en mettant en lumière les connexions entre les atomes, y compris les fonctions et les groupements. Cette technique explore les vibrations et les rotations moléculaires lorsqu'elles interagissent avec une onde électromagnétique de fréquence infrarouge.

Son principe est fondé sur l'interaction entre la lumière IR et le nuage électronique des liaisons chimiques, où l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Contrairement à la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique est généralement insuffisamment énergétique pour induire des transitions électroniques, mais il engendre toutefois des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle, entraînant ainsi des mouvements de vibration et de rotation au sein de la molécule. Chaque groupe d'atomes subissant ces mouvements se traduit par une bande d'absorption caractérisée par un nombre d'ondes ν bien défini [41].

Le domaine infrarouge est conventionnellement divisé en trois parties : le proche infrarouge (12550-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (400-10 cm^{-1}) **(Figure 11)**.

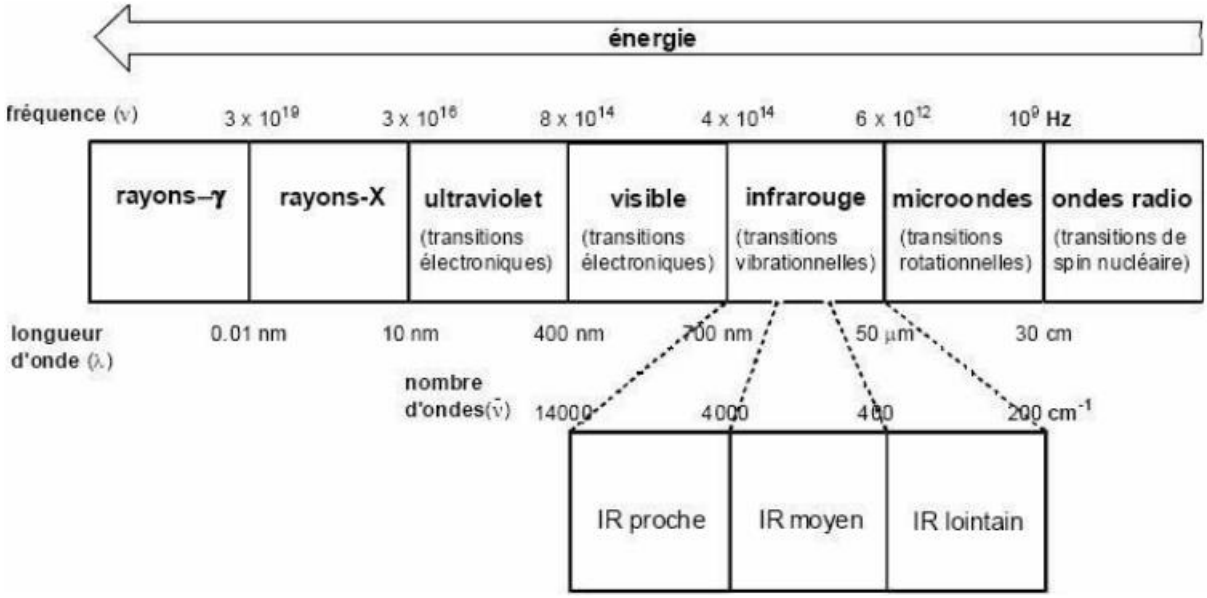

Figure 11: Spectre Infrarouge : Exploration du Domaine Électromagnétique

3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est largement reconnue comme l'une des méthodes d'analyse les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques. Son principe repose sur la mesure de l'absorption des ondes électromagnétiques par les noyaux atomiques placés dans un champ magnétique intense, avec une fréquence généralement inférieure à 300 GHz [42].

Cette technique permet d'observer les transitions entre deux niveaux d'énergie très proches d'un noyau atomique soumis à un champ magnétique. Chaque noyau atomique interagissant avec un champ magnétique possède un moment de spin nucléaire, noté I, également appelé "spin nucléaire". Dans le cadre de notre étude, nous nous concentrons spécifiquement sur la RMN du proton, appelée RMN ^{1}H.

Le signal obtenu est caractérisé par le déplacement chimique du proton, exprimé en parties par million (ppm), ce qui permet de détecter sa présence dans un champ magnétique. Ce déplacement chimique dépend principalement du type d'atome auquel le proton est lié (carbone, azote, oxygène), ainsi que des substituants présents sur cet atome et des atomes environnants [43].

4. Spectroscopie de masse SM

La spectrométrie de masse (SM) est une technique d’analyse puissante qui permet de détecter et d'identifier des molécules en mesurant leur masse. Elle offre également la

possibilité de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant et de réaliser des analyses quantitatives.

Le spectre de masse, tel un diagramme dense en informations, représente l'abondance des ions en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Chaque pic du spectre correspond à un ion spécifique, ce qui permet une identification précise de la composition et de la structure moléculaire de l'échantillon. Cette technique fournit ainsi une vue détaillée des composants présents dans l'échantillon analysé et permet des conclusions sur leur nature et leur concentration. Grâce à sa sensibilité et sa sélectivité élevées, la spectrométrie de masse est largement utilisée dans de nombreux domaines, tels que la chimie analytique, la biochimie, la pharmacologie, et bien d'autres encore [44].

5. Spectroscopie d'absorption atomique SAA

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) représente une méthode de spectroscopie atomique utilisée pour déterminer la concentration des éléments métalliques tels que les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition, ainsi que des métalloïdes présents dans un échantillon. Ce procédé implique l'atomisation de ces éléments à l'aide d'une flamme alimentée par un mélange de gaz ou par un four électromagnétique.

Le principe de l'absorption atomique repose sur la mesure de l'absorption des radiations photoniques par les atomes de l'échantillon. Cette absorption est directement liée à la concentration de l'élément étudié, selon la relation de Beer-Lambert. Cette relation exprime la décroissance exponentielle de l'intensité du rayonnement lumineux à travers un milieu absorbant en fonction de la concentration de l'espèce absorbante, fournissant ainsi une méthode quantitative pour déterminer la concentration des éléments présents dans l'échantillon [45].

La spectrométrie d'absorption atomique offre une grande sensibilité et une précision élevée, ce qui en fait une technique largement utilisée dans divers domaines tels que l'analyse environnementale, l'industrie pharmaceutique, l'agroalimentaire, et bien d'autres encore. Son application permet une analyse précise des échantillons, contribuant ainsi à la compréhension et au contrôle des concentrations d'éléments dans différents matériaux et matrices.

La loi de Beer-Lambert est exprimée par :

$$A = log_{10}\left(\frac{I_o}{I}\right) = \epsilon c l$$

Où :

A : l'absorbance de l'échantillon (sans unité).

ε : le coefficient d'absorption molaire de l'élément à doser ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

l : la longueur du chemin optique (cm).

c : la concentration de l'élément à doser ($mol.L^{-1}$).

I : l'intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

$\mathbf{I_0}$: l'intensité de la radiation incidente.

iii. Cinétique d'adsorption : Méthodologie Expérimentale

Une expérience d'adsorption a été réalisée en utilisant 0,1 g du composé ligand K1 dans un bécher contenant 100 ml d'une solution métallique à une concentration de 100 ppm. Le mélange a été agité à l'aide d'une agitation magnétique à température ambiante. À des intervalles de temps spécifiques, des échantillons ont été prélevés après filtration [46]. La quantité de métal adsorbée par les ligands à l'équilibre a été déterminée en utilisant la formule suivante :

$$qt = \frac{(C0 - Ct) \times V \times 10^{-3}}{m}$$

-C0 et Ct représentent respectivement les concentrations initiales et instantanées du métal à l'équilibre (mg/l)

-V : est le volume de la solution (ml)

-M : est la masse de l'adsorbant

Chapitre III :

Résultats et Discussions

I. Le ligand K1

I.1 Identification et Profil du Ligand K1

Le ligand **K1** synthétisé dans notre étude actuelle a été obtenu sous forme de cristaux couleur crème. Bien que leur taille ne permît pas une diffraction des rayons X, ils ont été stabilisés à l'air et ont montré un point de fusion de 254 °C. La caractérisation du ligand a été réalisée à travers une série d'analyses spectrales.

Les caractéristiques physiques du ligand synthétisé sont résumées dans le tableau (3) ci-dessous :

Tableau 3: Caractéristiques physiques du ligand **K1**

Ligand	Formule	Couleur	F°C	Solubilité					
				H_2O	MeOH	EtOH	DMF	DMSO	Acétone
K1	$C_{14}H_{18}N_4$	Crème	254	S	S	S	Ps	PS	Sc

S : soluble

Ps : peu soluble

SC : soluble à chaud

I.2 Exploration Spectrale du Ligand K1

I.2.1 Analyse du spectre IR

Le spectre infrarouge du ligand **K1** à l'état solide, lorsqu'incorporé dans le KBr, dévoile un ensemble distinct de bandes, résumées dans le tableau (4).

