

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR

MOULAY SAIDA FACULTE

DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie Organique

Présenté

Par

M^{elle}. MAZOUZI Souad M^r. BOUDKHIL Mourad

Sur le thème :

Synthèse et application antioxydant des bases de schiff et leurs complexes métalliques

Soutenu le : 15/09/2021

Devant le jury composé de :

Président: M^r. Boutaleb Miloud

MCB

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examineur : M^{me}. Ayat Moulkheir

MCB

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Rapporteur : M^r. Daoudi Sofiane

MCB

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire 2020 – 2021

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier beaucoup Dieu de m'avoir aidée à atteindre mon but et pour la patience et la volonté sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

*En tout premier lieu, J'adresse mes vifs remerciements à **Monsieur DAOUDI Sofiane**, Professeur à la faculté des sciences et la technologie, l'université Dr. MOULAY Taher SAIDA, Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans ses conseils, ses encouragements, ses corrections et son soutien incontestable. Je le remercie pour toutes nos discussions et ses suggestions qui m'ont permis d'obtenir mon master, ainsi que pour le temps qu'il a toujours pris pour répondre à mes nombreuses questions. Qu'il trouve, dans ce travail, l'expression de mon plus profond respect.*

Je remercie vivement l'ensemble du jury :

***Dr. BOUTALEB Miloud** Professeur à la faculté de science de matière, l'université Dr. M. TAHER- SAIDA de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.*

*Je remercie chaleureusement **Dr. Ayat Moulkheir**, Professeur à l'Université Dr.M. TAHER- SAIDA, d'avoir accepté de juger mon travail en tant qu'examineurs et d'apporter leur expertise et leur attention.*

Je remercie vivement toutes les personnes du laboratoire chimie organique de Saida qui m'ont apporté leur aide et leur amitié.

J'en profite également pour remercier mes collègues et mes amis pour leurs soutiens et leurs encouragements.

en dernier mes chaleureux merci à ma mère pour son soutien pendant toutes ces années et pour leur aide.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents pour les encouragements, tendresse, l'affection et le soutien durant mes études : vous étiez toujours là pour m'écouter, me sourire, me reconforter et m'encourager dans les moments de doute... Je souhaite que vous trouviez ici le fruit de vos sacrifices.

Que dieu vous bénisse et vous accorde une longue vie pleine de sante et de bonheur.

A mes sœurs

A toute ma famille

A tous mes amis (es)

A tous ceux dont l'amitié sincère me sera agréable

A tous mes professeurs

A toute la promotion de chimie organique

A toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les bases de schiff

I.1.Introduction	4
I.2. Définition des ligands	4
I.2.a. Classification des Ligands	4
<u>I.2.a.1. ligands chélatants</u>	5
<u>I.2.a.2. ligands pontants</u>	5
<u>I.2.a.3. ligands ambidentés</u>	5
I.3.Généralités sur les bases de Schiff (imine).....	7
I.3.a. Définition d'un ligand de base de schiff	7
I.3.b. Synthèse de ligand de base de schiff	7
I.3.c. Classification des bases de SCHIFF	9
I.3.c.1. Base de SCHIFF monodenté	10
I.3.c.2. Base de SCHIFF bidenté	10
I.3.c.3. Base de SCHIFF tridenté	11
I.3.c.4. Base de SCHIFF tétradenté	11
I.3.c.5. Base de SCHIFF pentadenté	12
I.3.c.6. Base de SCHIFF hexadenté	13
I.3.c.7. Base de SCHIFF heptadenté (N 4 O 3 donneurs)	13
I.3.d.Caractérisation des bases de SCHIFF	14
I.3.e.Utilisation des bases de SCHIFF	14
I.3.e.1.En catalyse	14
I.3.e.2. En biologie	14
I.3.e.3. En polymère	15
I.3.e.4. En magnétisme	15

Références bibliographiques

Chapitre II : Complexes des bases de Schiff

II.1 Introduction	18
II.2 Généralités sur les métaux	18
II.2.a. Définition des métaux de transition	18
II.2.b. Quelques caractéristiques générales des métaux de transition	19
II.2.c. métaux du bloc d	19
II.2.c.1. Le cobalt	19
II.2.c.2. Le nickel.....	20
II.2.c.3. Le cuivre	20
II.2.c.4. Le Zinc	20
II.3. Généralités sur les complexes de coordination	21
II.3.a. Définition d'un complexe	21
II.3.b. Classification de complexes base Schiff	23
II.3.b.1. Complexes bases de Schiff symétriques	23
II.3.b.2. Complexes base de Schiff non symétrique (dissymétrique)	24
II.3.b.3. Complexes bases de Schiff asymétriques (chiralité)	24
II.3.c. Factures influençant sur la stabilité d'un complexe	25
II.3.d. Différents voix de synthèse des complexes de base de Schiff	26
II.3.e. Applications des complexes des bases de schiff	26
II.3.e.1. Activité anti bacterienne	26
II.3.e.2. Activité anti oxydante	28
II.3.e.3. Activité anti fongique	29
II.3.e.4. Activité anti inflammatoire.....	30
II.3.e.5 Activité anti tuberculeuse	30
II.3.e.6. Activité anti cytotoxique	31
II.3.e.7. Activité anti cancéreuse	32
II.3.e.8 Activité anti virale.....	33
II.3.e.9. Activité anti inflammatory	33

II.3.e.10. Activité anti uréase	34
---------------------------------------	----

Références bibliographiques

Chapitre III : Techniques et appareillages utilisés

III .1. Techniques et appareillages utilisés	37
III .1.a. La pesée	37
III .1.b. Chauffage	37
III .1.c. Température de fusion	37
III .1.d. Mesure de température	37
III .1.e. la conductivité	37
III .1.f. La chromatographie sur couche mince (CCM)	37
III .1.f.1. Définition de CCM.....	37
III .1.f.2. Principe de la technique.....	38
III .1.f.3. Principaux éléments utilisés de la CCM	38
III .1.f.4. Rapport frontal	38
III .1.f.5.application	39
III .2. Techniques d'analyses	39
III .2.a. Spectrophotométrie IR	39
III .2.b. Spectrophotométrie UV-visible	40
III .3. La liste des produits chimiques utilisés	41

Références bibliographiques

Chapitre IV : Synthèse et caractérisations

IV.1. Synthèse des ligands	43
IV.1.a. Synthèse de ((S,Z)-2-((R)-1,2-dihydroxyethyl)-5-((2-(((R,Z)-5-((S)-1,2-dihydroxyethyl)-3,4-dihydroxyfuran-2(5H)-ylidene)amino)ethyl)imino)-2,5-dihydrofuran-3,4-diol)	43
IV.1.a.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	44
IV.1.a.2. Caractérisation par UV-Visible	44
IV.1.b. Synthèse de (2E,2'E)-N,N'-(ethane-1,2-diyl)bis(heptan-2-imine)	45
IV.1.b.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	46

IV.1.b.2. Caractérisation par UV-Visible	46
IV.1.c. Synthèse de(N,N'-(ethane-1,2-diyl)dicyclohexanimine)	47
IV.1.c.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	48
IV.1.c.2. Caractérisation par UV-Visible	48
IV.2. Synthèse des complexes	49
IV.2.a. Synthèse des complexes du ligand L-1	49
IV.2.a.1. Synthèse du Complexe de Cobalt	49
IV.2.a.1.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de cobalt	50
IV.2.a.1.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de cobalt	50
IV.2.a.2. Synthèse du Complexe de Cuivre	51
IV.2.a.2.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de cuivre	51
IV.2.a.2.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de cuivre	52
IV.2.a.3. Synthèse du Complexe de Nickel	53
IV.2.a.3.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de nickel	53
IV.2.a.3.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de nickel	54
IV.2.a.4. Synthèse du Complexe de Zinc	54
IV.2.a.4. a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de zinc	55
IV.2.a.4.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de zinc	55
IV.2.a.5. Synthèse du Complexe de Plomb	56
IV.2.a.5. a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de plomb	56
IV.2.a.5.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Plomb.....	57
IV.2.b. Synthèse du métaux avec ligand L-4[(L-1+L-2)]	58
IV.2.b.1. Synthèse du Complexe de Cobalt	58
IV.2.b.1.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de cobalt	58
IV.2.b.1.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de cobalt	59
IV.2.b.2. Synthèse du Complexe de Cuivre	59
IV.2.b.2.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de cuive	60
IV.2.b.2.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de cuivre	60

IV.2.b.3. Synthèse du Complexe de Nickel	61
IV.2.b.3.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de nickel	61
IV.2.b.3.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de nickel	62
IV.2.b.4. Synthèse du Complexe de Zinc	62
IV.2.b.4. a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de zinc	63
IV.2.b.4.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de zinc	63
IV.2.b.5. Synthèse du Complexe de Plomb	64
IV.2.b.5. a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de plomb	65
IV.2.b.5.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de plomb	65
IV.2.c. Synthèse des complexes du ligand L-5 [(L-1+L-3)]	66
IV.2.c.1. Synthèse du Complexe de Cobalt	66
IV.2.c.1.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de cobalt	66
IV.2.c.1.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de cobalt	67
IV.2.c.2. Synthèse du Complexe de Cuivre	67
IV.2.c.2.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de cuivre	68
IV.2.c.2.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de cuivre	68
IV.2.c.3. Synthèse du Complexe de Nickel	69
IV.2.c.3.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de nickel	69
IV.2.c.3.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de nickel	70
IV.2.c.4. Synthèse du Complexe de Zinc	70
IV.2.c.4. a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de zinc	71
IV.2.c.4.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de zinc	71
IV.2.c.5. Synthèse du Complexe de Plomb	72
IV.2.c.5. a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de plomb	72
IV.2.c.5.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de plomb.....	73

Chapitre V : Etude du pouvoir antioxydant

V.1. Introduction	74
V.2 . Les radicaux libres	74

V.2 .a .Définition	74
V.2.b. Les principaux radicaux libres	75
V.3. Le stress oxydant	75
V.4. Les antioxydants	75
V.4.a. L'utilisation des antioxydants	76
V.4 .b. Classification des antioxydants	76
V.4.c. Anti-oxygènes de synthèse	76
V.4.d. Anti-oxygénés d'origine végétale	77
V.5. <i>Pouvoir Antioxydant</i>	77
V.5.a. Le DPPH	77
V.5.b. Test du pouvoir de piégeage du radical libre DPPH	78
V.5.b. 1. Ligand L-1	78
V.5.b. 2. Ligand L-2	79
V.5.b. 3. Ligand L-3.....	80
V.5.b. 4. complexe L-1-Co	80
V.5.b. 5. complexe L-1-Cu	81
V.5.b. 6. complexe L-1-Ni	82
V.5.b. 7. complexe L-1-Zn	82
V.5.b. 8. complexe L-1-Pb.....	83
V.5.b. 9. complexe L-4-Co	84
V.5.b. 10. complexe L-4-Cu	84
V.5.b. 11. complexe L-4-Ni	85
V.5.b. 12. complexe L-4-Zn	86
V.5.b. 13. complexe L-4-Pb.....	86
V.5.b. 14. complexe L-5-Co	87
V.5.b. 15. complexe L-5-Cu	88
V.5.b. 16. complexe L-5-Ni	89
V.5.b. 17. complexe L-5-Zn	89

V.5.b. 18. complexe L-5-Pb.....	89
V.5.c. Discussion	93
Références bibliographiques	
Conclusion	95

Liste des figures

Chapitre I : Généralité sur les bases de schiff

<i>Figure 1 : Complexe d'un ligand chélate</i>	05
<i>Figure 2 : Complexe avec un ligand ponté (OH)</i>	06
<i>Figure 3 : Complexe avec ligand ambidenté</i>	06
<i>Figure 4 : Aldimine primaire</i>	09
<i>Figure 5 : Aldimine secondaire</i>	09
<i>Figure 6: cétimine primaire</i>	10
<i>Figure 7: cétimine secondaire</i>	10
<i>Figure 8: Exemple de base de schiff bidenté</i>	10
<i>Figure 9: Exemple de base de schiff bidenté NO donneurs</i>	11
<i>Figure 10: Exemple de base de schiff tridenté (ONO donneurs)</i>	11
<i>Figure 11: Exemple d'une base de schiff tétradenté (NNOO donneurs)</i>	12
<i>Figure 1: Exemple de base de schiff pentadenté (N2O3 donneurs)</i>	12
<i>Figure 14: Exemple de base de schiff pentadenté (N3O2 donneurs)</i>	13
<i>Figure 15: Exemple de base de schiff hexadenté</i>	13

Chapitre II : Complexes de base de Schiff

<i>Figure 1: Structure des complexes de Palladium(II) à effet antibactériens.</i>	27
<i>Figure 2 : Structure de ligand salicylalidene-4-iminoantipyrinyl-2-iminothiazole.</i>	27
<i>Figure 3: Structures de ligand de base Schiff dérivé de sulphamétole.</i>	28
<i>Figure 4: Structure de complexe à effets antioxydant.</i>	28
<i>Figure 5: Structures de complexe de chitosan-vanillin Ruthenium (III).</i>	29
<i>Figure 6: Structure de complexe d'acetoacetanilido-4-aminoantipyrine.</i>	29
<i>Figure 7 : Structures des bases de Schiff à activité anti-inflammatoire.</i>	30
<i>Figure 8: Structure de complexe de base de Schiff activité antituberculeuse.</i>	30
<i>Figure 9: Structure de base de Schiff a activité cytotoxique</i>	31
<i>Figure 10: Structures des complexes de base de Schiff à activité anti cancéreuse</i>	32
<i>Figure 11: Structure de complexe de base de Schiff 3,3'-(hydrazine-1,2-diylidene)bis(5-methylindolin-2-one).</i>	32
<i>Figure 12: Structure de complexe de base de Schiff à activité anti virale.</i>	33
<i>Figure 13: Structure de complexe de base de Schiff à activité anti-inflammatoire.</i>	33
<i>Figure 14: Structure de complexe de base de Schiff à activité anti-uréase.</i>	34

Chapitre III : Techniques et appareillages utilisés

Figure 2: Chromatographie sur couche mince.	38
Figure 3: La migration du solvant.	39
Figure 4: Spectrophotomètre.IR [Shimadzu série FTIR-8300]	40
Figure 5 : Spectrophotomètre UV-Visible [Shimadzu série UV-2401PC]	40

