

**UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH  
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ  
FES**



**AVIS DE SOUTENANCE DE THESE**

Le Doyen de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz –Fès – annonce que

**Mr : FERNAND ATIPO ITOUA NGOPOH**

**Soutiendra : le samedi 29/09/2018 à 10H Lieu : Centre de conférences**

**une thèse intitulée :**

*Elaboration, caractérisation structurale et étude physicochimique et biologique de nouveaux matériaux hybrides organique – inorganique à base d'hypophosphites de métaux de transition*

**En vue d'obtenir le Doctorat**

**FD : Sciences des Matériaux et procédés industriels : (SMPI)**

**Spécialité : Chimie**

**Devant le jury composé comme suit :**

	<b>NOM ET PRENOM</b>	<b>GRADE</b>	<b>ETABLISSEMENT</b>
<b>Président</b>	Pr. SGHYAR Mohamed	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
<b>Directeur de thèse</b>	Pr. LACHKAR Mohammed	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
<b>Rapporteurs</b>	Pr. BENDEIF El-Eulmi	PES	Université de Lorraine - France
	Pr. MOULINE Ali	PES	Faculté des Sciences - Meknès
	Pr. OUAMOU Abdelkrim	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
<b>Membres</b>	Pr. KHALIL Fouad	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Fès
	Pr. IBNSOUDA KORAICHI Saad	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Fès

## Résumé :

Cette thèse porte sur la synthèse en solution aqueuse, l'étude structurale par diffraction de rayons X sur monocristal et les études thermique, électrochimique et biologique des matériaux hybrides  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{Cu}_4(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_8]$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$  à base d'hypophosphites de cuivre et de cobalt.

La structure de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$  est caractérisée par des couches poreuses formées partir les polyèdres  $\text{CoO}_4\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , les molécules d'ortho-phénylènediamine et les anions chlorures. Ce composé est instable à des températures supérieures à 474K. Il subit trois oxydations à +1.5, +0.64 et +0.36 V (Vs/Ag/AgCl) et se réduit par la suite à -0.78 V (Vs/Ag/AgCl). Ces propriétés antioxydantes sont très excellentes. Il inhibe de façon significative la croissance des bactéries *Escherichia coli* O128B12, *Pseudomonas aeruginosa* A22, *Bacillus subtilis* ILP 1428B et *Staphylococcus aureus* ATCC 25922.

L'hybride  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{Cu}_4(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_8]$  possède des couches poreuses construites par des polyèdres  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  et  $\text{Cu}_3\text{O}_2\text{N}_4$ , par des dimères centrosymétriques  $\text{Cu}(1)_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4\text{O}(1)_2$  et  $\text{Cu}(2)_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4\text{O}(6)_2$  et par les molécules d'éthylènediamine. Il se dégrade à des températures supérieures à 50°C. Il subit une réduction à -0.5 V (Vs/Ag/AgCl), attribuée à la réduction du  $\text{Cu}^{2+}$ . L'énergie de son orbitale LUMO est -4.02 eV. Il possède une très bonne activité antimicrobienne contre les bactéries *Bacillus subtilis* et *Pseudomonas aeruginosa*. Ses propriétés antioxydantes sont également appréciables.

La structure cristalline de l'hybride  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est caractérisée par des couches supramoléculaires formées par des polyèdres  $\text{CoO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  et  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , des molécules d'eau non coordonnées et par des molécules d'éthylènediamine protonées  $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}$  liées par des liaisons hydrogène  $\text{NH}\cdots\text{O}$  et  $\text{OH}\cdots\text{O}$ . Ces propriétés antioxydantes sont excellentes. Il exhibe également des propriétés bactériostatique et bactéricide très significatives.

Le complexe de cuivre  $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_3)(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  avec la phénanthroline a été également préparé et caractérisé. Sa structure est formée par des anions  $[\text{NO}_3]^-$  et des cations  $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  liés par les liaisons hydrogène  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  et  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ . Il présente de bonnes activités antiradicalaires et antimicrobiennes.

## Mots clés :

Matériaux hybrides organique-inorganique, hypophosphites de métaux de transition, diffraction des rayons X sur monocristal, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, analyse thermique, voltamétrie cyclique, activité antioxydante, activité antibactérienne.

# SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION PHYSICOCHEMICAL AND BIOLOGICAL STUDY OF NEW ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS BASED ON TRANSITION METAL HYPOPHOSPHITES

## Abstract:

This thesis deals with the synthesis and structure determination via single X-ray diffraction of copper and cobalt hypophosphites-based hybrid materials, whose chemical formulas are:  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{Cu}_4(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_8]$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$ . Their thermal and electrochemical behaviors have been investigated by ATDG-ATGA-DSC and cyclic voltammetry respectively. The antimicrobial activities tested against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis* and *Staphylococcus aureus* bacteria have been performed. The antioxidant activities have also been carried out by DPPH, FRAP and Phosphomolybdene methods.

The structure of  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$  is characterized by porous hybrid layers, formed from  $\text{CoO}_4\text{N}_2$  and  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  polyhedra, ortho-phenylenediamine molecules and chloride anions. The compound was proven to be stable up to 474 K. It oxidizes to +1.5, +0.64 and +0.36 V (Vs/Ag/AgCl) and undergoes a reduction to -0.78 V (Vs/Ag/AgCl). Its antioxidant properties are excellent. It significantly inhibits the growth of *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis* and *Staphylococcus aureus* bacteria.

The crystal structure of  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{Cu}_4(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_8]$  exhibits porous hybrid layers, formed from  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  and  $\text{Cu}(3)\text{O}_2\text{N}_4$  polyhedra,  $\text{Cu}(1)_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4\text{O}(1)_2$  and  $\text{Cu}(2)_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4\text{O}(6)_2$  centrosymmetric dimers with chelating ethylenediamine molecules. The compound is stable up to 50°C. It undergoes only a reduction to -0.5 V (Vs/Ag/AgCl). It shows excellent antimicrobial activity against *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas aeruginosa* bacteria. Its antioxidant properties are also good.

The crystal structure of the compound  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is characterized by supramolecular hybrid layer, formed by  $\text{CoO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  polyhedra, free water molecules, protonated ethylenediamine molecules  $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}$  and chloride anions, which are linked by hydrogen bonds  $\text{NH} \cdots \text{O}$  and  $\text{OH} \cdots \text{O}$ . The compound shows excellent antioxidant properties. It exhibits also significant bacteriostatic and bactericidal properties against all strains tested.

The copper complex  $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_3)(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  containing phenanthroline molecules has also been prepared and characterized. Its structure is formed by  $[\text{NO}_3]^-$  anions and  $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  cations, which are held together by  $\text{C-H} \cdots \text{O}$  and  $\text{O-H} \cdots \text{O}$  hydrogen bonds. It exhibits good antiradical and antimicrobial activities.

## Key Words:

Organic-inorganic hybrid materials, Transition metal hypophosphites, single-crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy, Thermal analysis, Cyclic voltammetry, Antioxidant activity, Antibacterial activity