Tableau 4: Bandes principales d'absorption IR (cm-1) du ligand **K1**

Spectre Infrarouge	
. ν(NH) imidazole	3417
. ν(C=N) imine	1633
. ν(C=N) imidazole	1598
. ν(C=C) aromatique	1283
. ν(C=C) imidazole	1390
. δ(CH) aromatique	814,93
. δ(CH) imidazole	758

Les bandes IR observées dans notre ligand **k1** suggèrent la présence de certaines caractéristiques structurales :

La large bande d'absorption observée à environ 3417 cm^{-1} est typique des liaisons N-H dans le groupe imidazole. Cette observation est cohérente avec la présence attendue du groupe imidazole dans notre ligand.

L'absence de la bande d'absorption associée aux liaisons N-H terminales de l'histamine, qui se situe généralement autour de 3165 cm^{-1}, et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région de (3355-3375) cm^{-1} sur le spectre de notre ligand, confirment la formation du ligand **K1**.

L'identification du cycle imidazolique est caractérisée par la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques : une vibration d'élongation de liaison C=C à environ 1390 cm^{-1} et une vibration d'élongation de liaison C=N à environ 1598 cm^{-1}. Ces bandes sont cohérentes avec la présence du cycle imidazolique dans notre ligand histaminique.

Les absorptions correspondant aux vibrations des liaisons C-H du cycle imidazolique sont situées dans la plage de (718-754) cm^{-1}. Ces bandes sont fines et intenses et apparaissent dans cette région pour un cycle imidazolique monosubstitué.

La formation de la fonction imine (C=N) est mise en évidence par l'apparition d'une bande d'absorption caractéristique de cette fonction à environ 1633 cm^{-1}. Cette bande était absente dans le spectre de l'histamine, mais elle est observée dans le spectre de notre ligand **K1**.

En résumé, les bandes IR observées dans notre ligand indiquent la présence de groupes fonctionnels spécifiques, notamment le groupe imidazole et la fonction imine, confirmant ainsi la formation du ligand correspondant **K1**.

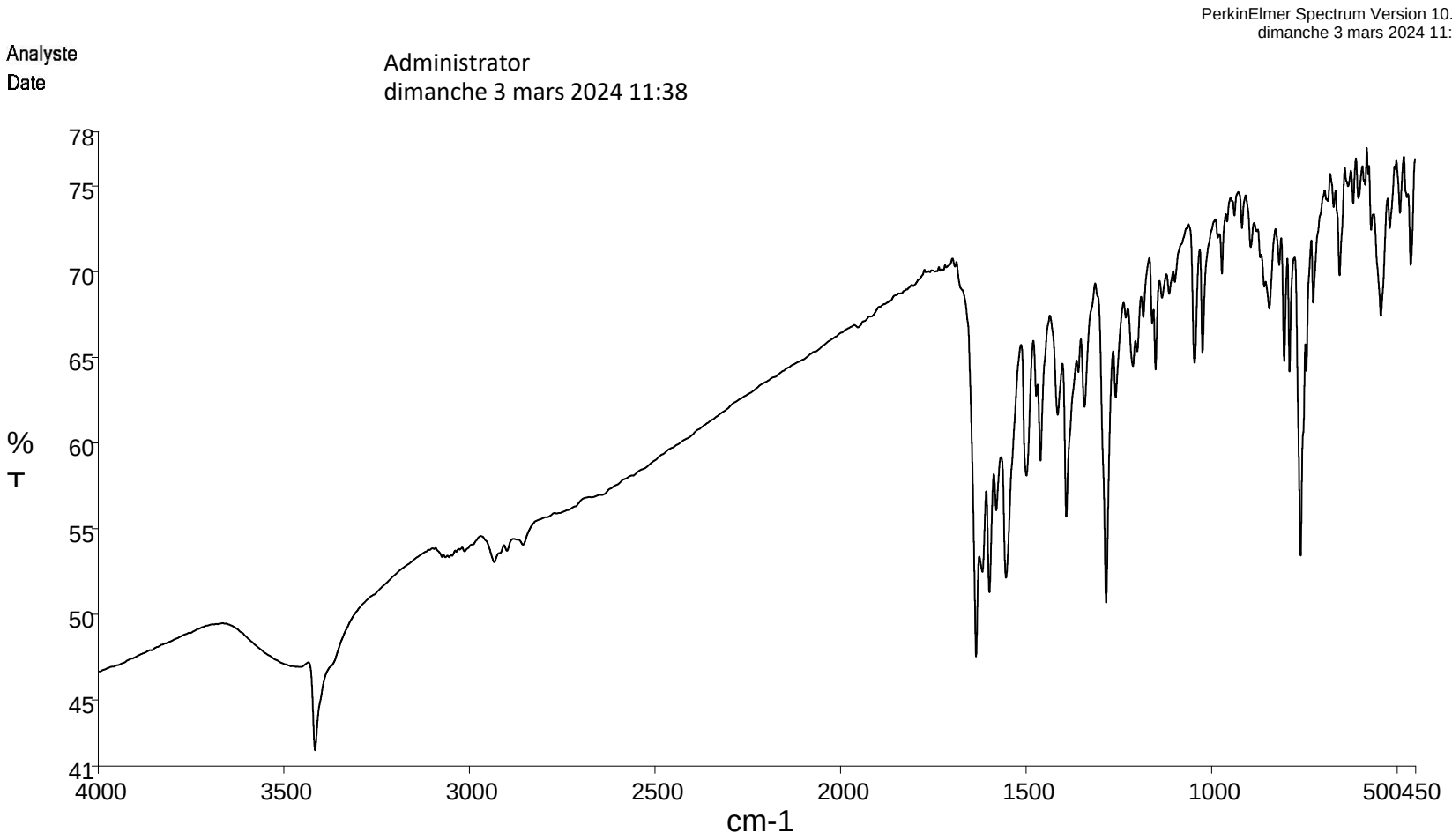

Figure 12: Spectre IR du ligand **K1**

I.2.2. Décryptage du spectre RMN ^1H

L'acquisition du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) nous a fourni les données suivantes concernant la configuration du ligand **K1** (voir tableau 5).

Tableau 5: Résultats de la Spectroscopie RMN ^1H pour le Ligand **K1**

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)	
δH Ar-H = 3.2 ppm	δH NH-CH_2 = 8.5 ppm
δH Ar-CH = 3.1 ppm	δH N-CH_2 = 4 ppm
δH N=CH = 7.6 ppm	δH –CH_3- N = 2.5 ppm
δH NH = 9.1 ppm	

L'analyse des pics RMN ^1H révèle des caractéristiques structurales importantes de la molécule **K1**. Les protons aromatiques (Ar-H) sont observés à 3.2 ppm, confirmant la présence d'anneaux aromatiques dans la molécule. Les protons d'imine (N=CH) affichent un pic à 7.6 ppm, typique des protons liés à un atome d'azote dans une imine. Les protons liés à un carbone voisin d'azote sont observés à 2.5 ppm, ce qui est en accord avec la littérature. Cependant, les attributions des pics NH-CH_2 à 8.5 ppm et NH à 9.1 ppm semblent typiques et en accord avec la littérature. Enfin, les protons aliphatiques liés à un atome d'azote (N-CH_2) sont observés à 4 ppm, complétant ainsi le profil RMN ^1H de la molécule.