Chapitre IV : Synthèses et caractérisations

	49
Figure 6: Spectre infrarouge du composé L-1 dans le KBr.	
Figure 7: Spectre UV-visible du ligand L-1	50
Figure 8 : Spectre infrarouge du composé L-2 dans le KBr.	51
Figure 9: Spectre UV-visible du ligand L-2	52
Figure 10: Spectre infrarouge du composé L-3 dans le KBr.	53
Figure 11: Spectre UV-visible du ligand L-3	54
Figure 12: Spectre infrarouge du complexe L-1-Co dans le KBr.	55
Figure 13: Spectre UV-visible du complexe L-1-Co	56
Figure 14: Spectre infrarouge du complexe L-1-Cu dans le KBr.	57
Figure 15: Spectre UV-visible du complexe L-1-Cu	57
Figure 16: Spectre infrarouge du composé L-1-Ni dans le KBr.	57
Figure 17: Spectre UV-visible du complexe L-1-Ni	58
Figure 18: Spectre infrarouge du complexe L-1-Zn dans le KBr.	60
Figure 19: Spectre UV-visible du complexe L-1-Zn	61
Figure 20: Spectre infrarouge du complexe L-1-Pb dans le KBr.	62
Figure 21: Spectre UV-visible du complexe L-1-Pb	62
Figure 22: Spectre infrarouge du complexe L-4-Co dans le KBr.	63
Figure 23: Spectre UV-visible du complexe L-4-Co	64
Figure 24: Spectre infrarouge du complexe L-4-Cu dans le KBr.	65
Figure 25: Spectre UV-visible du complexe L-4-Cu	65
Figure 26: Spectre infrarouge du complexe L-4-Ni dans le KBr.	66
Figure 27: Spectre UV-visible du complexe L-4-Ni	67
Figure 28: Spectre infrarouge du composé L-4-Zn dans le KBr.	68
Figure 29: Spectre UV-visible du complexe L-4-Zn	69
Figure 30: Spectre infrarouge du complexe L-4-Pb dans le KBr.	70
Figure 31: Spectre UV-visible du complexe L-4-Pb.	70
Figure 32: Spectre infrarouge du complexe L-5-Co dans le KBr.	71
Figure 33: Spectre UV-visible du complexe L-5-Co	72
Figure 34: Spectre infrarouge du complexe L-5-Cu dans le KBr.	73
Figure 35: Spectre UV-visible du complexe L-5-Cu	73
Figure 36: Spectre infrarouge du complexe L-5-Ni dans le KBr.	74
Figure 37: Spectre UV-visible du complexe L-5-Ni	75
Figure 38: Spectre infrarouge du complexe L-5-Zn dans le KBr.	76

Figure 39: Spectre UV-visible du complexe L-5-Zn	77
Figure 40: Spectre infrarouge du complexe L-5-Pb dans le KBr.	77
Figure 41: Spectre UV-visible du complexe L-5-Pb	78

Chapitre V : Etude du pouvoir antioxydant

Figure 42 : Les antioxydants de synthèses BHT, BHA et GBOD.	81
Figure 43 : Pourcentage d'inhibition du ligand L-1	84
Figure 44 : Pourcentage d'inhibition du ligand L-2	84
Figure 45 : Pourcentage d'inhibition du ligand L-3	85
Figure 46 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-1-Co	86
Figure 47 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-1-Cu	86
Figure 48 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-1-Ni	87
Figure 49 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-1-Zn	88
Figure 50 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-1-PB	88
Figure 51 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-4-Co	89
Figure 52 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-4-Cu	90
Figure 53 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-4-Ni	90
Figure 54 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-4-Zn	91
Figure 55 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-4-Pb	92
Figure 56 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-5-Co	92
Figure 57 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-5-Cu	93
Figure 58 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-5-Ni	94
Figure 59 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-5-Zn	94
Figure 60 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-5-PB	95
Figure 61: Histogramme du pourcentage d'inhibition du ligand L-1 et du complexes Co (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) et Pb (II)	95
Figure 62: Histogramme des valeurs des concentrations inhibitrices 50 des différents antioxydants en mg/ml	96
Figure 63: Histogramme du pourcentage d'inhibition du ligand L-4 et du complexes Co (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) et Pb (II).	96
Figure 64: Histogramme des valeurs des concentrations inhibitrices 50 des différents antioxydants en mg/ml	97
Figure 65: Histogramme du pourcentage d'inhibition du ligand L-5 et du complexes Co (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) et Pb (II).	97
Figure 66: Histogramme des valeurs des concentrations inhibitrices 50 des différents antioxydants en mg/ml	98

Liste des schémas

Chapitre I : Généralité sur les bases de schiff

Schéma 1: Formation de bases de schiff.	7
Schéma 2 : Mécanisme réactionnel de formation d'une base de Schiff.....	8.
Schéma 3: Réaction déshydratation d'une base de Schiff catalysé par un acide.....	9
Schéma 4: Exemple d'une base de schiff monodenté.....	10
Schéma 5 : Exemple de base de schiff tridenté (NON donneurs).....	11
Schéma 6: Base de schiff heptadenté (N4O3 donneurs).....	13

Chapitre II : Complexes de base de Schiff

Schéma 1: Exemple de synthèse des complexes bases de Schiff avec le ligand tétradenté ...	18
Schéma 2: Réaction générale de formation du complexe de base de schiff symétrique.....	23
Schéma 3: Schéma réactionnel présentant la préparation des complexes bases de Schiff non symétriques	24
Schéma 4: Synthèse du complexe base de schiff asymétrique chiral	25
Schéma 5: Différents voix de synthèse des complexes de base de Schiff.....	26

Chapitre IV : Résultats et discussions

Schéma 1: Synthèse de base de schiff composés L-1.....	48
Schéma 2: Synthèse du composé L-2.....	50
Schéma 3: Synthèse du composé L-3.....	52
Schéma 4: Synthèse du complexe de cobalt L-1-Co.....	55
Schéma 5: Synthèse du complexe de cuivre L-1-Cu.....	56
Schéma 6: Synthèse du complexe de nickel L-1-Ni.....	58
Schéma 7: Synthèse du complexe de zinc L-1-Zn	59
Schéma 8: Synthèse du complexe de plomb L-1-Pb.....	61
Schéma 9: Synthèse du complexe de cobalt	63
Schéma 10: Synthèse du complexe de cuivre.....	64

Schéma 11: <i>Synthèse du complexe de nickel.</i>	66
Schéma 12: <i>Synthèse du complexe de zinc.</i>	67
Schéma 13: <i>Synthèse du complexe de plomb.</i>	69
Schéma 14: <i>Synthèse du complexe de cobalt</i>	71
Schéma 15: <i>Synthèse du complexe de cuivre</i>	72
Schéma 16: <i>Synthèse du complexe de nickel.</i>	74
Schéma 17: <i>Synthèse du complexe de zinc.</i>	75
Schéma 18: <i>Synthèse du complexe de plomb.</i>	77

Chapitre V : Etude du pouvoir antioxydant

Schéma 1 : <i>Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH</i>	82
---	----

Liste des tableaux

Chapitre II : Complexes de base de Schiff

Tableau 1 : Préfixes des complexes.....	22
--	----

Chapitre III : Techniques et appareillages utilisés

Tableau 1 : Liste des produits chimiques utilisés.....	41
---	----

Chapitre V : Etude du pouvoir antioxydant

Tableau 1 : Le pourcentage d'activité antioxydant de ligand L-1.....	84
Tableau 2 : Le pourcentage d'activité antioxydant de ligand L-2.....	84
Tableau 3 : Le pourcentage d'activité antioxydant de ligand L-3.....	85
Tableau 4 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-1-Co.....	85
Tableau 5 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-1-Cu.....	86
Tableau 6 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-1-Ni.....	87
Tableau 7 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-1-Zn.....	87
Tableau 8 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-1-Pb.....	88
Tableau 9 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-4-Co.....	89
Tableau 10 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-4-Cu.....	89
Tableau 11 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-4-Ni.....	90
Tableau 12 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-4-Zn.....	91
Tableau 13 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-4-Pb.....	91
Tableau 14 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-5-Co.....	92
Tableau 15 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-5-Cu.....	93
Tableau 16 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-5-Ni.....	93
Tableau 17 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-5-Zn.....	94
Tableau 18 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-5-Pb.....	95

Liste des abréviations

CN	Le nombre de coordination
M	Métal.
L	Ligand.
C*	Carbone asymétrique.
g	Gramme.
mol	Mole.
do	Etat d'oxydation.
°C	Degrés Celsius.
DO	Degrés d'Oxydation.
CCM	Chromatographie sur Couche Mince.
Rf	Rapport frontal.
L1	Distance entre la ligne de dépôt et le centre de la tâche.
L2	Distance parcourue par l'éluant.
UV-VIS	Ultraviolet-visible.
IR	Infrarouge.
MeOH	Méthanol.
EtOH	Ethanol
T_f	Température de fusion.
DPPH	2,2-Diphényle-1-picrylhydrazyle.

Introduction générale

Introduction générale

La recherche dans le domaine des complexes et leur activité antioxydante est devenue très intéressante ces dernières années afin d'identifier un grand nombre de molécules ayant une capacité élevée de piéger les radicaux libres [1] produits par les maladies ou les troubles associés à des dommages oxydatifs provoqués par les espèces réactives d'oxygène[2].

Les antioxydants synthétiques sont largement utilisés à cause de leur efficacité et leur prix minimum par rapport aux antioxydants naturels [3]. Actuellement plusieurs complexes métalliques base de Schiff ayant une résistance élevée aux espèces réactives d'oxygène [4], et agissent comme des antioxydants [5]. Les ligands de base de Schiff et leurs complexes métalliques ont montré une excellente activité antioxydante [6]. Par ailleurs, la combinaison de groupes fonctionnels antioxydants est toujours améliorée le potentiel antioxydant, donc on cherche toujours d'améliorer les propriétés antioxydantes de celui déjà utilisées et synthétisé d'autres nouveaux complexes portent des groupes fonctionnels antioxydants et avec des propriétés améliorées [7].

Ces dernières années, les chercheurs ont attiré énormément d'attention sur les bases de Schiff, et leurs complexes métalliques dus à de nombreuses applications en pharmacologie[8] tels qu'antiviraux[9], antifongiques[10], antimicrobiens[11], antipaludéen[12], antituberculeux[13], anticancéreux[14], anti-VIH[15]. Composés dérivés d'amines avec carbonyle obtenue après condensation primaire sont connus Schiff bases sont des composés organiques polyvalents ils sont largement utilisées comme ligands bi- ou tri-dentés en chimie de coordination comme ils ont la capacité de former des complexes stable de métaux de transition.

Les ligands de la base de Schiff sont considérés comme des ligands privilégiés car ils sont simplement synthétisés par condensation. Ils montrent une large gamme d'application en médecine, pharmacie[16], chimie de coordination[17], activités biologiques, industries, alimentation emballages[18], colorants et polymères et également utilisé comme détecteur d'O₂[19].

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et application antioxydants des bases de Schiff ainsi que de leurs complexes métalliques.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les ligands des bases de Schiff, leurs classifications ainsi que leurs différentes applications.

Le deuxième chapitre donne un aperçu général sur les complexes des bases de schiff, aperçu sur les métaux, leurs caractéristiques, ainsi leurs applications.

Le troisième chapitre illustre les technique expérimentale et appareillages utilisés pour la caractérisation de nos ligands et leurs complexes

Le quatrième chapitre porte sur la synthèse expérimentale des ligands étudié et de ses complexes correspondants, vis à vis des métaux de transition de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) et Co(II) et leur caractérisation par les méthodes d'analyse, ainsi la discussion des résultats obtenus.

Le dernier chapitre cinq études l'évaluation de l'activité antioxydante *in vitro* des ligands étudié et de ses complexes par la méthode de mesure du pouvoir de piégeage du radical libre DPPH.

Finalement, nous achèvent ce travail par une conclusion générale et ses perspectives.

Référence

- [1]. Irina Georgiana Munteanu, Constantin Apetrei, *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, 22, 3380-3410.
- [2]. Javier Checa, Josep M Aran, *Journal of Inflammation Research*, **2020**, 13, 1057–1073.
- [3]. Hadeil Alsufiani, Wafaa Ashour, *Molecules*, **2021**, 26, 1630-1644.
- [4]. Xia, Y., Liu, X., Zhang, L. *et al. Cancer Cell Int*, **2019**, 19, 81.
- [5]. Nighat Nawaz et al., *J.Chem.Soc.Pak*, **2020**, 42, 02, 239-245.
- [6]. Sani U, Dailami S. A, *Chem Search Journal*, **2015**, 6(2), 35 – 41.
- [7]. Kazuya Ichikawa, Ryosuke Sasada, Kosuke Chiba and Hiroaki Gotoh, *Antioxidants* **2019**, 8, 65-76.
- [8]. Mohammad Nasir Uddin, Sayeda Samina Ahmed & S. M. Rahatul Alam, *Journal of Coordination Chemistry*, **2020**, 73(23), 3109-3149.
- [9]. Thierry Y Fonkui, Monisola I Ikhile, Derek T Ndinteh, Patrick B Njobeh, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, **2018**, 17 (12), 2507-2518.
- [10]. Miloud MM, El-ajaily MM, Al-noor TH, Albarki NS, *J Bacteriol Mycol*, **2020**, 7(1), 1-5.
- [11]. Anaja Omanakuttan, G Priyanka, R Divya Mohan, *Materials Science and Engineering*, **2019**,561, 012050.
- [12]. Fonkui, T.Y., Ikhile, M.I., Njobeh, P.B. *et al. BMC Chemistry*, **2019**, 13, 127.
- [13]. Ramesh S. Yamgar, Y.Nivid, Sudhir S. Sawant, *International Journal of Advance Research*, **2013**, 1, 9, 1-22.
- [14]. Alessia Catalano, Maria Stefania Sinicropi, Domenico Iacopetta, Jessica Ceramella, et al, *Appl. Sci.* **2021**, 11, 6027 ,1-18.
- [15]. D. Sriram, P. Yogeswari, N.S. Myneedu, V. Saraswat, Abacavir, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, **2006**, 16, 2127–2129.
- [16]. Narendra Kumar Chaudhary et al., *BIBECHANA*, **2021**, 18, 214-230.
- [17]. Jyoti Sharma, Pernita Dogra, Nadeem Sharma, Ajay, *AIP Conference Proceedings*, **2019**, 2142, 060002.
- [18]. Barbara Miroslaw, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21, 3493, 2-8.
- [19]. Mithun Kumar Ghosh, Sayantan Pathak, Tanmay Kumar Ghorai, *ACS Omega*, **2019**, 4, 16068–16079.

Chapitre I :
Généralités sur les
bases de schiff

I.1.Introduction :

Les bases de Schiff portent le nom de leur inventeur Hugo Schiff et forment une famille de composés organiques. Le grand intérêt de ces composés est principalement dû à leur procédé de préparation simple, généralement réalisé en une seule étape, ils sont obtenus avec un bon rendement, leur grande stabilité thermique et photonique ainsi que leur grand pouvoir de coordination, en solution ou à l'état solide. [1].

En raison de leurs propriétés physiques et chimiques très différentes, ces systèmes sont utilisés dans différents domaines chimiques, à savoir la catalyse, l'extraction liquide-liquide et la corrosion, où ils sont utilisés comme inhibiteurs.

I.2. Définition des ligands :

Les ligands sont des composés qui possèdent toujours des doublets d'électrons libres portés par des atomes d'azote, ce qui leur confère de très fortes propriétés nucléophiles et peuvent facilement attaquer des centres actifs à faible densité électronique, comme les atomes de carbone, le carbonyle et ions de métaux de transition Zn, Cu, Cd, Ni, Co... [2]

Ces ligands sont susceptibles d'accepter un transfert électronique du métal vers le ligand puisque qu'ils possèdent des orbitales vacantes d , selon les points de fixation avec l'ion métallique c'est-à-dire selon le nombre de sites chélatants ils existe plusieurs types des ligands : mono, bi, tri, tétra ... [3]

I.2.a. Classification des Ligands :

Les ligands peuvent être classés selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique. Nous distinguons les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique, et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique. Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories :

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique)
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique)

- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique)
- les ligands polydentés (formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs).

I.2.a.1. Les ligands chélatants :

Les ligands polydentates peuvent donner naissance à un chélate (d'un mot grec signifiant « pince »). Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Un exemple est le ligand bidentateéthylénediamine, qui forme un cycle ou un anneau chélatant à cinq atomes lorsque les deux atomes d'azotes sont liés au même atome métallique.

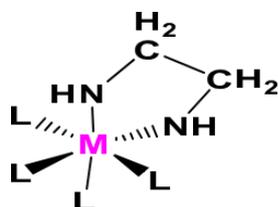


Figure 1 : Complexe d'un ligand chélate.

- Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands uni dentés correspondants

I.2.a.2. les ligands pontants :

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Les ligands qui pontent deux centres métalliques sont indiqués par le préfixe μ - placé devant le nom du ligand concerné, comme pour le μ -oxo-bis (penta ammine chrome (III)).

- Le ligand hydroxyle fait le pont entre deux cations métalliques

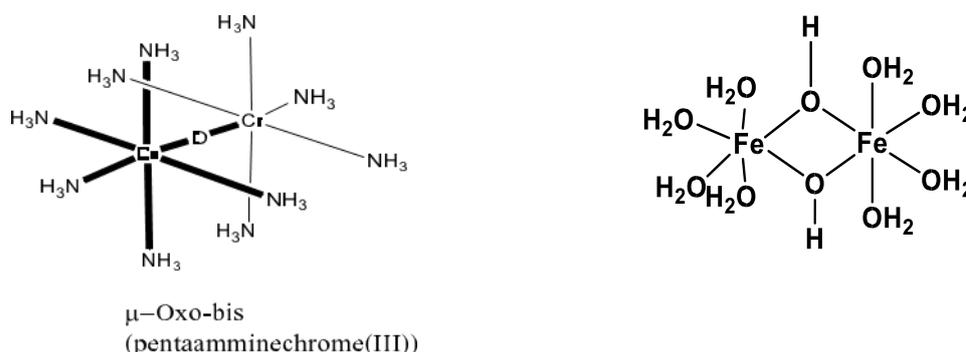


Figure 2 : Complexe avec un ligand ponté (OH)

- Les ligands ponts les plus courants sont : HO^- , S^{2-} , CO^{2-} , PO^{3-} , NH_2^- .

I.2.a.3. Les ligands ambidentés :

Un ligand qui possède plusieurs atomes donneurs est appelé ligand ambident, c'est à dire que le ligand a les atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. On peut citer comme exemple NO_2^- est un Ligand ambident :



Sous la forme M-NO_2 , le ligand est nitro sous forme M-ONO , il est nitrito [4]

Figure 3 : Complexe avec ligand ambidenté.

- L'existence de ces ligands rend possible l'isomérisation d'enchaînement, dans laquelle un même ligand peut se lier par des atomes différents.

I.3. Généralités sur les bases de Schiff (imine):

Les bases de Schiff, nommé d'après Hugo Schiff en 1864 [5]. Elles sont des ligands largement exploités en chimie médicale et chimie de coordination, et ce revient à la simplicité de leurs préparation, la diversité de leurs applications par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands présentent des intérêts potentiels très variées pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires [6].

I.3.a. Définition d'un ligand de base de schiff :

Le mot Ligand vient du verbe latin "ligare" qui veut dire lier, donc le ligand base de Schiff [7] est à l'origine le produit de la réaction entre un composé carbonylé et une amine primaire. Par extension, on appelle base de schiff tout produit comportant une double liaison C=N issue de la réaction entre un azote nucléophile et un composé carbonylé [8].

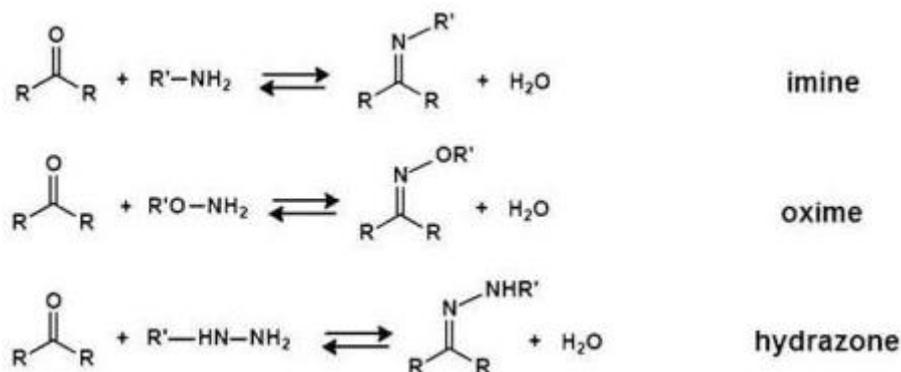


Schéma 1 : Formation de bases de schiff.

I.3.b. Synthèse de ligand de base de schiff :

Le mécanisme réactionnel de base de Schiff est résumé en deux réactions essentielles l'une est la réaction d'addition suivie par une deuxième réaction d'élimination.

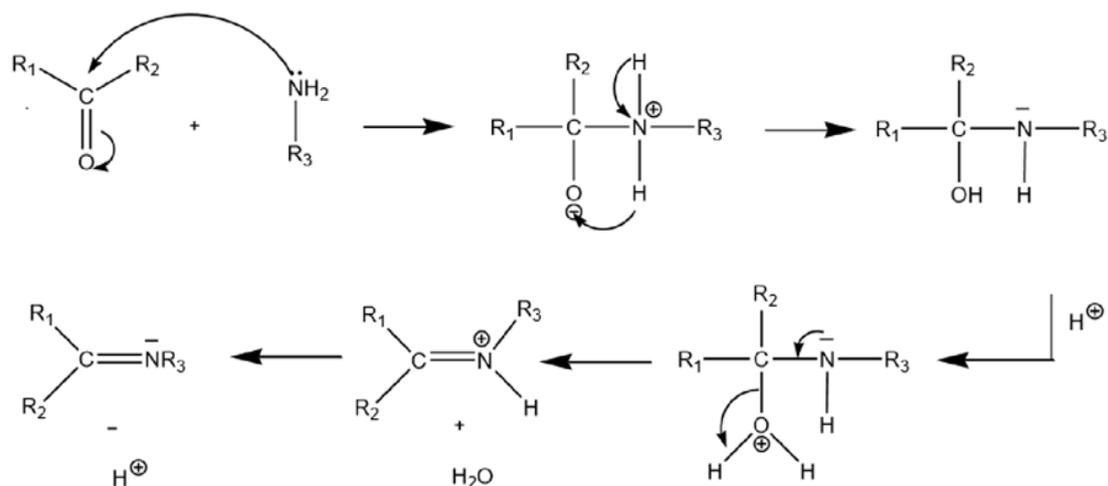


Schéma 2 : Mécanisme réactionnel de formation d'une base de Schiff.

Généralement, la réversibilité de la réaction nécessite habituellement l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la droite ou vers la formation d'une base de schiff. La première étape de cette réaction est l'attaque nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbone carbonyle, résultant en un intermédiaire instable, où un atome de carbone a deux fonctions électro attractrices ; le groupe fonctionnel hydroxyle et le groupe fonctionnel amine NHR. Enfin, lorsque le groupe hydroxyle est éliminé, la fonction C=N imine est immédiatement formée, puis la base de Schiff est obtenue. Il convient de noter que dans ce processus de réaction de condensation, de nombreux facteurs auront une incidence, tels que la valeur du pH de la solution, les effets stériques et les effets électroniques. L'amine étant basique, elle va se protoner rapidement en milieu acide, de sorte qu'elle ne peut plus agir comme nucléophile, donc la réaction ne peut pas se produire. De plus, en milieu fortement alcalin, du fait de l'absence de protons dans le milieu réactionnel, le groupement hydroxyle de la méthanolamine est attaqué, entraînant la formation de base de Schiff et d'eau, empêchant ainsi la réaction.

Dans cette réaction de condensation, la vitesse de réaction des aldéhydes est généralement plus rapide que celle des cétones car la base de Schiff des aldéhydes résultants a moins d'encombrement stérique que les cétones. De plus, la densité électronique sur les atomes de carbone carbonyle des cétones est inférieure à celle des aldéhydes. La réaction de condensation peut prendre le chemin inverse conduisant à la formation du produit de départ . C'est bien le cas. Pour assurer l'attaque nucléophile de l'amine, il faut utiliser une faible quantité de catalyseur, qu'il s'agisse d'un acide ou d'un solvant organique basique, sinon la base de Schiff ne se formera pas.

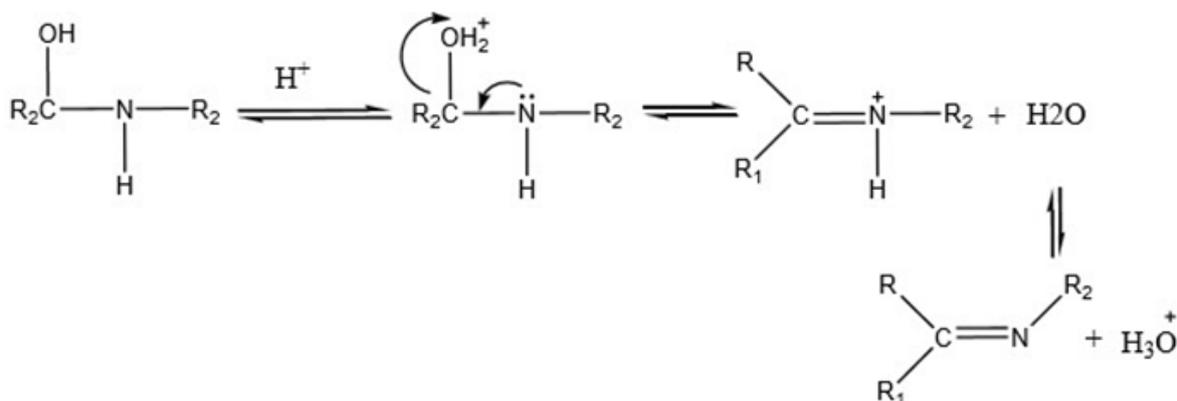


Schéma 3 : Réaction déshydratation d'une base de Schiff catalysée par un acide.

Les bases de Schiff sont généralement des solides, qui précipitent lorsqu'elles se forment dans le milieu réactionnel, facilitant ainsi leur éventuelle séparation, qui peut être facilement réalisée par filtration. Les bases de Schiff les plus étudiées sont celles obtenues par condensation du salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec des diamines. Ces ligands symétriques ont été décrits comme ayant différents substituants et différents lieux dans les fonctions o-phénol et p-phénol. [9]

I.3.c. Classification des bases de SCHIFF :

Les imines sont des analogues des composés carbonylés (aldéhydes et cétones), on peut les classer suivant le groupement alkyle porté par l'azote comme suit :

Aldimine

C'est une imine dans laquelle le carbone lié à l'azote possède un groupe alkyle et un atome d'hydrogène. Lorsqu'un atome d'azote est lié à un atome d'hydrogène ou à un groupe hydrocarboné, il est appelé « aldimine primaire » ou « aldimine secondaire », comme suit :

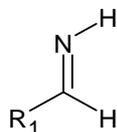


Figure 4 : Aldimine primaire

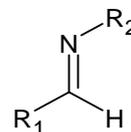
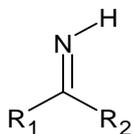
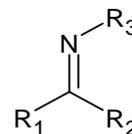


Figure 5 : Aldimine secondaire

Cétimine :

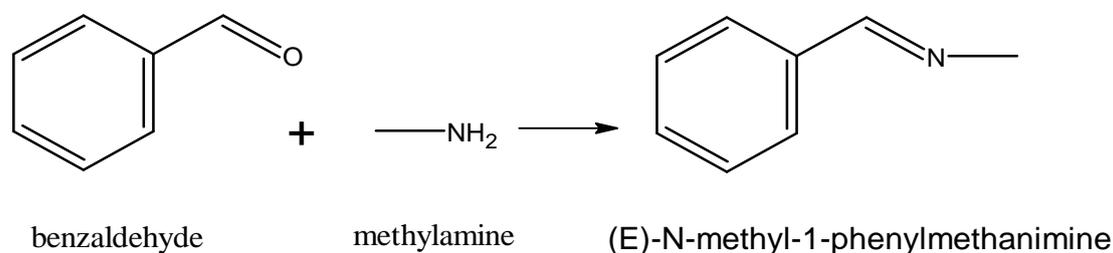
Une imine dans laquelle un carbone lié à l'azote est lié à deux groupes alkyle est appelée « cétimine ». De même, selon la nature du substituant N, il sera appelé « cétimine primaire » ou « cétimine secondaire ».

*Figure 6: cétimine primaire**Figure 7: cétimine secondaire*

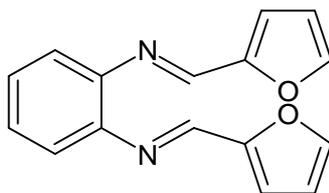
On peut classifier aussi, les bases de SCHIFF suivant leurs sites de coordination, on peut classer les ligands, selon plusieurs structures: mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadenté [10].

I.3.c.1. Base de SCHIFF monodenté :

C'est une molécule qui a un seul site de fixation avec un atome de métal, elle fournit un doublet non lié pour le métal central et forme une liaison. L'exemple suivant illustre cette base, c'est-à-dire que la méthylamine réagit avec le benzaldéhyde puis se déshydrate :

*Schéma 4: Exemple d'une base de SCHIFF monodenté.***I.3.c.2. Base de SCHIFF bidenté :**

Ce genre de base de SCHIFF peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentés peuvent être O,O ou bien N,N tels que les composés suivants :

*Figure 8: Exemple de base de schiff bidenté [11].*

De plus, on peut trouver des ligands bases de SCHIFF contenant des sites N, O donneurs

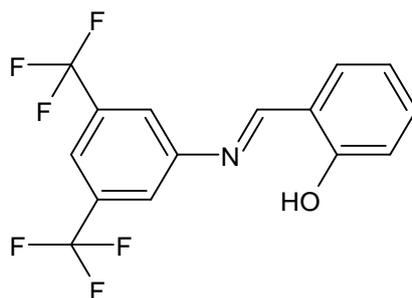


Figure 9: Exemple de base de schiff bidenté NO donneurs [12].