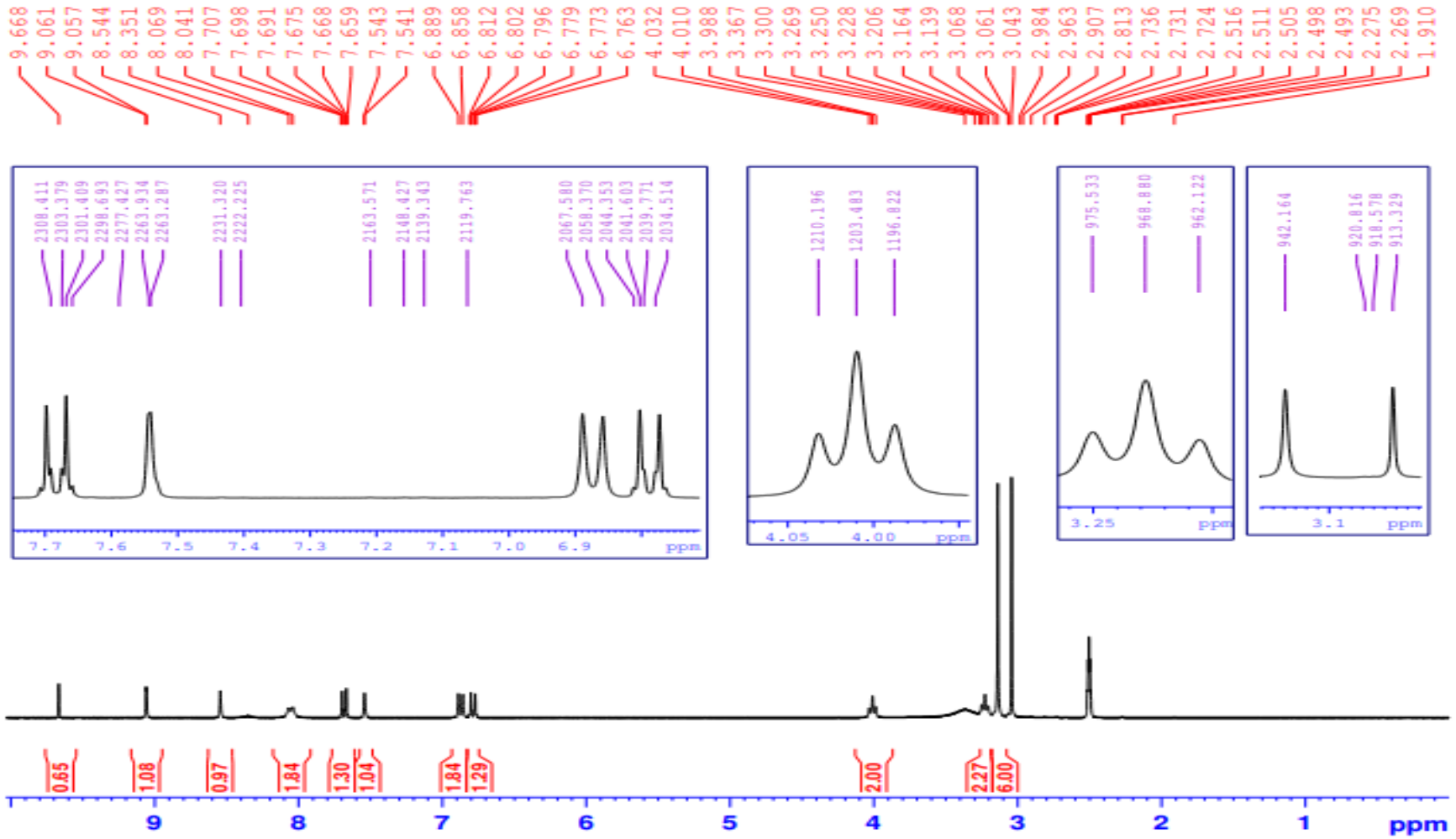

Figure 13: Spectre RMN ^{1}H du ligand **K1**

I.2.3. Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique de notre ligand histaminique, à l'état liquide, révèle une unique bande d'absorption à 300 nm. L'intensité maximale de cette bande, notée Amax, est de 1.7.

Il est envisageable que la transition observée soit attribuable à une excitation électronique depuis une orbitale π (ou n) vers une orbitale π* (ou anti-liante) au sein de la structure du ligand.

Dans ce scénario, la transition pourrait être associée à des mouvements électroniques dans les parties aromatiques de la molécule, telles que l'anneau d'imidazole ou le groupe aniline. Cependant, pour une interprétation plus précise de la transition électronique observée, une analyse spectroscopique approfondie, incluant des calculs théoriques ou des études expérimentales plus détaillées de la structure électronique du ligand K1, serait nécessaire.

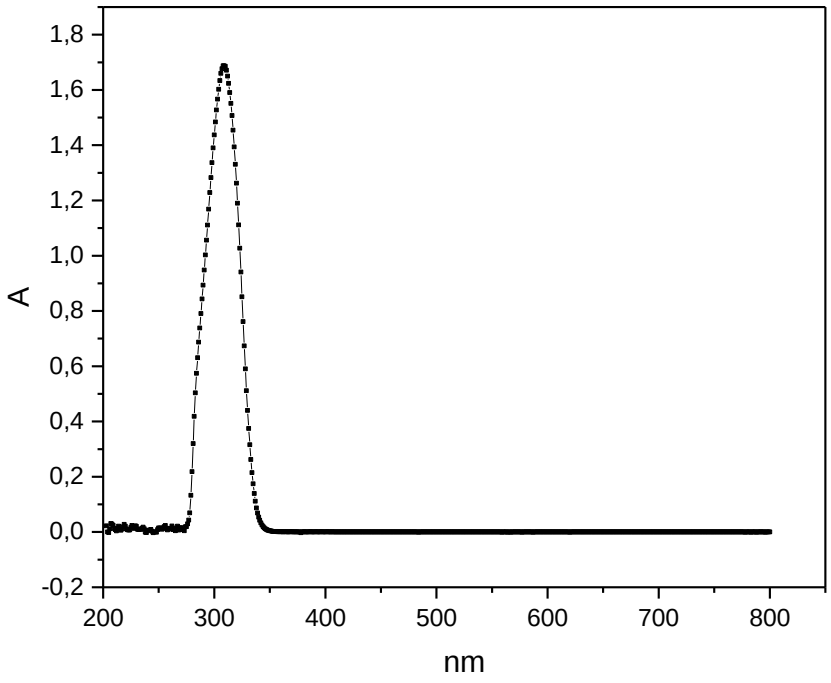

Figure 14: Spectre UV-visible du ligand K1

I.2.4. Spectre de masse

Le spectre de masse de notre ligand **K1** confirme la structure proposée par le pic à 243.27. De plus, le spectre révèle plusieurs caractéristiques intéressantes, car les pics observés à des masses approximatives de 150.28 et 164.27 correspondent vraisemblablement aux groupes fonctionnels imidazole et phényle, respectivement. Cependant, le pic à 506.90 suggère la possibilité de formation de dimères ou d'adduits de sels métalliques. Des petits pics supplémentaires pourraient représenter des fragments ou des isotopes des groupes fonctionnels présents dans le composé. Cette analyse du spectre de masse offre un aperçu précieux de la composition et de la structure de notre ligand histaminique.

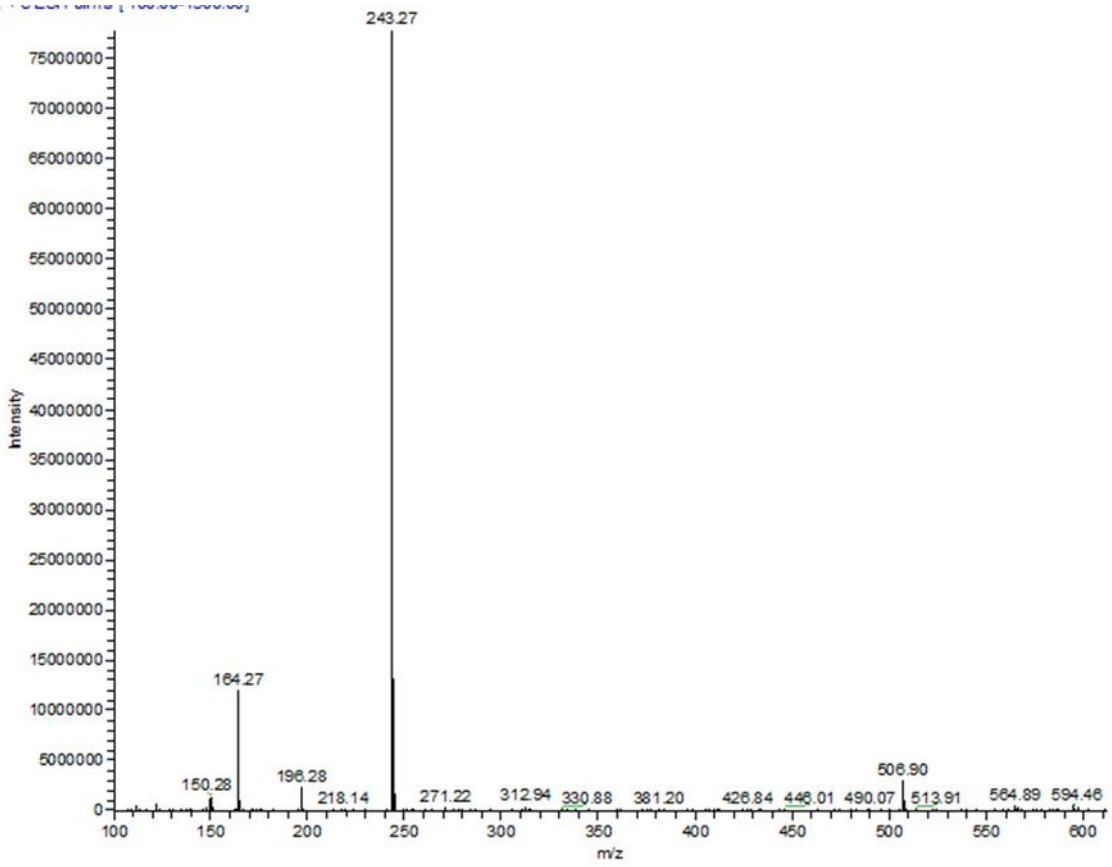

Figure 15: Spectre de masse du ligand **K1**

Nous avons réalisé une caractérisation complète de notre ligand à l'aide de diverses techniques spectroscopiques. Tout d'abord, la spectroscopie infrarouge (IR) nous a fourni des données sur les liaisons chimiques présentes dans le composé, permettant une identification précise des groupes fonctionnels. Ensuite, La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) a été utilisée pour élucider la connectivité atomique du ligand, offrant des informations sur la disposition spatiale des atomes dans la molécule.

L’analyse par spectroscopie UV-visible nous a permis d'étudier les transitions électroniques du composé, fournissant des informations sur sa structure électronique et sa conjugaison. Enfin, le spectre de masse a été employé pour déterminer la masse moléculaire et analyser la fragmentation du composé. Cette approche intégrée de caractérisation spectroscopique a permis une compréhension approfondie de la composition et de la structure de notre produit.