I.3.c.3. Base de schiff tridenté :

L'utilisation des ligands tridentés dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate. Les ligands tridentés qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [13].

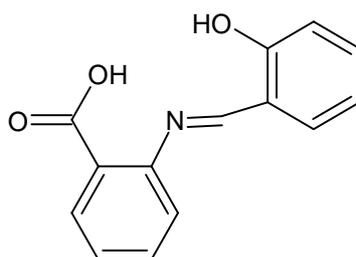


Figure 4: Exemple de base de schiff tridenté (ONO donneurs) [14].

On peut trouver également une base de SCHIFF tridenté (NON) qui peut être présentée par la réaction du salicylaldéhyde avec l'éthylène diamine dans un rapport 1:1.

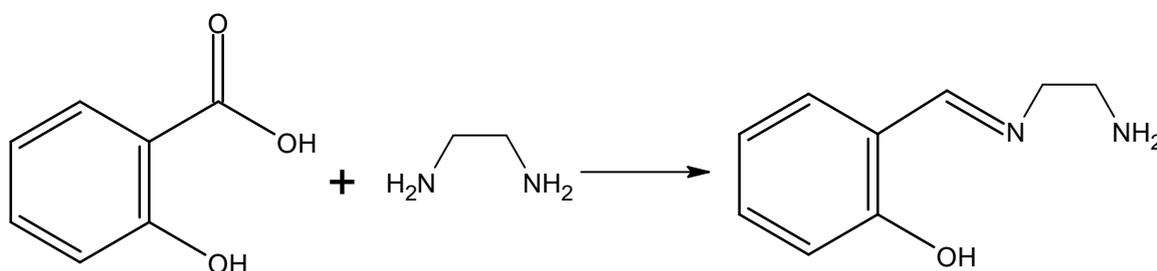


Schéma 5 : Exemple de base de schiff tridenté (NON donneurs) [15].

I.3.c.4. Base de schiff tétradenté :

Les bases de SCHIFF tétradentés sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques. Les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de SCHIFF dérive de l'acétophénone, de salicyaldéhyde ou autres composés apparentés.

I.3.c.4.a. Type NNOO (N 2 O 2) donneurs :

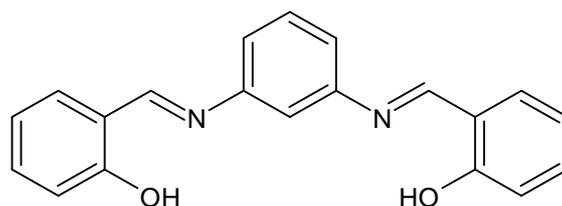


Figure 5: Exemple d'une base de schiff tétradenté (NNOO donneurs) [16].

I.3.c.4.b. Type NNNO (N 3 O) donneurs :

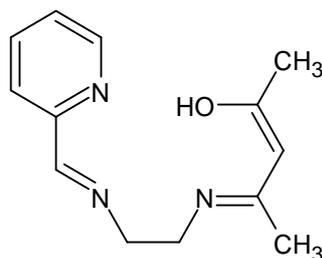


Figure 6: Exemple de base de schiff tétradenté (NNNO donneurs) [17].

I.3.c.5. Base de SCHIFF pentadenté :

C'est une molécule qui a cinq sites de fixation avec un atome de métal.

I.3.c.5.a. Type NNOOO donneurs (N 2 O 3) :

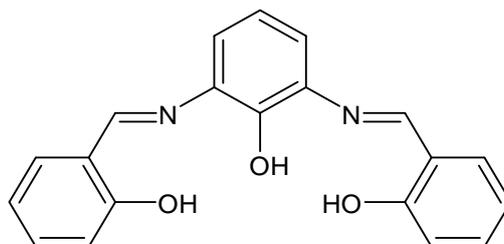


Figure 7: Exemple de base de schiff pentadenté (N2O3 donneurs) [18].

I.3.c.5.b. Type N 3 O 2 donneurs :

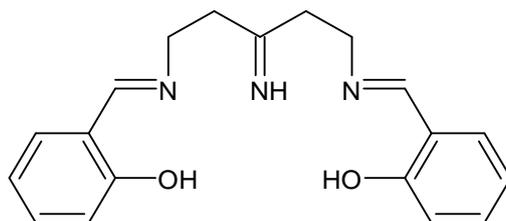


Figure 14: Exemple de base de schiff pentadenté (N3O2 donneurs) [19].

I.3.c.6. Base de SCHIFF hexadenté :

C'est une molécule qui a six sites de fixation avec un atome de métal

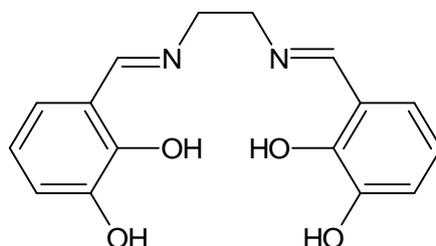


Figure 15: Exemple de base de schiff hexadenté [20, 21].

I.3.c.7. Base de SCHIFF heptadenté (N4O3 donneurs) :

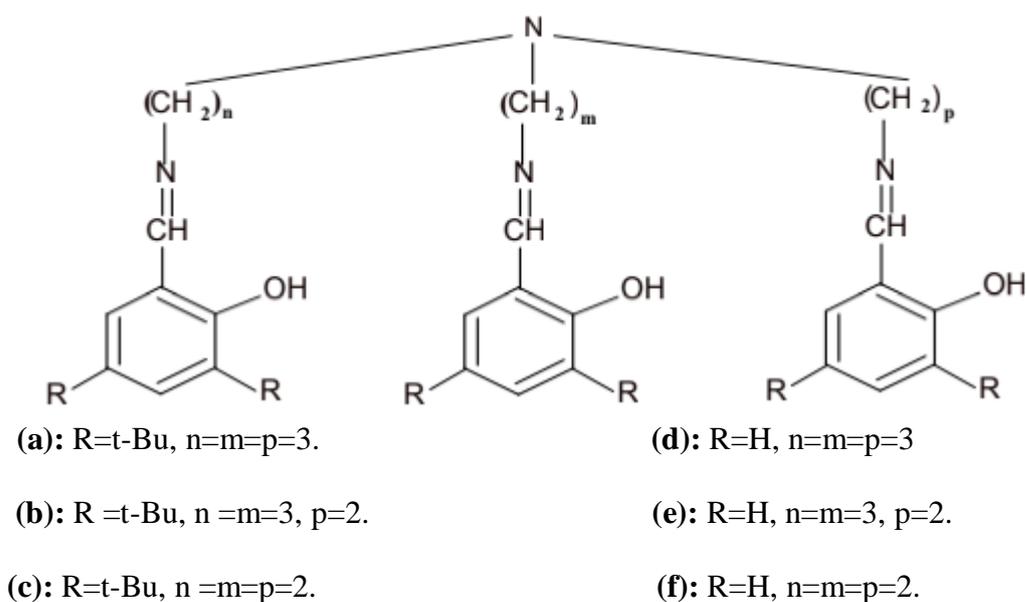


Schéma 6: Base de schiff heptadenté (N4O3 donneurs) [22].

I.3.d. Caractérisation des bases de schiff :

Selon la nature des différentes substitutions sur les atomes de carbone et d'azote, la fréquence de vibration du groupe azométhine (C=N) du ligand de base schiff est comprise entre 1603 et 1680 cm^{-1} . Cette caractéristique fait de la spectroscopie infrarouge la technique préférée pour identifier ce groupe fonctionnel.

La résonance magnétique nucléaire du proton H 1 est également une méthode puissante pour clarifier les caractéristiques structurales de la base de schiff synthétisée en solution, en particulier pour l'étude de la tautomérie céto-énol et thione-thiol. Les composés visibles dans l'ultraviolet contenant des chromophores non conjugués sont caractérisés par des spectres de transition $n-\pi^*$ compris entre 235 et 272 nm [23].

I.3.e. Utilisation des bases de schiff :

L'importance des bases SCHIFF réside dans leur utilisation comme applications antibactériennes, antifongiques, antituberculeuses et anti tumorales, et leur capacité à capturer les ions métalliques. Les bases SCHIFF jouent un rôle important dans l'analyse et la chimie industrielle car elles sont utilisées pour résister à la corrosion des métaux [24].

I.3.e.1. En catalyse :

Les bases de SCHIFF ou leurs complexes avec des métaux sont utilisées dans de nombreux types de réactions, telles que les réactions d'époxydation, d'hydrolyse et de décomposition. Le complexe de Co (II) et de base SCHIFF est utilisé pour l'époxydation des oléfines. Certains complexes de cuivre liés à des acides aminés augmentent la vitesse d'hydrolyse (10 à 50 fois) que les ions cuivre (II) seuls. [25]

I.3.e.2. En biologie :

Ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien; les bases de SCHIFF d'acide aminé et leurs complexes avec Le Co et Fe montrent une activité bactériostatique vers B. Sublitis, E. Coli et S. Aureus. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de SCHIFF composés du furfural, semi-carbazide et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne. D'autres applications biologiques peuvent être citées :anti fongique, antiviral, insecticide, anti-inflammatoires, anti-tumeur et cytotoxique. [26]

I.3.e.3. En polymère :

Ils sont notamment utilisés pour dégrader les résines naturelles (gomme), comme initiateurs d'émulsions de polymères, et pour la copolymérisation de monomères diéniques et vinyliques.

I.3.e.4. En magnétisme :

Ils sont utilisés comme aimants moléculaires (de tailles étendues) ou molécules à haut spin (de tailles nanométriques). [27] G. Leniec et al ont déterminé des interactions antiferromagnétiques fortes entre les complexes de Gd(III) et la diminution de moment magnétique avec la diminution de la température.

Références bibliographiques :

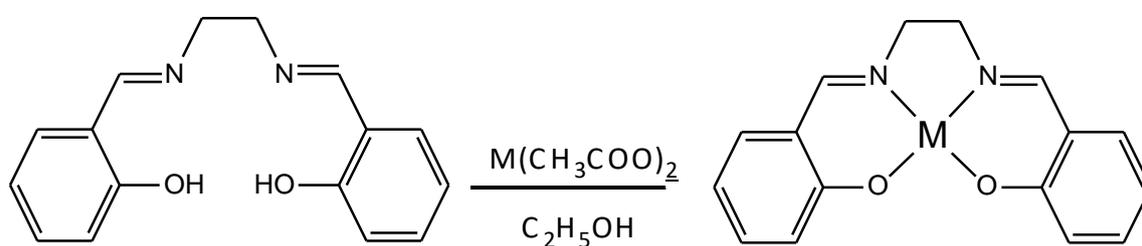
- [1]. Alfred Leung, Mark J Mac Lachlan, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2007**, 17,1,57-89
- [2]. Metal-Alkyl and -Hydride Complexes and Other Complexes of Monohapto X Ligands. In: *Organometallic Chemistry and Catalysis*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [3]. Rajesh Chakrabarty, Partha Sarathi Mukherjee, Peter J Stang, *Chem Rev*, **2011**, 9, 111, 11, 6810–6918.
- [4]. Milan Melník, Peter Mikuš, *Materials Sciences and Applications*, **2014**, 5, 512-547.
- [5]. Schiff H. *Justus Liebigs Ann Chem*. **1864**, 131, 118–119.
- [6]. Julia Martín, Miguel Ropero Alés, Agustin G Asuero, *Pharm Pharmacol Int J*. **2018**, 6, 3, 198–214.
- [7]. Abidemi Iyewumi Demehin, Mary Adelaide Oladipo, Banjo Semire, *Eclética Química Journal*, **2020**, 45, 1, 18-43.
- [8]. A. Xavier, N. Srividhya, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, **2014**, 7, 11, 06-15.
- [9]. El-ajaily M, Maihub A, Mahanta U, et Badhei k, *Rasayan journal of chemistry*, **2018**, 11, 1, 166-174.
- [10]. Tehreem Tahir, Muhammad Ashfaq, Muhammad Saleem, *Molecules*, **2021**, 26, 4872, 1-17.
- [11]. T. Katsuki, in: I. Ojima (Ed.), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd, Wiley/VCH, NewYork, **2000**, chapter 6B, 287-325.
- [12]. De Fátima Â., de P. Pereira C., Olímpio C. R. S. D. G., de Freitas Oliveira B. G., Franco L. L. and C. da Silva P. H, *J. Adv. Res*, **2018**, 13, 113–126.
- [13]. Irie, R., Noda, K., Ito, Y., Matsumoto, N., & Katsuki, T, *Tetrahedron Letters*, **1990**, 31(50), 7345-7348.
- [14]. Hasan R., Hossain M. A., Salam A., Uddin M. N, *Integr. Med. Res*, **2015**, 10, 766-773.
- [15]. Jean-Pierre Costes, Fatima Zohra Chiboub Fellah, Françoise Dahan, Carine Duhayon, *Polyhedron*, **2013**, 52, 1065–1072.
- [16]. Mohamed G. G.; Mahmoud W. H.; Diab M. A.; ElSonbati A. Z, Abbas S. Y., *J. Mol. Struct*, **2019**, 1181, 645–659.
- [17]. M. Amirnasr, K. J. Schenk., A. Gorji, R. Vafazadeh, *Polyhedron*, **2001**, 20, 695-702.
- [18]. Jean-Pascal Sutter, S_ebastienDhers, RaghunathanRajamani, S. Ramasesha, Jean-Pierre Costes, Carine Duhayon, Laure Vendier, *Inorg. Chem*. **2009**, 48, 5820–5828.

- [19]. Kamel Mokhnache, Ahlem Karbab & Noureddine Charef, *J. Mar. Chim. Heterocycl*, **2020**, 19, 4, 16-22.
- [20]. L. Salmon et al, *Chem. Commun*, **2003**, 762-763.
- [21]. T. Le Borgne et all, *Chem, Eur, J*, **2002**, 8, 773-783.
- [22]. S Salehzadeh, SM Nouri, H Keypour, M Bagherzadeh. *Polyhedron*, **2005**, 24 (12), 1478-1486.
- [23]. John I. Ogren, Sergey Mamaev, Daniel Russano, Hai Li, John L. Spudich, Kenneth J. Rothschild, *Biochemistry*, **2014**, 53, 3961–3970.
- [24]. utta, Somnath ; Chakravorty, Animesh , *Polyhedron*, **1994**, 13, 12, 1811-1816.
- [25]. A.Nishinaga, T. Yamada, H.Fujisawa, K. Ishizaki, *J. Mol Catal.* **1988**, 48, 249-64.
- [26]. Omya A M Ali, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, **2014**, 11,132, 52-60.
Jérôme Long, Ivan V. Basalov, Konstantin A. Lyssenko, *Chemistry—An Asian Journal*, **2020**, 15, 17, 2706-2715.
- [27]. G Leniec, S M Kaczmarek, J Typek, B Kołodziej, E Grech , W Schilf, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2006**, 18, 9871–9880.