II. Etude cinétique

II.1 Effet du temps de contact

L'examen de la variation de la concentration des complexes de Cu(II), Cd(II), et Co(II) avec le temps **(Figure 16,17 et 18)**, induits par le ligand **K1**, révèle une chélation rapide des métaux dès les vingt premières minutes, suivie par l'établissement d'un équilibre.

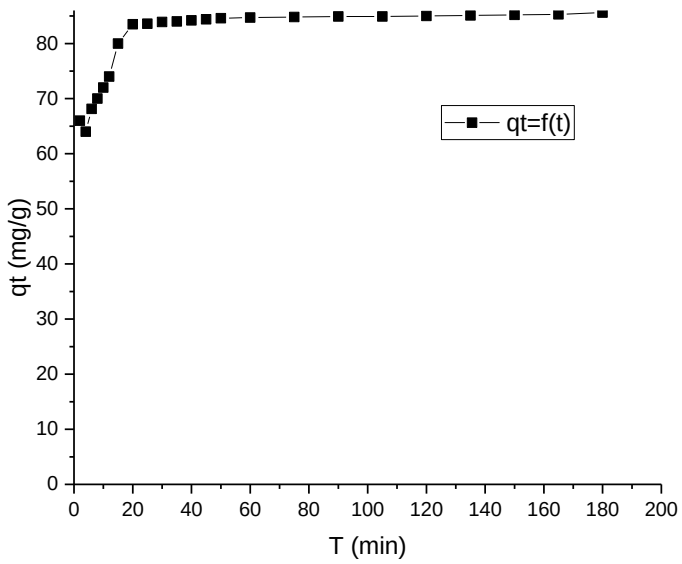

Figure 16: Etude de la Cinétique de complexation du Cu(II)-K1

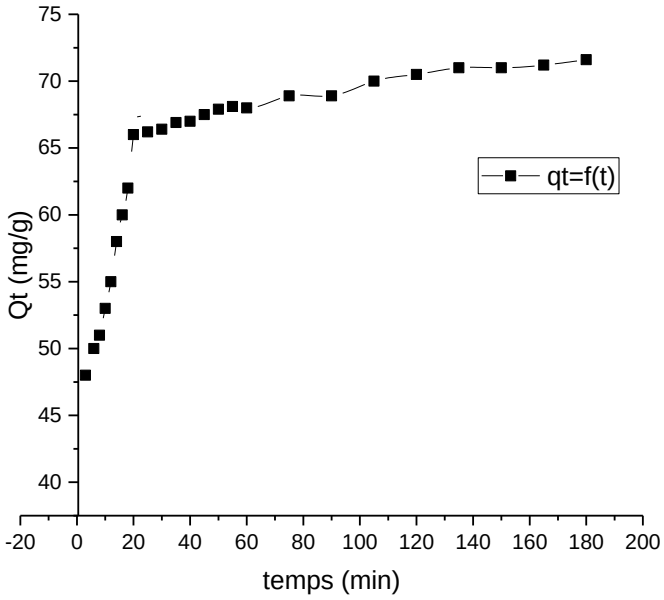

Figure 17: Etude de la Cinétique de complexation du Cd(II)-K1

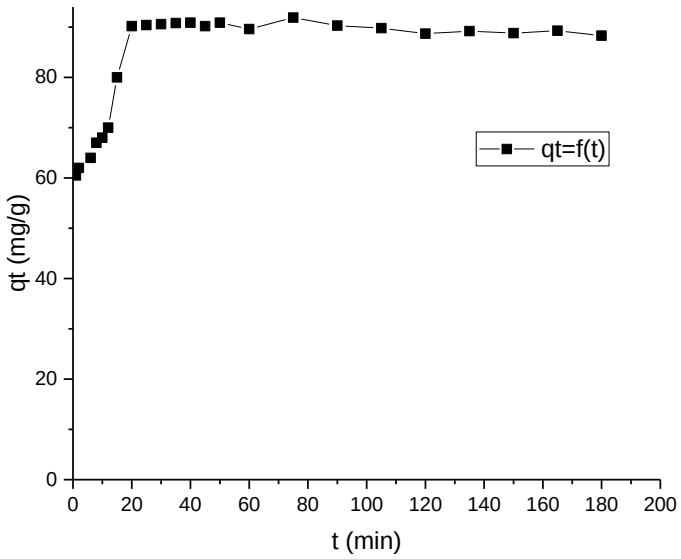

Figure 18: Etude de la cinétique de complexation du Co(II)-K1

Pour mieux comprendre les distinctions entre les comportements des trois métaux examinés, nous avons consolidé les données des trois expériences distinctes représentant l'élimination des métaux (Cuivre (II), cadmium (II), cobalt (II)) par le ligand **K1** au fil du temps. Ces données sont synthétisées dans la Figure 19.

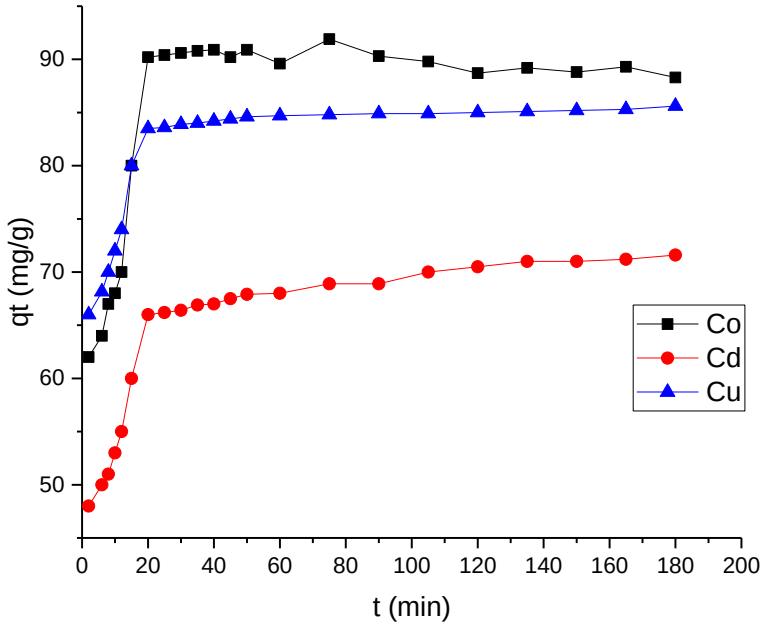

Figure 19: Etude de la cinétique de complexation du cadmium, cuivre et cobalt par **K1**

L'étude comparative de la cinétique de complexation met en évidence une élimination significative des métaux, avec un temps d'équilibre d'environ vingt minutes. Cette rapide élimination peut être attribuée à la présence de sites donneurs de doublets libres d'azote dans le ligand **K1**, qui jouent un rôle crucial dans le processus de complexation.

Les résultats observés, notamment la performance notable du cobalt suivi du cuivre puis du cadmium, peuvent être interprétés à la lumière des propriétés spécifiques de chaque métal et de leur interaction avec le ligand **K1**. Le cobalt, présentant une meilleure réactivité, pourrait être plus efficacement complexé par les sites donneurs d'azote du ligand, entraînant ainsi une élimination plus rapide. En revanche, bien que le cuivre et le cadmium montrent également une élimination significative, leur cinétique pourrait être légèrement retardée en raison de différences subtiles dans leurs interactions avec le ligand **K1**.

Ces résultats suggèrent que la structure et les propriétés du ligand **K1**, en particulier la présence de sites donneurs d'azote, influencent de manière significative la cinétique de complexation des métaux étudiés. Cette compréhension approfondie de la cinétique de complexation est essentielle pour optimiser les processus de séparation et d'élimination des métaux dans diverses applications industrielles et environnementales.

II.2 Influence du pH

Pour prévenir la formation précipitée des hydroxydes, nous avons sélectionné des valeurs de pH spécifiques (2, 3, 4, 5, 6 et 7) pour chaque métal étudié dans notre analyse de l'impact du pH sur la cinétique de complexation avec le ligand **K1**. Les résultats de ces expériences sont illustrés respectivement sur les Figures 20, 21 et 22, pour le cuivre (II), le cadmium (II) et le cobalt (II).