Chapitre II :
*Complexes des bases
de schiff*

II.1 Introduction :

Les complexes de coordination constituent le groupe le plus nombreux et le plus varié des composés inorganiques ainsi que de nombreux composés organométalliques qui établissent un lien entre la chimie minérale et la chimie organique [1]. Pour une meilleure approche de la chimie des complexes, il est nécessaire de faire appel à leurs notions élémentaires qui sont étudiés en chimie de coordination [2]. Cette dernière a été fondée par le chimiste alsacien Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913) [3].



M : Zn(II), Ni(II), Cu(II) et Co(II)

Schéma 1: Exemple de synthèse des complexes bases de Schiff avec le ligand tétradenté.

II.2 Généralités sur les métaux :

Tous les éléments électropositifs sont susceptibles de former des complexes de coordination. En pratique les seuls éléments qui nous intéresseront seront les éléments de transition (qui interviennent dans la classification périodique au moment où les orbitales d commencent à être remplies).

II.2.a. Définition des métaux de transition :

Dans le tableau périodique, les métaux de transition s'insèrent entre les colonnes 2 à 10 des éléments représentatifs. Ils correspondent aux groupes IB à VIIB et comprennent les lanthanides et les actinides, leur configuration électronique externe reste en principe la même avec une orbitale s saturée ; il y a cependant quelques exceptions (Chrome, Cuivre ...) pour lesquelles l'orbitale s n'est occupée que par un seul électron, pour satisfaire la règle de Hund,

les couches internes se complètent peu à peu par le remplissage des orbitales d par 10 électrons et des orbitales f par 14 orbitales. Plusieurs métaux de la plus haute importance technologique ou médicinale et autre domaine, tel que le fer, cuivre, mercure, nickel, cobalt, chrome ... [4]

Les métaux de transition et leurs ions forment de nombreux complexes de coordination, cette propriété importante doit être mise en relation avec la présence d'orbitales d partiellement occupées qui permettent aux atomes et ions d'agir comme accepteurs de liens de coordination, la faible taille des ions des métaux de transition, résultat de la perte des électrons de la couche externe, favorise également la formation de ces complexes [5].

II.2.b. Quelques caractéristiques générales des métaux de transition :

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne [6] :

- ✓ Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- ✓ Ce sont malléable et ductiles.
- ✓ Ils ont une vitesse d'oxydation modérée par l'air.
- ✓ Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- ✓ Les métaux du bloc d forment aussi une gamme beaucoup plus étendue de composés de coordination et de composés organométalliques.

II.2.c. Les métaux du bloc d :

Les métaux de transitions les plus très utilisés dans la synthèse des complexes base de Schiff sont : Fe, Ni, Co, Zn, Mn, Cu, Cd. [7]

II.2.c.1. Le cobalt :

Le cobalt (Co) a été découvert par Georg Brandt vers 1735, c'est un élément chimique de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, gris et brillant. Il ne réagit ni avec l'eau ni avec l'air à température ambiante. La plupart du cobalt sur terre est répandu dans les roches. On le trouve également dans le charbon et les sols, et aux concentrations de trace chez les animaux et les plantes. C'est un élément essentiel pour des plantes et les animaux (comme vitamine B12). Son absence chez les animaux peut causer l'anémie. En solution, le cobalt peut

exister aux états d'oxydation +2 et +3, l'état +2 (Co+2) étant considéré comme le plus stable dans la plupart des conditions environnementales [8].

II.2.c.2. Le nickel:

Le nickel a été découvert par Axel Fredrik Cronstedt en 1751, c'est un métal blanc argenté, brillant, dur, malléable et ductile, il résiste à la corrosion. Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie pour le plaquage du fer et du cuivre. C'est le 24ème élément le plus abondant. On le trouve dans la plupart des météorites. Sa concentration moyenne en eau de mer est 0.56 de µg/ml [9].

II.2.c.3. Le cuivre :

Le cuivre (Cu) a été découvert depuis des milliers d'années, c'est un élément pur qui présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche. C'est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages. Les propriétés déterminant les emplois du cuivre et de ses alliages sont par ordre d'importance : la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la malléabilité, l'aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides. Le cuivre est un élément de groupe IB avec l'or et l'argent. Il peut exister sous conditions normales dans quatre états d'oxydation, 0, 1, 2, 3 [10].

II.2.c.4. Le Zinc :

C'est un métal assez réactif. Bien qu'il ne soit pas abondant dans la nature, c'est d'une grande importance commerciale [9]. Il y a cinq isotopes stables du zinc, qui sont ^{64}Zn (48,89 %), ^{66}Zn (27,81 %), ^{67}Zn (4,11 %), ^{68}Zn (18,57 %) et ^{70}Zn (0,62 %).

Il est fragile et cristallin à la température ordinaire, mais lorsqu'il est chauffé à entre 110° C et 150° C, il devient malléable; Il peut ensuite être restauré en feuilles. La configuration électronique de Zinc est $\{\text{Ar}\} 3d^{10}4s^2$. Les points de fusion et d'ébullition du zinc sont faibles par rapport à la plupart des métaux. Lorsque les atomes de zinc sont excités, normalement seul un (4s) électron est promu à un niveau supérieur d'énergie.

Zinc se dissout facilement dans l'alcali donnant de l'hydrogène et une solution contenant des espèces anioniques. Zinc se dissout également par une solution aqueuse de sels d'ammonium. Immobilisées de coordination, le zinc est toujours stable de forme complexe avec coordination numéro 4. Toutefois, il peut aussi former complexe avec des ligands 5 ou six composés de phosphore, N (azote) ou O (oxygène). [11,12].

II.3. Généralités sur les complexes de coordination :

Les complexes de coordination jouent un rôle important en chimie organique. En 1963 Ziegler et Natta ont obtenu le prix Nobel de chimie pour leurs travaux dans ce domaine, qui ont conduit notamment au développement de catalyseur basée sur les métaux de transition. L'importance des complexes de coordination déborde largement le cadre de la chimie organique de synthèse. En effet, la chlorophylle, vitale pour la photosynthèse des plantes, est un complexe de magnésium et l'hémoglobine qui apporte l'oxygène aux cellules des êtres vivants est un complexe de fer [13].

II.3.a. Définition d'un complexe :

Le terme complexe ou un composé de coordination est un édifice moléculaire constituée d'un atome ou un ion métallique central entouré d'un ensemble des molécules neutre ou d'ions appelée ligands ou (coordinats). L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :



M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs pairs d'électrons au métal)

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal)

q : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)

l : nombre de ligands de type L coordonnés

x : nombre de ligands de type X coordonnés

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement.

Pour écrire le nom d'un complexe, on nomme d'abord les ligands (indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule) par ordre alphabétique (on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer) et on met une terminaison « o » pour les anions à la fin de leurs noms, les molécules et les cations ne change pas mais on peut citer quatre exceptions : H₂O : aqua ; NH₃ : amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle. Puis on met le nom du métal suivi de son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de **0** (Le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel), pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « **ate** » au nom du métal.

✓ Les ligands pontants sont indiqués par le symbole $\overset{\ominus}{G}$.

On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe :

Tableau 1 : préfixes des complexes

Le nombre de ligand	Le préfixe	Le préfixe (ligand composé)
1	Mono	/
2	di	bis
3	tri	tris
4	tétra	tétrakis
5	penta	/
➤ ➤ ➤ 6	hexa	hexakis

➤ Nous citons quelques complexes comme exemple :

- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$: chlorure de **tétraamminedichlorocobalt(III)**.
- $\text{Na}[\text{PtBrClI}(\text{H}_2\text{O})]$: **aquabromochloroiodoplatinate(II)** de sodium.
- $[\text{CuBr}_2\{\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2\}]$: **dibromobis(urée)cuivre(II)**.

II.3.b. Classification de complexes base Schiff :

II.3.b.1. Complexes bases de Schiff symétriques :

Les complexes symétriques sont essentiellement ceux qui sont obtenus par la condensation d'amines symétriques sur deux molécules identiques du composé carbonylé [14].

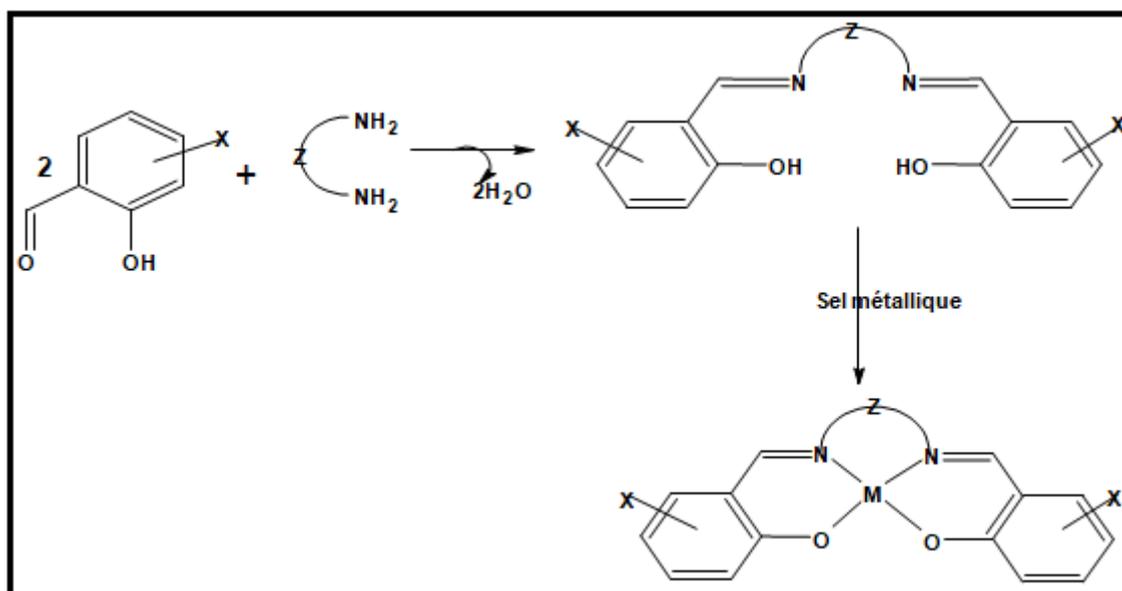


Schéma 2: Réaction générale de formation du complexe de base de schiff symétrique

II.3.b.2. Les complexes base de Schiff non symétrique (dissymétrique) :

Les complexes non symétriques comportent soit une seule liaison imine, soit deux liaisons imine différentes ou deux liaisons imine identiques provenant de deux syntones carbonylés différents.

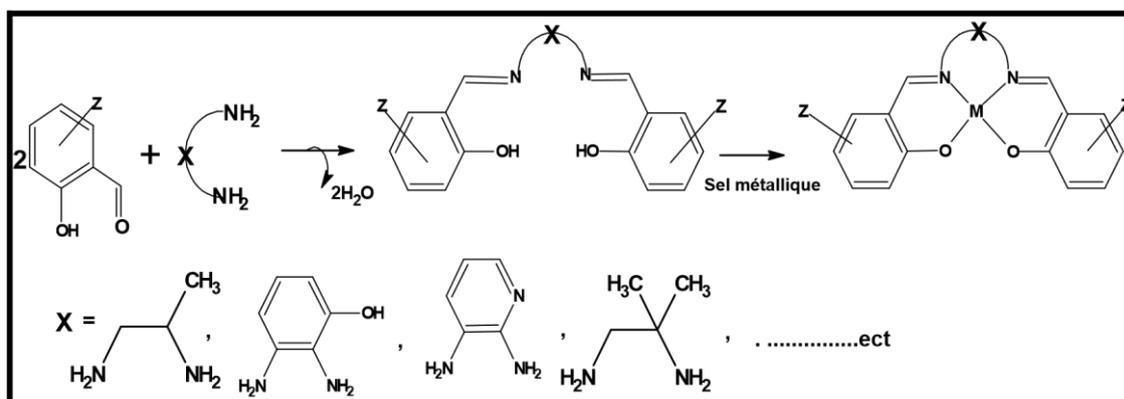


Schéma 3: schéma réactionnel présentant la préparation des complexes bases de Schiff non symétriques.

II.3.b.3. Les complexes bases de Schiff asymétriques (chiralité) :

De nos jours, la synthèse des complexes base de schiff chiraux présente un intérêt en catalyse asymétrique, et en chimie supramoléculaire, notamment pour des applications dans l'époxydation énantio-sélective des oléfines non fonctionnalisées qui a été réalisé avec les complexes base de Schiff chiraux [15].

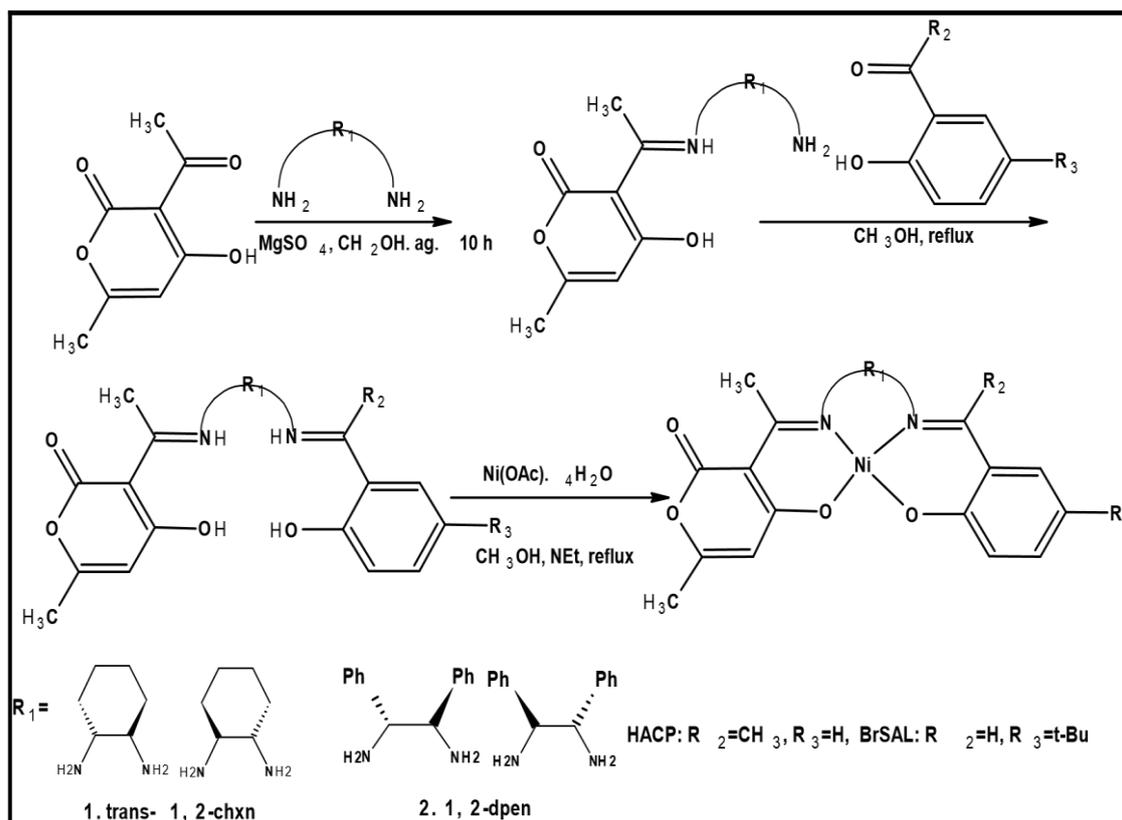


Schéma 4 : Synthèse du complexe base de schiff asymétrique chiral.