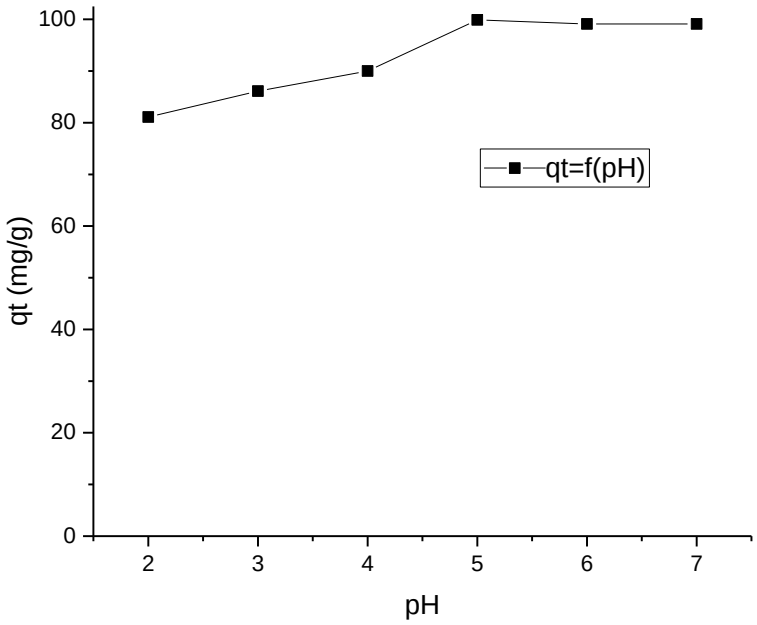

Figure 20: Impact du pH sur la dynamique de complexation du cuivre(II) par le ligand **K1**

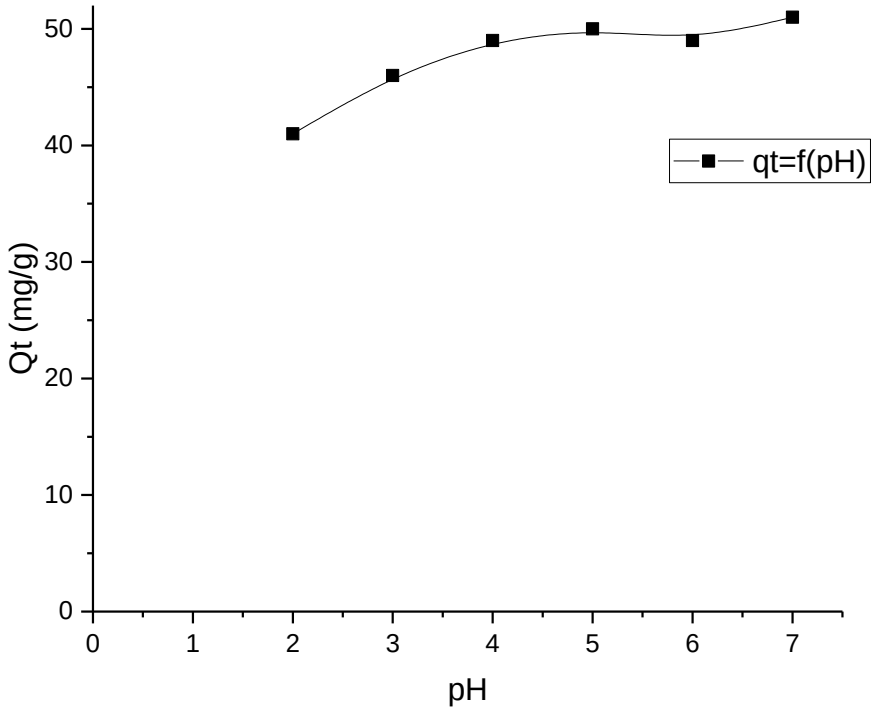

Figure 21: Impact du pH sur la dynamique de complexation du cadmium(II) par le ligand **K1**

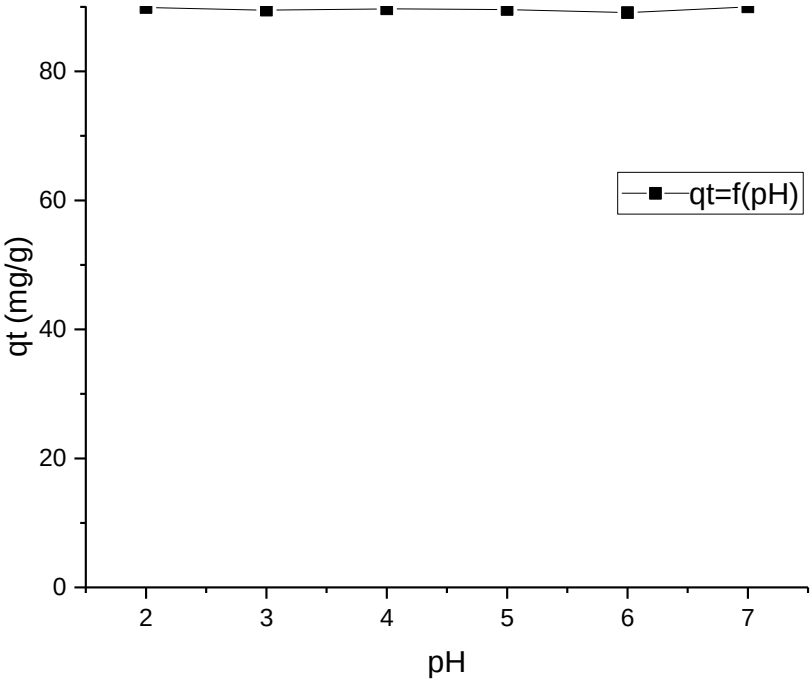

Figure 22: Impact du pH sur la dynamique de complexation du cobalt(II) par le ligand **K1**

Pour approfondir notre compréhension de l'impact de ce paramètre, nous avons regroupé les données de trois graphiques représentant les équilibres des métaux Cd(II), Cu(II) et Zn(II) à différents niveaux de pH étudiés **(Fig 23)**.

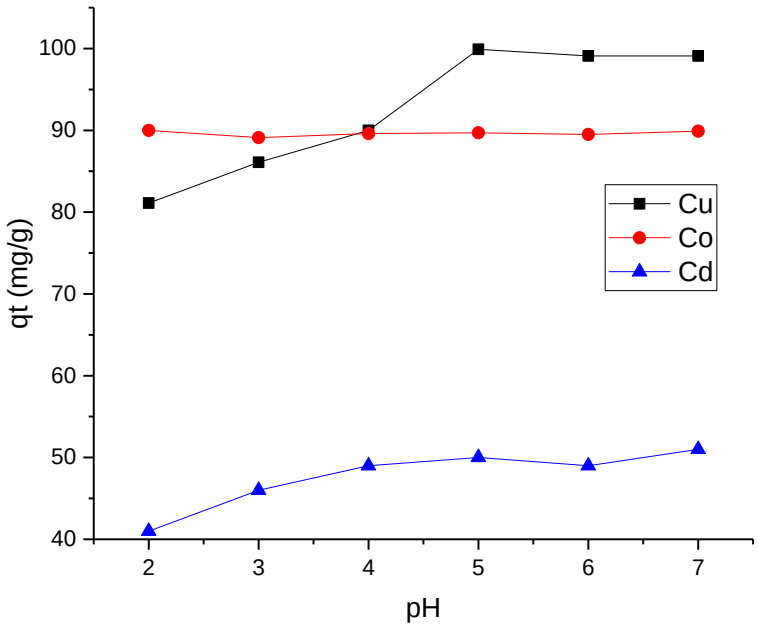

Figure 23: Impact du pH sur la dynamique de complexation des trois métaux lourds par le ligand **K1**

La figure démontre que le cobalt ne présente pas de dépendance significative par rapport au pH. En revanche, pour le cuivre et le cadmium, on observe une augmentation du pourcentage de ces métaux éliminés avec l'évolution du pH. Cette observation suggère que le comportement de complexation du cobalt reste relativement stable quelle que soit l'acidité ou l'alcalinité du milieu, tandis que le cuivre et le cadmium montrent une réactivité accrue à des pH plus élevés.

Cette variation des pourcentages d'élimination peut être interprétée à la lumière de l'augmentation du nombre de sites de coordination disponibles dans le ligand **K1** avec l'augmentation du pH. À des pH plus élevés, il est probable que le ligand présente plus de sites actifs disponibles pour la complexation des ions métalliques, ce qui conduit à une augmentation de l'élimination du cuivre et du cadmium. En revanche, le cobalt semble moins sensible à ces variations de pH, ce qui suggère une interaction moins dépendante des conditions acido-basiques.

Cette observation met en évidence l'importance de prendre en compte les conditions environnementales, telles que le pH, dans l'étude de la complexation des métaux lourds par des ligands organiques. Elle souligne également le rôle crucial des propriétés du ligand dans la dynamique de la complexation des métaux, offrant ainsi des insights précieux pour la conception de processus de séparation et de décontamination dans divers contextes industriels et environnementaux.

II.3 Influence de la température

Afin d'explorer l'effet de la température sur la cinétique de complexation des métaux lourds avec le ligand **K1**, nous avons sélectionné différentes températures de réaction : 20, 30, 40, 50 et 60 °C. Les résultats de cette étude cinétique sont illustrés respectivement sur les Figures 23, 24 et 25 pour le cuivre (II), le cadmium (II) et le cobalt (II).