II.3.c. Factures influençant sur la stabilité d'un complexe :

La stabilité d'un complexe est un paramètre très intéressant, mais il est très difficile de prévoir à priori cette stabilité, car elle dépend de plusieurs facteurs :

Les liaisons ion-ligand étant fortement électrostatiques, la charge des particules (plus précisément la densité de charge pour les ions métalliques) ainsi que leur polarisabilité, vont jouer un rôle central. La structure électronique de l'ion et des ligands déterminera les propriétés magnétiques et optiques, ainsi que la contribution « covalente » à la liaison. Finalement, la structure des ligands sera également très importante car elle déterminera l'effet stérique et l'effet entropique [16].

II.3.d. Différents voies de synthèse des complexes de base de Schiff :

Il existe plusieurs chemins réactionnels permettant d'accéder à ce type de composés en citant cinq voies de synthèse comme montre la *Schéma 5* suivante [17].

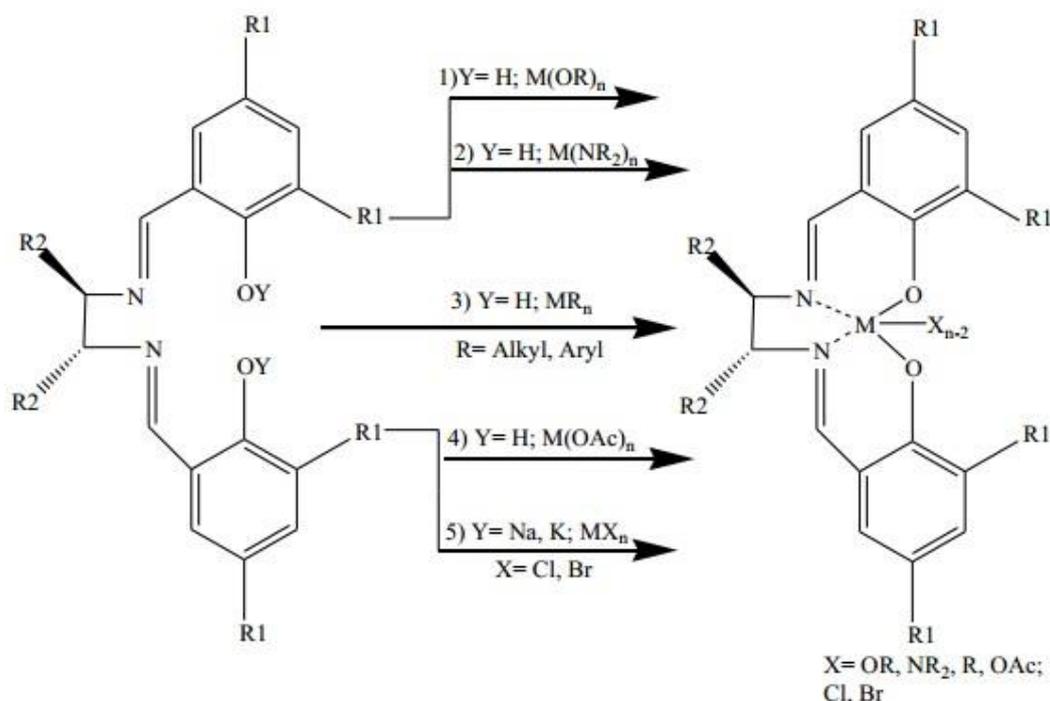


Schéma 5: Différents voies de synthèse des complexes de base de Schiff.

II.3.e. Applications des complexes de bases de schiff :

Au vu de la multitude de complexes utilisant des métaux et des ligands différents on trouve beaucoup de chercheurs s'intéressent à la synthèse et la caractérisation des bases de Schiff, plus de 500 articles scientifiques concernant l'étude de ces derniers et leurs complexes ont été publiés chaque an.

Ces complexes de base de Schiff métal sont exploités dans divers domaines de la vie, parmi les quels on cite leurs utilisations. [18]

II.3.e.1. Activité anti bactérienne :

De nombreux agent antibactériens à base des complexes de base de Schiff ont été développés par les chercheurs. Les complexes de Palladium(II) avec des bases de Schiff dérivées ortho-vanilline et acide L-glutamic ou L-tyrosine. L'activité antibactérienne, etc. Les Composés ont montré un effet bactéricide très intéressant vis à vis des bactéries Gram-positive bacteria (*Staphylococcus epidermidis*, *Micrococcus luteus* and *Bacillus subtilis*) [19].

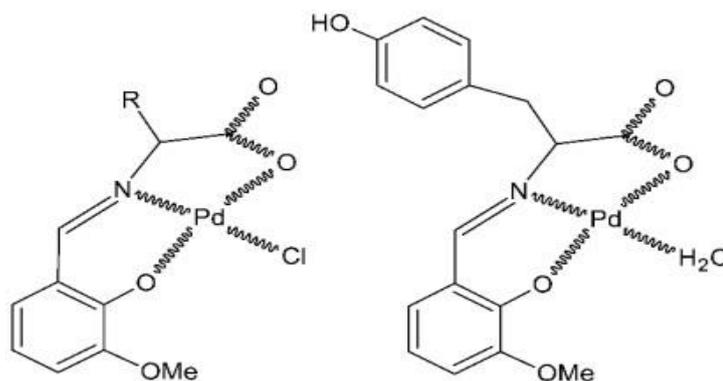


Figure 1 : Structure des complexes de Palladium(II) à effet antibactériens.

Une autre étude qui a été effectuée pour but de la préparation des complexes de base de Schiff Salicylalidene -4- iminoantipyrinyl 1-2-iminothiazole par cinq métaux de transition dont le Cuivre(II), Cobalt(II), Nickel(II), Vanadium(II) et Zinc(II). L'activité a également été vérifiée par une analyse antibactérienne *in vitro* contre des bactéries à Gram négatif (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* et *Salmonella typhi*) et deux types à Gram positif (*Staphylococcus aureus* et *Bacillus subtilis*). Les complexes montrent une activité antibactérienne très intéressante par rapport au ligand correspondant [20].

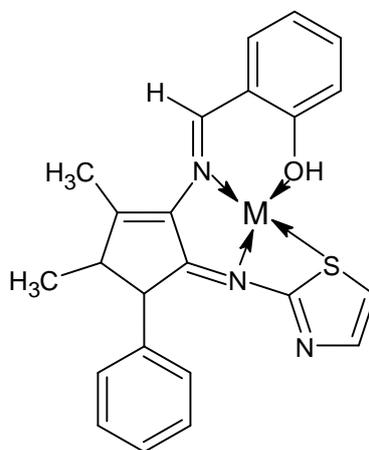


Figure 2 : Structure de ligand salicylalidene-4-iminoantipyrinyl-2-iminothiazole.

D'autres complexes à base de sulphametrole montrent une bonne résistance antibactérienne contre les bactéries suivantes (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphylococcus pyogones*), ce qui rendent utile dans le traitement de certain maladies causés par ce type de bactéries [21]

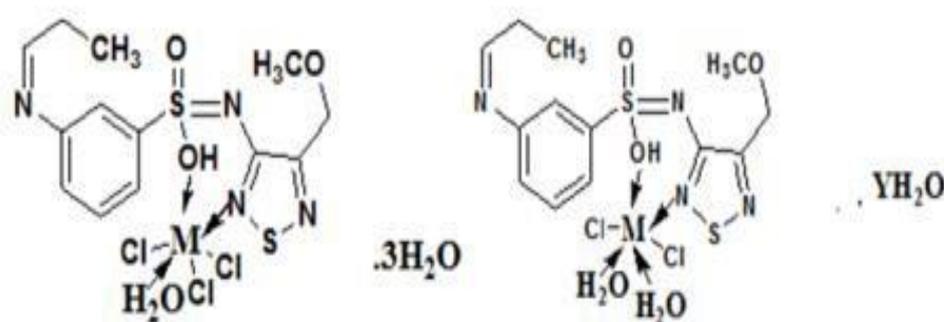


Figure 3: Structures de ligand de base Schiff dérivé de sulphametrole.

II.3.e.2. Activité anti oxydante :

Ligand de base de Schiff et leurs complexes métalliques. Ils possédaient des activités antioxydantes et se sont avérés avoir une augmentation énorme après complexation avec les ions de métaux de transition. Les résultats encourageants qui indiquent l'importance du ligand de base de Schiff et des complexes métalliques en tant que source d'antioxydants synthétiques et éventuellement des médicaments puissants [22].

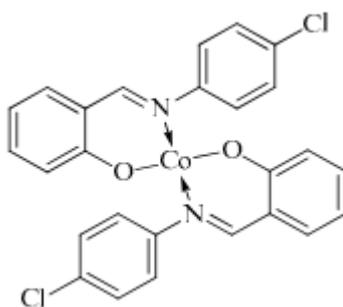


Figure 4: Structure de complexe à effets antioxydant.

II.3.e.3. Activité anti fongique :

Concernant l'activité antifongique, les bases de Schiff de chitosan-vanillin et leurs complexes de ruthenium(III) ont été testés contre la croissance des champignons pathogènes dont (*Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Fusarium oxysporum*, *Penicillium chryogenum* and *Trigoderma veride*.) Les résultats récoltés ont montré une activité antifongique significative contre la plus part de ces champignons, Par ailleurs, il a été observée que les complexes sont plus actifs que leur ligand correspondant [23].

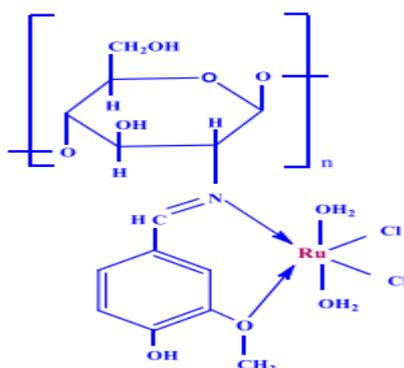


Figure 5: Structures de complexe de chitosan-vanillin Ruthenium (III).

Des complexes base de Schiff de type Acetoacetanilido-4-aminoantipyrine avec 2-aminobenzoic acid ont été analysés contre la croissance de deux champignons à savoir (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Rhizopus stolonifer*, *Candida albicans*, *Rhizoctonia bataicola* et *Trichoderma harizanum*) les données obtenues ont manifesté une augmentation de l'activité antifongique chez les complexes par comparaison à celle de base de Schiff [24]

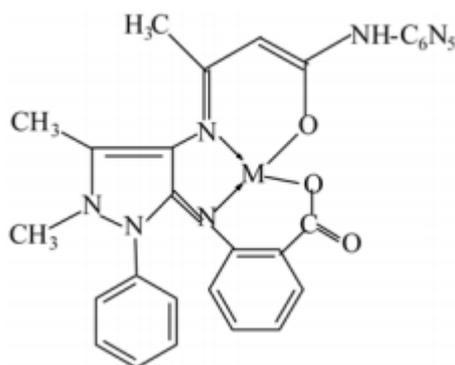


Figure 6: Structure de complexe d'acetoacetanilido-4-aminoantipyrine.

II.3.e.4. Activité anti inflammatoire :

La structure chimique des anti-inflammatoires présente une grande diversité; certain d'entre eux sont des alkyl ou aryl ou acide carboxyliques porteurs de substituant variés. Les complexes de bases de Schiff dérivées de salicyladehyde d'aniline aromatique substituée ont montré une excellente activité anti-inflammatoire [25].

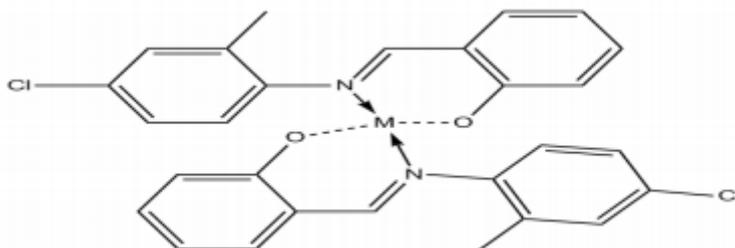


Figure 7 : Structures des bases de Schiff à activité anti-inflammatoire.

II.3.e.5. Activité anti tuberculeuse :

La littérature montrent que les composés contenant du benzothiazole bases de Schiff de formule 8-formyl-7-hydroxy-4-methylcoumarin et 2-hydrazinobenzothiazole et leurs complexes avec le Cobalt(II), Nickel(II) et le Cuivre(II) (*Figure 13*), sont plus actifs vis-à-vis contre la bactérie tuberculose Mycobacterium. L'ensemble des complexes révèle une activité antituberculeuse très puissante comparativement avec le contrôle positif [26]

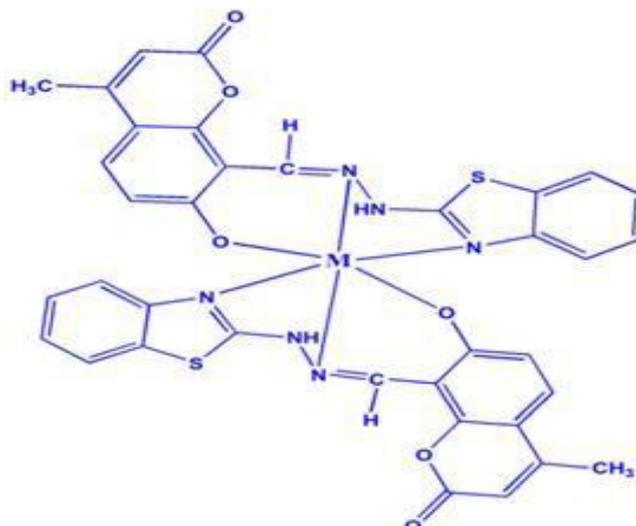


Figure 8: Structure de complexe de base de Schiff activité antituberculeuse.

II.3.e.6. Activité cytotoxique :

Le ligand de base de Schiff et ses complexes Lanthanides ont été également étudiés en évaluant leur activité cytotoxique. Les résultats ont indiqué une excellente activité cytotoxique de ces derniers. Ces composés donc pourraient être un meilleur agent cytotoxique dans le futur à cause de leur stabilité leur compatibilité et leur flexibilité de créer des liaisons envers d'autres biomolécules [27].