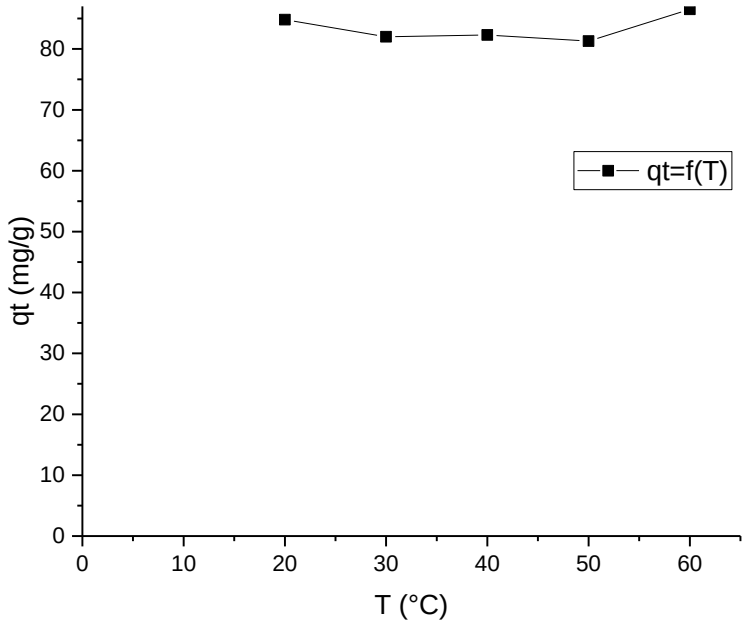

Figure 24: Influence de la température sur l'équilibre de complexation du cuivre(II) avec le ligand **K1**

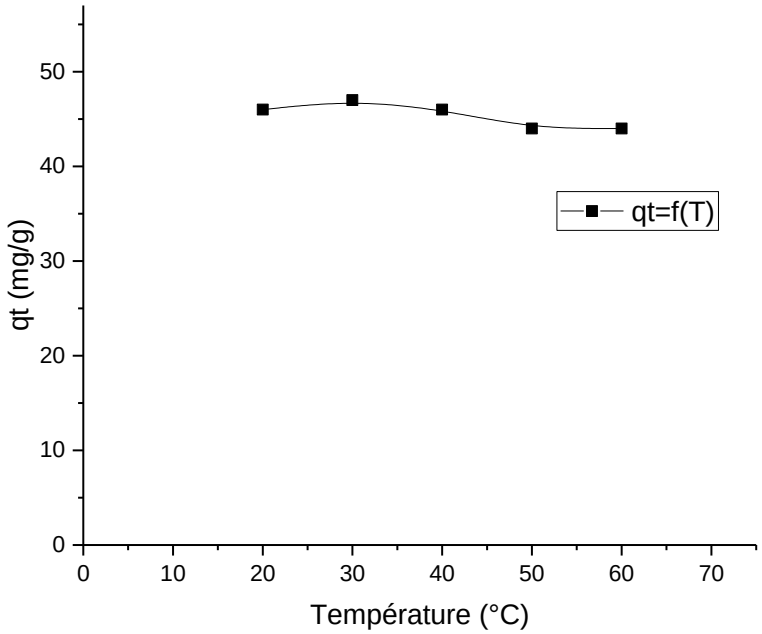

Figure 25: Influence de la température sur l'équilibre de complexation du cadmium(II) avec le ligand **K1**

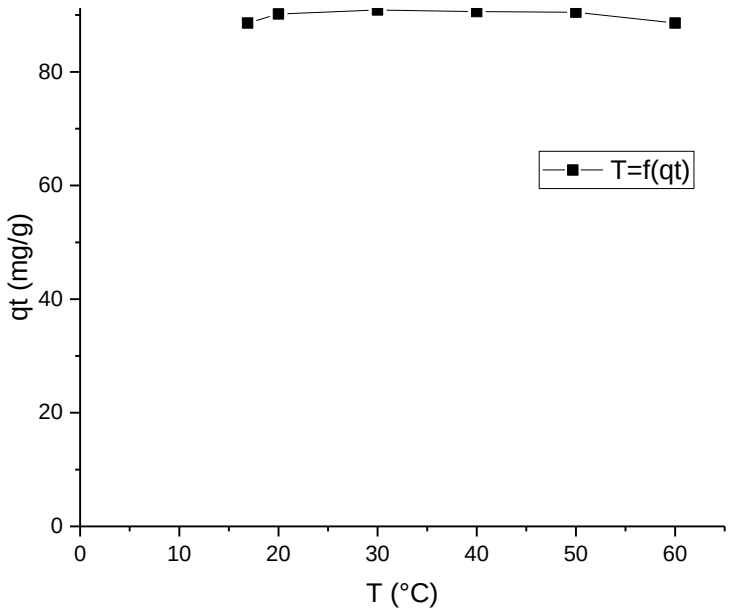

Figure 26: Influence de la température sur l'équilibre de complexation du cobalt(II) avec le ligand **K1**

Afin de saisir pleinement l'impact de ce paramètre sur le processus d'élimination des trois métaux lourds par la voie de la complexation, les données de ces trois graphiques sont consolidées dans la figure 27.

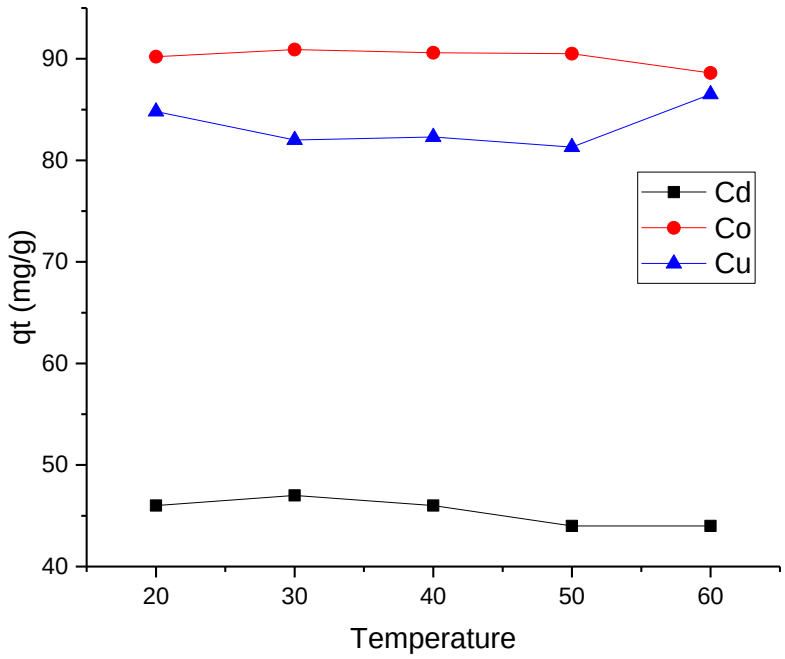

Figure 27: Influence de la température sur l'équilibre de complexation des trois métaux avec le ligand **K1**

Selon les données présentées dans la figure 27, plusieurs observations importantes peuvent être faites concernant l'effet de la température sur l'élimination des métaux lourds étudiés. Tout d'abord, il est clair que l'élimination du cobalt n'est pas significativement influencée par la variation de température entre 20 et 60°C, indiquant ainsi que ce paramètre n'a pas un impact déterminant sur ce processus spécifique.

En revanche, pour le cuivre, il est clair qu'il existe une relation significative entre la température et l'élimination de ce métal. À 20°C, on constate une diminution de la quantité de cuivre éliminée, tandis qu'à 50°C, cette quantité augmente. Cette observation suggère que le processus d'élimination du cuivre est activé ou accéléré à des températures plus élevées, ce qui peut être lié à des phénomènes de cinétique chimique ou de solubilité.

Quant au cadmium, les données montrent une diminution de la quantité de ce métal éliminé à 40°C, ce qui indique une dépendance de l'élimination du cadmium à la température.

Cette observation implique que la température peut jouer un rôle crucial dans le processus d'élimination du cadmium, avec des températures plus élevées potentiellement entravant son élimination efficace.

En somme, ces résultats mettent en lumière l'importance de prendre en compte la température dans la planification et l'optimisation des processus d'élimination des métaux lourds étudiés, soulignant ainsi l'impact significatif que ce paramètre peut avoir sur leur efficacité d'élimination.

Les données relatives à l'élimination des trois métaux à l'équilibre pour les températures de 20°, 40° et 60°C sont synthétisées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Niveau de complexation des métaux lourds à 20°, 40° et 60°C avec le ligand **K1**

Métal	à 20 °C	à 40 °C	à 60°C
Cu(II)	84.8	82.3	86.5
Cd(II)	81.8	79.6	83.1
Co(II)	90.2	90.6	88.6

II.4 Étude thermodynamique des interactions métal-ligand

Pour clarifier la nature de l'interaction entre le ligand **K1** et les ions métalliques, nous avons analysé les paramètres thermodynamiques de cette interaction. Les paramètres thermodynamiques, à savoir ΔH et ΔS, liés à l'adsorption des métaux lourds sur le ligand **K1**, ont été déterminés graphiquement à partir de la courbe de ln K en fonction de 1/T (T en kelvins).

La chaleur d'adsorption (ΔH) est calculée en utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = -RT\ln K_c \quad \text{Avec} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Avec} \quad K_c = \frac{Ce}{(Ce - C0)}$$

Où ;

T : température absolue (K).

R : constante des gaz parfaits (8.314Joule/mole K).

Kc : constante d'équilibre.

ΔH° : variation de l'enthalpie (cal/mole).

ΔS° : variation de l'entropie (cal /mole K).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat.

Ce : concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

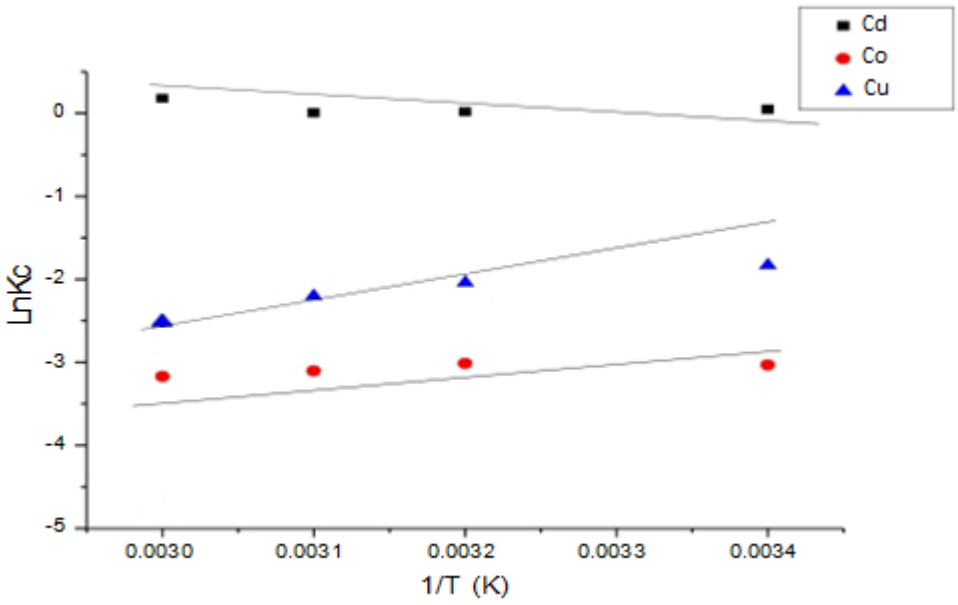

Figure 28: Détermination des enthalpies et des entropies des métaux lourds par notre ligand **K1**

Nous avons tracé des lignes droites sur la figure 28, présentant de bons coefficients de corrélation (Tableau 7). Cela nous a permis de calculer les valeurs de ΔH, ΔS et ΔG pour les trois métaux lourds en interaction avec notre ligand synthétisé.

Tableau 7: Paramètres thermodynamiques associés à la complexation des métaux lourds par le ligand **K1**

Metal	Ligand K1					
	ΔH (KJ/mol)	**ΔS** (KJ/mol/K)	**R^2**	**ΔG (KJ/mole)**		
				T°=20°C	**T°=40°C**	**T°=60°C**
Cd (II)	-143,22	-0,39	0.98	-28,26	-21,45	-13,85
Cu(II)	-185,56	-0,52	0,97	-33,96	-22,45	-12,45
Co (II)	-195.45	-0,63	0.98	-10,86	-1,45	14,47

La variation d'enthalpie **ΔH** est négative pour les trois ions métalliques, ce qui indique que les réactions de complexation sont exothermiques. Une réaction exothermique libère de la chaleur, ce qui suggère que les complexes formés sont thermodynamiquement stables.

La variation d'entropie **ΔS** est négative pour les trois ions métalliques, indiquant une diminution du désordre lors de la formation des complexes. Cela peut être dû à la réorganisation des molécules de solvant autour du complexe formé, qui entraîne une structure plus ordonnée.

Le coefficient de détermination **R^2** est proche de 1 pour tous les métaux, ce qui indique une très bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle utilisé pour les ajuster. Cela signifie que les valeurs de **ΔH** et **ΔS** sont fiables.

La variation de l'énergie libre de Gibbs **ΔG** indique la spontanéité des réactions de complexation. Une valeur négative de **ΔG** indique une réaction spontanée.

Cd(II) : ΔG est négatif à toutes les températures, ce qui signifie que la formation du complexe est spontanée dans toutes les conditions de température étudiées. Cependant, ΔG devient moins négatif avec l'augmentation de la température, indiquant que la spontanéité de la réaction diminue à des températures plus élevées.

Cu(II) : ΔG est également négatif à toutes les températures, indiquant une réaction spontanée. Comme pour Cd(II), la spontanéité diminue avec l'augmentation de la température.

Co(II) : À 20°C, ΔG est légèrement négatif, suggérant une réaction faiblement spontanée. À 40°C, ΔG devient presque nul (-1,45 kJ/mol), indiquant une réaction non

spontanée. À 60°C, ΔG devient positif (14,47 kJ/mol), ce qui signifie que la réaction n'est plus spontanée.

Les données montrent que les complexes de Cd(II) et Cu(II) sont thermodynamiquement stables et leur formation est spontanée à toutes les températures analysées. Cependant, pour Co(II), la formation du complexe devient de moins en moins favorable avec l'augmentation de la température, passant de spontanée à 20°C à non spontanée à 60°C.

Ces informations peuvent être cruciales pour des applications pratiques où la stabilité des complexes à différentes températures est importante, par exemple dans des processus industriels, des systèmes biologiques ou des applications environnementales. La connaissance de la variation de **ΔG** avec la température permet de prédire le comportement des complexes dans des conditions variées et d'optimiser les conditions pour la formation de complexes stables.

Conclusion

L’objectif principal de cette étude est de comprendre la complexation des ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Co(II) avec un ligand histaminique, et d'évaluer leur stabilité et spontanéité à différentes températures.

Notre ligand histaminique est un composé organique qui possède des sites donneurs tels que les doublets libres des atomes d'azote et d'oxygène, facilitant la complexation avec les ions métalliques. Les caractéristiques thermodynamiques des complexes formés ont été étudiées, mettant en lumière les interactions entre le ligand et les métaux.

Les variations d’enthalpie ΔH négatives pour Cd(II), Cu(II) et Co(II) montrent que les réactions de complexation sont exothermiques, libérant de l'énergie et suggérant une stabilité thermique des complexes. La variation d’entropie ΔS négative indique une diminution du désordre, probablement due à la réorganisation des molécules de solvant autour des complexes, menant à une structure plus ordonnée.

Le coefficient de détermination R^2 proche de 1 pour tous les métaux confirme la fiabilité des valeurs de ΔH et ΔS, et montre une bonne adéquation entre les données expérimentales et le modèle utilisé.

Les valeurs de l’énergie libre de Gibbs ΔG à différentes températures montrent que la formation des complexes est généralement spontanée :

Ce travail s'inscrit dans une perspective multidisciplinaire associant chimie organique, inorganique et structurale ainsi que chimie environnementale. Les résultats montrent que les complexes de Cd(II) et Cu(II) sont thermodynamiquement stables et leur formation est spontanée à toutes les températures étudiées. Cependant, pour Co(II), la formation du complexe devient défavorable à mesure que la température augmente.

Ces résultats offrent des perspectives intéressantes pour l'application de ce type de ligand dans divers domaines, notamment pour la dépollution des eaux usées, mais aussi potentiellement dans d’autres secteurs nécessitant la chélation des métaux lourds. La compréhension des paramètres thermodynamiques permet de prédire le comportement des complexes dans différentes conditions et d’optimiser les processus pour des applications spécifiques.