L'étude de cytotoxicité de ligand de base de Schiff N2, N3-bis (anthracen-9-ylméthylène) pyridine-2, 3-diamine et son complexe à base de lanthanide (c'est-à-dire de praséodyme (Pr), d'erbium (Er) et d'ytterbium (Yb)) les composés ont été évalué contre deux lignées cellulaire de cancer (cancer du sein et cancer du col de l'utérus). Les résultats obtenus montrent une excellente cytotoxicité de complexe par rapport au ligand correspondant qui avère une activité modérée [28]

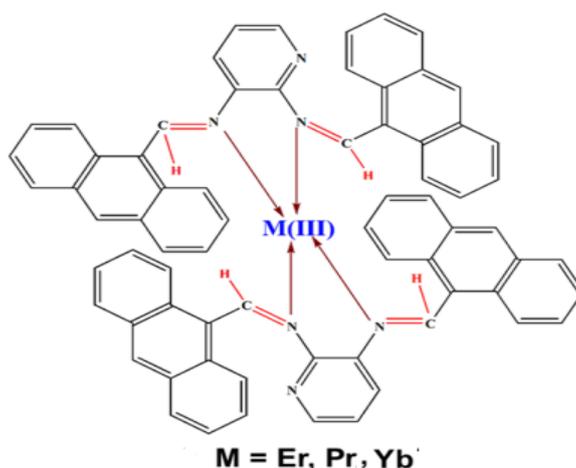


Figure 9: Structure de base de Schiff a activité cytotoxique.

II.3.e.7. Activité anti cancéreuse :

Les complexes présentent une considérable activité anti cancéreuse contre les lignées cellulaires cancéreuses du poumon humain, et lignée cellulaire cancéreuse gastrique complexe de base de schiff peuvent être potentiellement utiles pour des applications biomédicales en particulier dans le domaine thérapeutique du cancer humain.

Les complexes de base de Schiff 4-[(Z)-(2-hydroxy-4-methylphenylamino)phenylmethylene]-3- methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one.

Les complexes du Zinc et du cuivre montrent une activité anticancéreuse appréciable envers les cellules cancéreuses humaines de sein avec une diminution de la viabilité cellulaire [29].

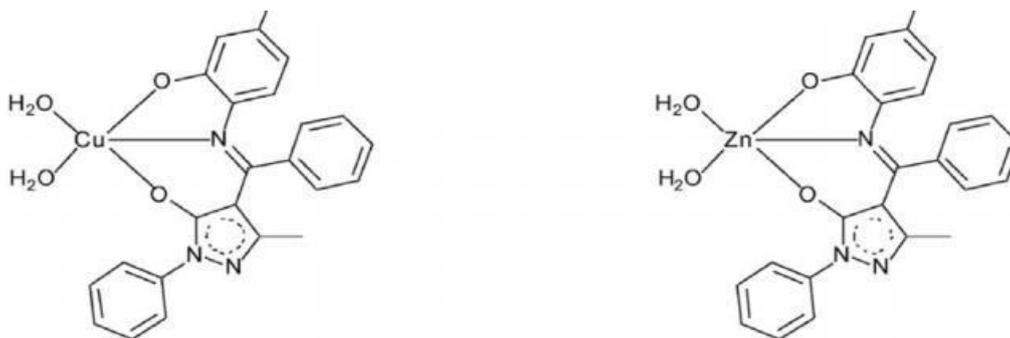


Figure 10: Structures des complexes de base de Schiff à activité anti cancéreuse.

Un nouveau ligand de base de Schiff 3,3'-(hydrazine-1,2-diylidene)bis(5-methylindolin-2-one) a été évalué *in vitro* et *in vivo* a fin de vérifiée son activité antitumorale contre la croissance des cellules tumorales des plusieurs souris infectées. Ces composés sont trouvés également très actifs [30].

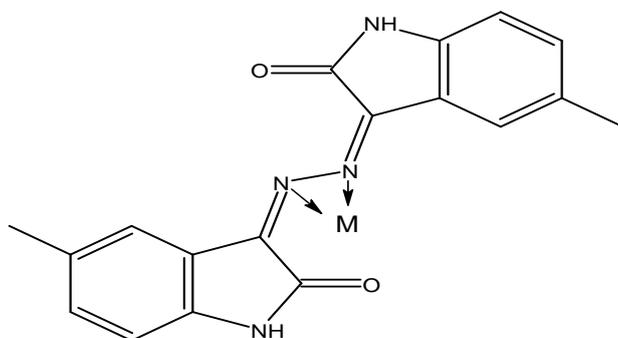


Figure 11: Structure de complexe de base de Schiff 3,3'-(hydrazine-1,2-diylidene)bis(5- methylindolin-2-one).

II.3.e.8. Activité anti virale :

Les bases de Schiff et leurs complexes métalliques ont été rapportées pour être des composés antiviraux actifs. En 2008, Delehanty et al. ont rapporté que les complexes métalliques de bases de Schiff permettaient la réplication du virus Sindbis dans les cellules rénales de bébé hamster. Ces résultats ont démontré pour la première fois que ces composés possèdent une puissante activité antivirale [31].

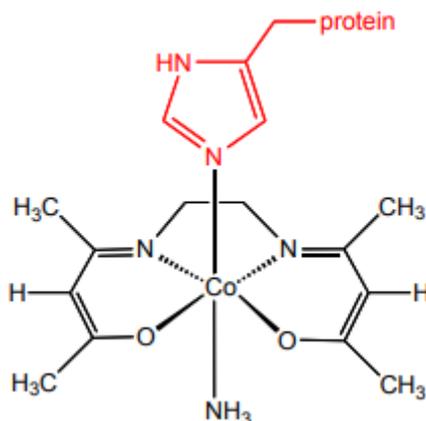


Figure 12: Structure de complexe de base de Schiff à activité anti virale.

II.3.e.9. Activité anti-inflammatoire:

L'activité anti-inflammatoire des complexes de vanadium a été étudiée en utilisant la méthode de l'œdème de la patte arrière induit par le carraghénane chez des rats albinos. Les complexes de VO (II). Présentent un pourcentage d'inhibition maximum avec la base de Schiff dérivés de la 1-acétonaphtone sont les plus puissants dans les expériences in vivo et ont présenté une activité anti-inflammatoire prometteuse [32].

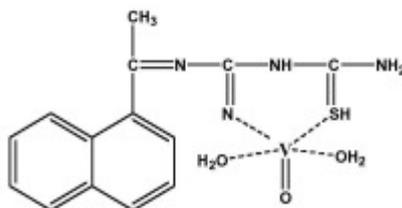


Figure 13: Structure de complexe de base de Schiff à activité anti-inflammatoire.

II.3.e.10. Activité anti-uréase :

Les uréases, enzymes qui catalysent l'hydrolyse de l'urée, car la persistance de l'activité de l'uréase dans les cellules humaines et animales peut être la cause de certaines maladies et infections pathogènes. Des bases de Schiff les plus anti-uréases et de leurs complexes métalliques [33].

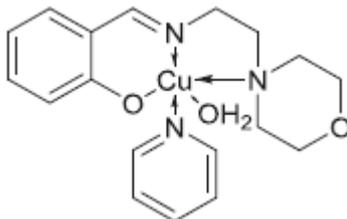


Figure 14: Structure de complexe de base de Schiff à activité anti-uréase.

Références Bibliographiques :

- [1]. P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, **2003**, vol. 1125.
- [2]. Kathryn L. Haas, Katherine J. Franz, *Chem Rev*, **2009**, 109, 10, 4921–4960.
- [3]. Edwin C. Constable, Catherine E. Housecroft, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 1427-1428.
- [4]. K. Claude, W. Friedli, *Chimie générale pour ingénieur, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, November 20. **2002**, Chapitre 5, V 701, P 97.
- [5]. Marie-Anne Van de Wiel, Inalci de Aguirre *Introduction à la chimie générale: Vol. 2 - Chimie minérale*, Bruxelles, De Boeck & Larcier s.a. **1988**, 444-445.
- [6]. D. F. Shriver, P.W. Atkins. *Chimie inorganique*, Paris, De Boeck Université, **2001**, V 763, P 283-293.
- [7]. Académie Nationale Pharmacie; *Dictionnaire des sciences pharmaceutiques et biologiques*. **2002**.
- [8]. D. Michael P. Mingos, the Periodic Table I Historical Development and Essential Features, **2019**.
- [9]. Nabeel Alharthi, El-Sayed M. Sherif, Hany S. Abdo, S. Zein El Abedin, *Advances in Materials Science and Engineering*, **2017**, 2017, 1-9.
- [10]. Ralph J. Hellmig, Milos Janecek, Branislav Hadzima, *Materials Transactions*, 2008, 49, 1, 31 – 37.
- [11]. [11]. Tim Arnold, Maria Schönbacher, Mark Rehkämper, *Anal Bioanal Chem*, **2010**, 398, 3115–3125.
- [12]. Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N.; Gao, Y.; Hong, Y. P.; Nie, X.Y.; Zepp, C. M. *J. Org Chem.*, **1994**, 59: 1939–1942.
- [13]. Jean-Pierre Mercier. Pierre Godard, *Chimie organique: une initiation, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes (PPUR)*, **2001**, 19-20.
- [14]. Piero Zanello Sergio, Tamburini Pietro, Alessandro Vigato, Gian Antonio Mazzocchin, *Coordination Chemistry Reviews*, **1987**, 77, 165-273.
- [15]. Carlos Baleizão, Hermenegildo Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 9, 3987–4043.
- [16]. P. F. Walch, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 2387, 1-16.
- [17]. Ajaykumar D. Kulkarni, Sangamesh A. Patil, Dharwad, Karnataka, Prema S. Badami, *Journal of Sulfur Chemistry*, **2009**, 30, 2, 145-159.
- [18]. Ahmed M. Abu-Dief Ibrahim M.A. Mohamed, *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, **2015**, 4, 2, 119-133.
- [19]. Muche S, Harms K, Biernasiuk A, Malm A, *Polyhedron*, **2018**, 151, 465-477.

- [20]. Palanimurugan A, Kulandaisamy A, *Organic metallic chemistry*, **2018**, 861, 263-274.
- [21]. Gehad G Mohamed, Carmen M Sharaby, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2007**, 66, 4–5, 949-958.
- [22]. Mohammad Ibrahim, Asif Khan, Muhammad Ikram, *Asian Journal of Chemical Sciences*, **2017**, 2, 2, 1-12.
- [23]. T. Vadivel, M. Dhamodaran , S. Kulathooran , M. Kavitha, *Current Applied Polymer Science*, **2019**, 3, 212-220.
- [24]. N. Raman, A. Sakthivel, K. Rajasekaran, *Microbiology*, **2007**, 35(3): 150-153.
- [25]. Usama H. Ramadhan, Hanaa M. Haddad, Zeena G. Ezaria, *world journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*, **2016**, 5, 10, 98-108
- [26]. Munawar K S, Haroon S M, Hussain S A, et Raza H , *Basic and applied sciences*, **2018**, 14, 217-229
- [27]. Ahmed Aboelmagd, Samir M. El Rayes, Mohamed S. Gomaa, Walid Fathalla, *ACS Omega*, **2021**, 2, 6, 8, 5244–5254.
- [28]. Kavitha Andiappan, Anandhavelu Sanmugam, Easwaramoorthy Deivanayagam, *Scientific Reports*, **2018**, 8, 3054, 1-12.
- [29]. Xingchen Yan, Jiakun Xu, Xiaojing Wu, Zhongyu Zhang, Xia Zhang, *New J. Chem.*, **2015**, 39, 2168-2180.
- [30]. Chengyuan Liang , Juan Xia, Dong Lei, Xiang Li, *Eur J Med Chem*, **2014**, 3, 74, 742-50.
- [31]. Eddie L. Chang, Christa Simmers, D. Andrew Knight, *Pharmaceuticals*, **2010**, 3, 1711-1728.
- [32]. Shraddha Shukla, A.P.Mishra, *Arabian Journal of Chemistry*, **2019**, 12, 7, 1715-1721.
- [33]. Ângelo de Fátima, Camila de Paula Pereira et al, *Journal of Advanced Research*, **2018**, 13, 113–126.

Chapitre III :

Techniques et

appareillages utilisés

III .1. Techniques et appareillages utilisés :

III .1.a. La pesée :

La pesée des réactifs a été effectuée par l'emploi d'une balance électrique analytique précise de type SCALTEC. Sa précision est de 10^{-4} g.

III .1.b. Chauffage :

Le mélange réactionnel est porté au reflux sur bain marie, sur un appareil de type HEIDOLOPH.

III .1.c. Température de fusion :

Tous les points de fusion des produits synthétisés ont été déterminés sur un appareil Électrothermique de type Wagner & Muntz ($T_{\max} = 260^{\circ}\text{C}$).

III .1.d. Mesure de température :

Les températures sont mesurés avec du thermomètre.

III .1.e. la conductivité :

La conductivité électrique du complexe est mesurée au moyen du conductimètre HANNA instrument.

III .1.f. La chromatographie sur couche mince (CCM) :

La chromatographie est une technique de séparation très puissante, mais aussi considérablement complexe. Les séparations par chromatographie mettent en œuvre des techniques basées sur des propriétés physiques générales des molécules [1].

III .1.f.1. Définition :

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 (Ismailor et Shraiber) [2]. La CCM (en anglais TLC pour Thin layer chromatography) est une méthode de choix pour suivre l'évolution d'un milieu réactionnel ou de tester la pureté de composés organiques , cette méthode repose principalement sur des phénomènes d'absorption : la phase mobile est n'importe quel mélange de solvants de développement qui progresse le long dans une phase stationnaire est constituée d'une poudre, il y a quatre substances les plus utilisées: gel de silice (acide silique), alumine (oxyde d'aluminium), kieselguhr (terre d'infusoire) et cellulose , fixée sur une plaque de verre ou une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrant à une vitesse qui dépend de leur et de celle du solvant [3].

III .1.f.2. Principe de la technique :

III .1.f.3. Principaux éléments utilisés de la CCM :

Pour réaliser ce type d'analyse, il nous faut : [4]

- **une cuve chromatographique** : un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- **la phase stationnaire** : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant, fixée sur une plaque de verre, de plastique ou d'aluminium. On préfère alors l'emploi d'alumine neutre. Certaines plaques sont traitées par une substance fluorescente qui permet la révélation aux UV.
- **l'échantillon** : environ un microlitre de solution diluée (de 2 à 5 %) du mélange à analyser, déposé en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- **l'éluant (phase mobile)** : un solvant pur ou un mélange de solvants qui migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon. Le principe de la chromatographie est schématisé sur la figure suivante :

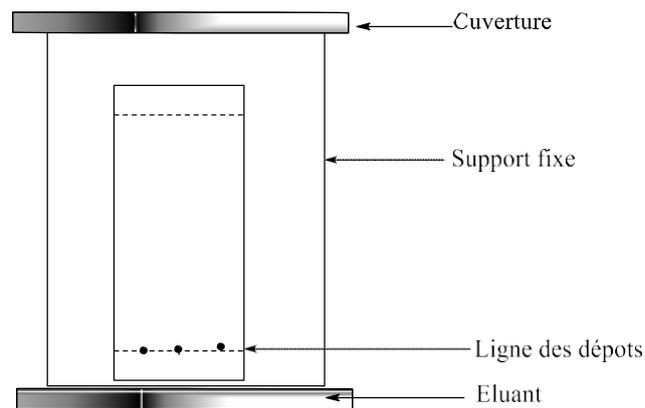


Figure 1: Chromatographie sur couche mince.