Références bibliographiques

Liste des Références

1. Maintz, L. and N. Novak, *Histamine and histamine intolerance.* The American journal of clinical nutrition, 2007. **85**(5): p. 1185-1196.
2. Lafon-Lafourcade, S. and A. Joyeux, *L'histamine des vins.*Conn. Vigne Vin, 1975. **22**: p. 11-24.
3. Parsons, M.E. and C.R. Ganellin, *Histamine and its receptors.* British journal of pharmacology, 2006. **147**(S1): p. S127-S135.
4. Tsai, Y.-H., et al., *Occurrence of histamine and histamine-forming bacteria in salted mackerel in Taiwan.* Food Microbiology, 2005. **22**(5): p. 461-467.
5. Tsai, Y.-H., et al., *Occurrence of histamine and histamine-forming bacteria in kimchi products in Taiwan.* Food Chemistry, 2005. **90**(4): p. 635-641.
6. Silva, T.M., et al., *Occurrence of histamine in Brazilian fresh and canned tuna.* Food Control, 2011. **22**(2): p. 323-327.
7. Sánchez-Pérez, S., et al., *Low-histamine diets: is the exclusion of foods justified by their histamine content?* Nutrients, 2021. **13**(5): p. 1395.
8. Comas-Basté, O., et al., *Histamine and other biogenic amines in food. From scombroid poisoning to histamine intolerance.* Biogenic amines, 2019. **1**.
9. Sahudin, M.A., et al., *Regenerable and selective histamine impedimetric sensor based on hydroxyl functionalised Schiff base complex electrode.* Electrochimica Acta, 2021. **379**: p. 138186.
10. Barwiolek, M., et al., *Dinuclear copper (II) complexes with Schiff bases derived from 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde and histamine or 2-(2-aminoethyl) pyridine and their application as magnetic and fluorescent materials in thin film deposition.* International Journal of Molecular Sciences, 2020. **21**(13): p. 4587.
11. López-Martínez, L.M., et al., *Studies by 1H NMR and UV-Vis spectroscopy of the molecular recognition of histamine by copper and zinc complexes of polyazamacrocyclic ligands.* Journal of Molecular Structure, 2020. **1204**: p. 127545.
12. Ghiasi, M., P. Shahabi, and C.T. Supuran, *Quantum mechanical study on the activation mechanism of human carbonic anhydrase VII cluster model with bis-histamine schiff bases and bis-spinaceamine derivatives.* Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2021. **44**: p. 116276.
13. Hu, X., et al., *Stand out from matrix: Ultra-sensitive LC– MS/MS method for determination of histamine in complex biological samples using derivatization and solid phase extraction.* Talanta, 2021. **225**: p. 122056.
14. Salunke, P.S., A.A. Puranik, and N.D. Kulkarni, *Histamine derived dimer of μ-chlorido-μ-phenoxido dicopper (II) complex as a potential enzyme mimic with catecholase activity.* Polyhedron, 2022. **216**: p. 115700.
15. Pardasani, R. and P. Pardasani, *Magnetic properties of mixed ligand copper (II) complex with aminopenicillin and histamine*, in *Magnetic Properties of Paramagnetic Compounds, Magnetic Susceptibility Data, Volume 4: A Supplement to Landolt-Börnstein II/31 Series*. 2021, Springer. p. 1199-1200.
16. Li, P., et al., *Metal coordination induced SERS nanoprobe for sensitive and selective detection of histamine in serum.* Talanta, 2022. **237**: p. 122913.
17. Tikhonov, S., et al., *N-Heterocyclic Carbenes and Their Metal Complexes Based on Histidine and Histamine Derivatives of Bacteriopurpurinimide for the Combined Chemo-and Photodynamic Therapy of Cancer.*International Journal of Molecular Sciences, 2022. **23**(24): p. 15776.
18. Rostan, O., K. Tarte, and P. Amé-Thomas, *Le polynucléaire basophile: nouveautés en physiopathologie et implications diagnostiques.* Revue Francophone des laboratoires, 2014. **2014**(462): p. 95-105.
19. Arock, M. *Le polynucléaire basophile: du contrôle de l'immunité à celui des leucémies*. in *Annales Pharmaceutiques Françaises*. 2022. Elsevier.
20. Kayali, A. and G. Berthon, *L'histamine comme ligand dans le plasma sanguin. Détermination des constantes d'équilibre de ses complexes avec Co (II0, Ni (ll), Cu (II), Zn (ll), Cd (ll) et simulation quantitative de leur distribution à divers taux plasmatiques significatifs de troubles cliniques.*Journal de Chimie Physique, 1980. **77**: p. 333-341.

21. Sun, Z., C. Yan, and H. Kitano, *Studies on functional latexes. Catalytic effects of histamine-containing polymer latex-copper (II) complex on the oxidation of ascorbic acid.* Macromolecules, 1986. **19**(4): p. 984-987.
22. Moon, J.R., et al., *Adhesive, self-healing and antibacterial properties of Cu-coordinated soft gel based on histamine-conjugated polyaspartamide.* Journal of Polymer Research, 2019. **26**: p. 1-13.
23. Kaştaş, G., H. Paşaoğlu, and B. Karabulut, *First homo-and hetero-nuclear complexes of a chemical messenger-histamine: Cu (II) complex being a supramolecular assembly based on hydrogen bond, Ni (II)⋯π and C–H⋯π non-covalent interactions.* Polyhedron, 2011. **30**(15): p. 2599-2605.
24. Munir, M.A., et al., *Polyurethane Application to Transform Screen-Printed Electrode for Rapid Identification of Histamine Isolated from Fish.* Scientifica, 2023. **2023**.
25. Zhang, W., et al., *WaveFlex biosensor: a flexible-shaped plasmonic optical fiber sensor for histamine detection.* IEEE Sensors Journal, 2023.
26. Lall, M.S., et al., *Late-stage lead diversification coupled with quantitative nuclear magnetic resonance spectroscopy to identify new structure–activity relationship vectors at nanomole-scale synthesis: application to loratadine, a human histamine H1 receptor inverse agonist.* Journal of Medicinal Chemistry, 2020. **63**(13): p. 7268-7292.
27. Abd Elnabi, M.K., et al., *Toxicity of heavy metals and recent advances in their removal: A review.* Toxics, 2023. **11**(7): p. 580.
28. Mitra, S., et al., *Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity.* Journal of King Saud University-Science, 2022. **34**(3): p. 101865.
29. Raj, D. and S.K. Maiti, *Sources, bioaccumulation, health risks and remediation of potentially toxic metal (loid) s (As, Cd, Cr, Pb and Hg): an epitomised review.* Environmental monitoring and assessment, 2020. **192**(2): p. 108.
30. Huihui, Z., et al., *Toxic effects of heavy metals Pb and Cd on mulberry (Morus alba L.) seedling leaves: Photosynthetic function and reactive oxygen species (ROS) metabolism responses.* Ecotoxicology and environmental safety, 2020. **195**: p. 110469.
31. Fu, Z. and S. Xi, *The effects of heavy metals on human metabolism.* Toxicology mechanisms and methods, 2020. **30**(3): p. 167-176.
32. Sall, M.L., et al., *Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review.* Environmental Science and Pollution Research, 2020. **27**: p. 29927-29942.
33. Mudgal, V., et al., *Effect of toxic metals on human health.* The open Nutraceuticals journal, 2010. **3**(1).
34. Morais, S., F.G. Costa, and M.d.L. Pereira, *Heavy metals and human health.* Environmental health–emerging issues and practice, 2012. **10**(1): p. 227-245.
35. Tchounwou, P.B., et al., *Heavy metal toxicity and the environment.* Molecular, clinical and environmental toxicology: volume 3: environmental toxicology, 2012: p. 133-164.
36. Gautam, P.K., et al., *Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies.* Nova Sci Publishers, 2016. **60**: p. 101-130.
37. Baby, J., et al., *Toxic effect of heavy metals on aquatic environment.* International Journal of Biological and Chemical Sciences, 2010. **4**(4).
38. le décrit exécutif n° 06-141 de 19 avril a pour objet de définir les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels
39 Crine M., Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbine de l'eau (N°561)1993
40. Bhui, D.K., et al., Synthesis and UV-vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution. Journal of Molecular Liquids, 2009
41. Alessio, E. (2004). Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-halide− sulfoxide complexes. *Chemical reviews*, *104*(9), 4203-4242.
42. Jha, A., Paul, N. K., Trikha, S., & Cameron, T. S. (2006). Novel synthesis of 2-naphthol Mannich bases and their NMR behaviour. *Canadian journal of chemistry*, *84*(6), 843-853.
43. Zhu, G., Liu, P., Hojamberdiev, M., Ge, B., Liu, Y., Miao, H., & Tan, G. (2009). Synthesis RMn2O5 (R= Gd and Sm) nano-and microstructures by a simple hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, *118*(2-3), 467-472.

44. Menet, M. C. (2011). Principes de la spectrométrie de masse. *Revue francophone des laboratoires*, *2011*(437), 41-53.

45. Chiffoleau, J. F. (2003). *Dosage de certains métaux dans les sédiments et les matières en suspension par absorption atomique*. Editions Quae.

46. Houari, Benayed, Samira Louhibi, Khadidja Tizaoui, Leila Boukli-hacene, Belkacem Benguella, Thierry Roisnel, and Vincent Dorcet. "New synthetic material removing heavy metals from aqueous solutions and wastewater." *Arabian journal of chemistry* 12, no. 8 (2019): 5040-5048.

Résumé :

L’étude réalisée dans ce mémoire a pour but de tester un nouveau ligand organique pour éliminer les métaux lourds dans les eaux usées et les solutions aqueuses par complexation.

Le ligand obtenu a été caractérisé par plusieurs méthodes spectrales. Les études spectroscopiques analytiques ont déterminé la structure de notre ligand synthétisé et ont mis en évidence la présence des sites donneurs de ce ligand.

Les résultats obtenus par l'étude cinétique et thermodynamique montrent une bonne élimination des métaux lourds par notre ligand histaminique en solution aqueuse.

Mots clés : Ligand, complexe, histamine

Summary:

The study carried out in this dissertation aims to test a new organic ligand to eliminate heavy metals in wastewater and aqueous solutions by complexation.

The ligand obtained was characterized by several spectral methods. Analytical spectroscopic studies have determined the structure of our synthesized ligand and demonstrated the presence of donor sites for this ligand.

The results obtained by the kinetic and thermodynamic study show good elimination of heavy metals by our histamine ligand in aqueous solution.

Keywords: Ligand, complex, histamine

ملخص:

تهدف الدراسة التي أجريت في هذه الأطروحة إلى اختبار رابطة عضوية جديدة لإزالة المعادن الثقيلة في مياه الصرف الصحي والمحاليل المائية عن طريق التعقيد.

تم تشخيص الجذر التي تم الحصول عليه بعدة طرق طيفية. لقد حددت الدراسات التحليلية الطيفية بنية رابطة المركب لدينا وأظهرت وجود مواقع مانحة لهذه المركب.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من الدراسة الحركية والديناميكية الحرارية إزالة جيدة للمعادن الثقيلة بواسطة رابطة الهستامين في المحلول المائي.

الكلمات المفتاحية: جذر، المعقد، الهستامين