III .1.f.4. Rapport frontal :

On détermine le ratio frontal R_f étant le rapport entre la distance parcourue par le soluté divisé par la distance parcourue par le front du solvant.

Le rapport frontal est donc égal à :

$$R_f = L1/L2$$

•L1 : est la distance entre la ligne de dépôt et le centre de la tache même distance parcourue par l'espèce chimique.

•L2 : est la distance parcourue par l'éluant dans le même temps.

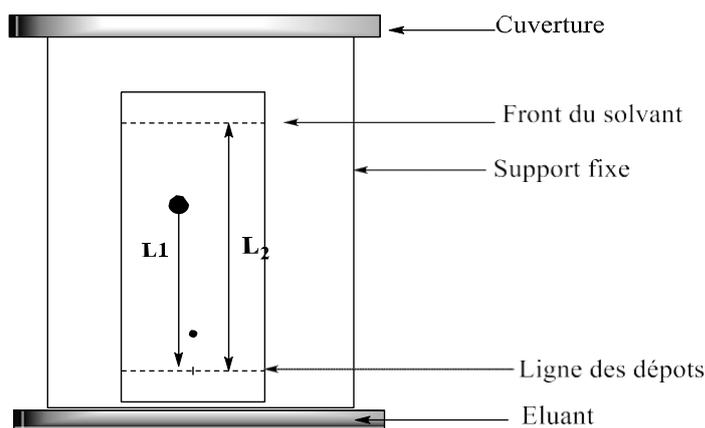


Figure 2: La migration du solvant.

III .1.f.5.application de CCM :

- Utiliser pour l'isolement et la purification des composés obtenus après réaction par synthèse.
- Suivi de l'évolution réaction chimique.
- Vérification de la pureté des produits de départ et des produits finaux.

III .2. Techniques d'analyses :

Pour analyser un produit synthétisé, on dispose des techniques physiques diverses telles que la spectroscopie infrarouge et UV-visible, Ces méthodes d'étude spectroscopique des composés organiques mettent en jeu l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière. Selon le domaine d'énergie impliqué, différents transitions peuvent être excitées. Le principe consiste en l'enregistrement de l'énergie absorbée ou de l'énergie émise en fonction de la fréquence de l'onde incidente ou de sa longueur d'onde.

III .2.a. Spectrophotométrie IR :

Les principes à la base de la spectroscopie IR sont très proches de ceux qui régissent la spectroscopie UV-visible. La différence provient des niveaux d'énergies sollicités par cette technique : il s'agit des énergies de vibration moléculaire. 0,5 à 2 mg de la substance à analyser sont mélangés avec 100 mg de dispersif (KBr) dans un mortier. Le mélange est broyé très finement.

L'appareil spectrophotométrique IR utilisé dans ce travail pratique est de la référence Shimadzu série FTIR-8300. Le domaine de scanne est entre 400-4000 cm^{-1} .



Figure 3: Spectrophotomètre.IR [Shimadzu série FTIR-8300]

III .2.b. Spectrophotométrie UV-visible :

Une transition UV-visible (souvent 180 à 800 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité.

L'appareil spectrophotométrie UV-Visible utilisé dans ce travail pratique est de la référence Shimadzu série 2401 PC. Le domaine de scanne est entre 190-800 nm.



Figure 4 : Spectrophotomètre UV-Visible [Shimadzu série UV-2401PC]

III .3. La liste des produits chimiques utilisés :

Tous les solvants et les réactifs chimiques utilisés durant cette étude sont mentionnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 : Liste des produits chimiques utilisés.

Produits (pureté%)	Formule brute	Masse moléculaire g/mol	T _f °C	T _{eb} °C	Densité g/cm ³
Les solvants					
Ether diéthylique	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	74.12	-116	35	0.715
Chloroforme (99.6)	CHCl ₃	119.38	-63.5	61.2	1.48
Méthanol (99%)	CH ₃ OH	32.04	-98	64.5	0.79
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	-117	79	0.78
Diméthylsulfoxyde	DMSO	78.13	18.5	190.85	1.1
Eau distillée	H ₂ O	18.01	00	100	01
Réactifs et catalyseur					
Acide ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆	176,12	190	553	1.65
Ethylène diamine	C ₂ H ₂ N ₂	60.1	8	116	0.9
Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	98,14	-32.1	156	0,947
Heptanone-2-	C ₇ H ₁₄ O	114.18	-35.5	151	0.8
Iode	I ₂	126.9	113.7	184.3	-
DPPH(2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl)	C ₁₈ H ₁₂ N ₅ O ₆	394.32	135	-	1.4
Les sels minéraux					
Nitrate de Cobalt(II)	Co(NO ₃) ₂	182.94	-	-	2.49
Nitrate de Nickel(II)	Ni(NO ₃) ₂	182.70	56.7	136.7	2.05
Nitrate de Cuivre(II)	Cu(NO ₃) ₂	187.55	114.5	170	2.32
Nitrate de Zinc(II)	Zn(NO ₃) ₂	189.36	110	-	2.06
Nitrate de Plomb(II)	Pb (NO ₃) ₂	331.2	83	83	4.53

Références bibliographiques :

- [1] J.M. Bobbit, A.E. Schwarting, R.G. Gritter, *Introduction à la chromatographie*.
1972.
- [2] K. Randerath, G. Villars, *Chromatographie sur couche mince*, **1971.**
- [3] K. Randerath. *Chimie de Surface*, 2^{ème} édition, Gautier-Villars, **1970.**
- [4] Gaston Vernin, *La chromatographie en couche mince: techniques et applications en chimie organique*, Dunod, **1970.**

Chapitre IV:
Synthèses et
caractérisations

L'objectif de notre travail :

Le but de cette partie consiste :

- La synthèse et la caractérisation d'un ligand base de schiff et leurs complexes obtenus par complexation avec les métaux de transition : Nickel (Ni), Zinc (Zn), Plomb(Pb), Cobalt(Co) et Cuivre(Cu)
- L'étude de leurs activités anti-oxydantes

IV.1. Synthèse des ligands :

IV.1.a. Synthèse de ((S,Z)-2-((R)-1,2-dihydroxyethyl)-5-((2-(((R,Z)-5-((S)-1,2-dihydroxyethyl)-3,4-dihydroxyfuran-2(5H)-ylidene)amino)ethyl)imino)-2,5-dihydrofuran-3,4-diol) :

Dans un ballon nous avons introduit un mélange d'acide ascorbique (10g, 0.056 mol) et (1.70 g, 0.028 mol) d'éthylène diamine, le mélange est dissout dans l'éthanol puis porté sous reflux à une température de 80°C selon le schéma réactionnel **1**

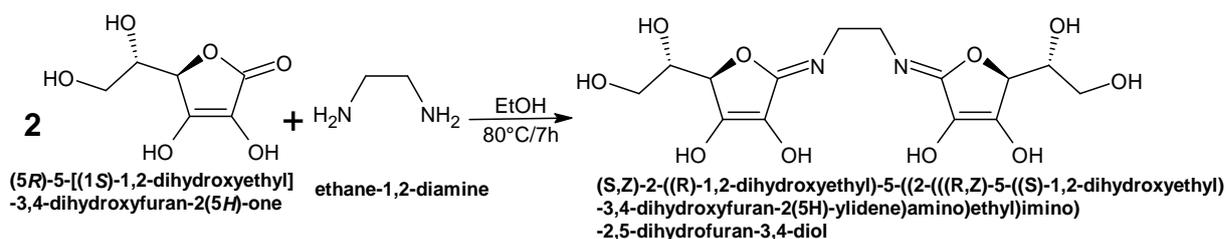


Schéma 1: Synthèse de base de schiff composés L-1

Après 7 heures sous reflux l'analyse par CCM révèle l'apparition d'une tache de $R_f=0.57$ dans l'éluant MeOH ce qui confirme la fin de la réaction, ensuite le mélange réactionnel est refroidi et le produit est obtenu après filtration sous vide, l'aspect de produit est sous forme gel.

Rendement : 57%

Température de fusion : 55°C

Conductivité : 238 μ S

IV.1.a.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

L'analyse par spectroscopie IR du composé **L-1**(Figure1) montre clairement l'apparition de la bande du groupement imine correspond à la formation de la base schiff à 1593.1 cm^{-1} , une bande large et moyennement intense dans le domaine 3168.8 cm^{-1} à 2860.2 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation du groupement OH et une bande d'élongation du groupement (C-O-C) observé à 1058.8 cm^{-1}

Comme nous remarquons la disparition totale de la bande 1705 cm^{-1} - 1725 cm^{-1} qui correspond au C=O de l'acide ascorbique (annexe 01).

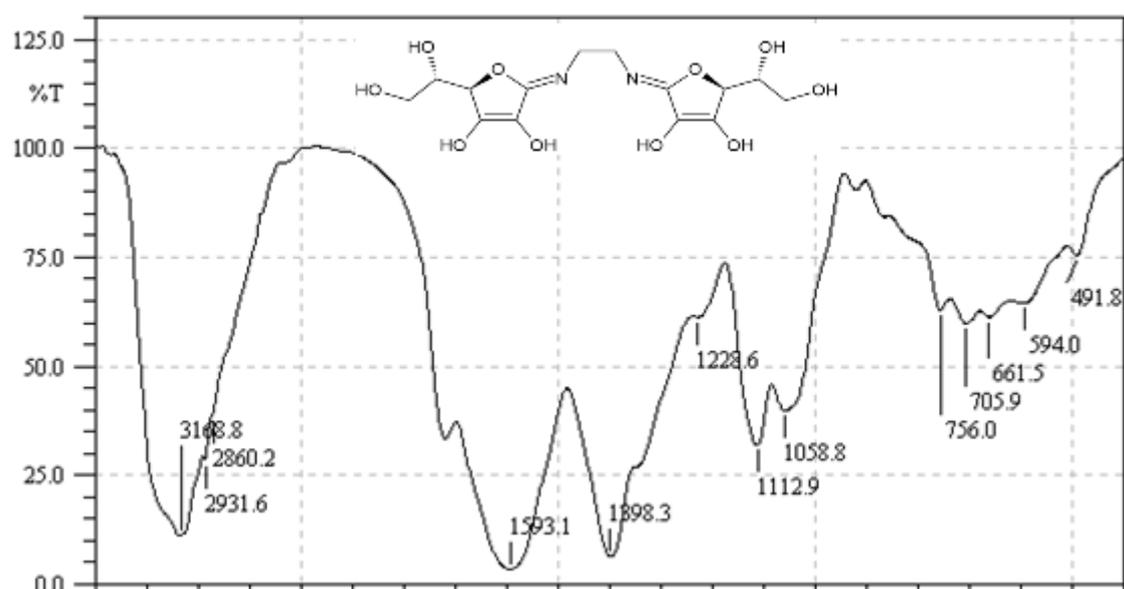


Figure 1: Spectre infrarouge du composé **L-1** dans le KBr.

IV.1.a.2. Caractérisation par UV-Visible :

Le spectre électronique du ligand enregistré en solution aqueuse présente deux bandes intenses dans le domaine de l'ultraviolet, attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ à 296.50 nm et $n \rightarrow \pi^*$ à 207.50 nm .

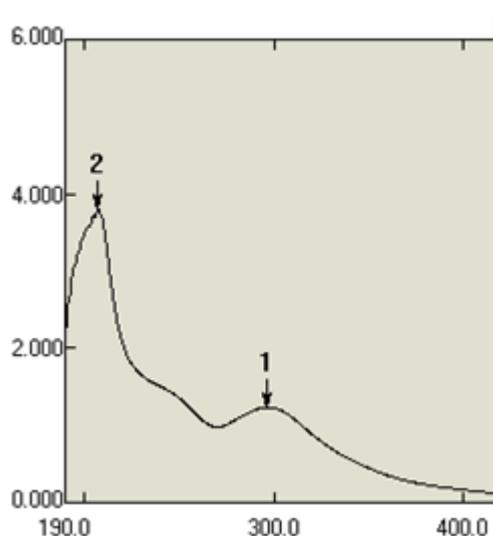


Figure 2: Spectre UV-visible du ligand L-1

IV.1.b. Synthèse de $(2E,2'E)$ - N,N' -(ethane-1,2-diyl)bis(heptan-2-imine):

La réaction de formation de ligand L2 à été réalisé selon le schéma réactionnel **2** par l'action du heptanone-2- (1.9g, 0.02 mol) avec Ethylène diamine (0.5g,0.08mol) et utilisant Ethanol comme solvant , ce mélange et porte sous reflux a une température 80°C pendant 8 heure, après l'achèvement de la réaction l'analyse par CCM révèle un spot de $R_f=0.48$ dans l'éluant MeOH, ensuite le produit est obtenu après évaporation de solvant sous pression réduite , l'aspect de produit est un solide de couleur blanche .

Rendement : 50%

Température de fusion : 156°C

Conductivité : 366 μ S

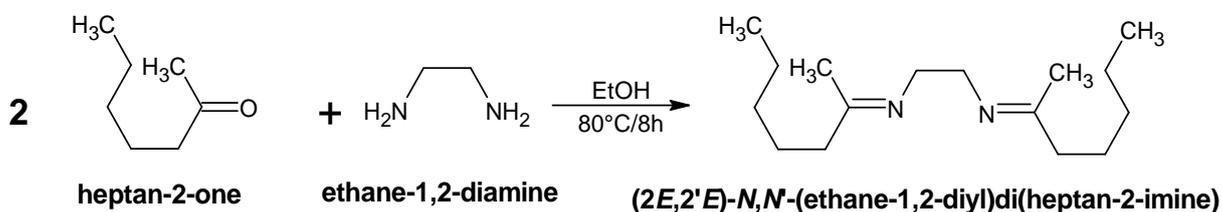


Schéma 2 : Synthèse du composé L-2.

IV.1.b.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

Le spectre IR du ligand L-2 est représenté sur la figure 3, il a montré principalement :

Une bande moyennement intense dans 1593.1cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation du groupement imine (C=N). Des bandes 2862.1cm^{-1} - 2931.6cm^{-1} des liaisons (C-H).

Comme on a remarqué la disparition totale de la bande 1705cm^{-1} - 1725cm^{-1} qui correspond au C=O de heptan-2-one (annexe 02).

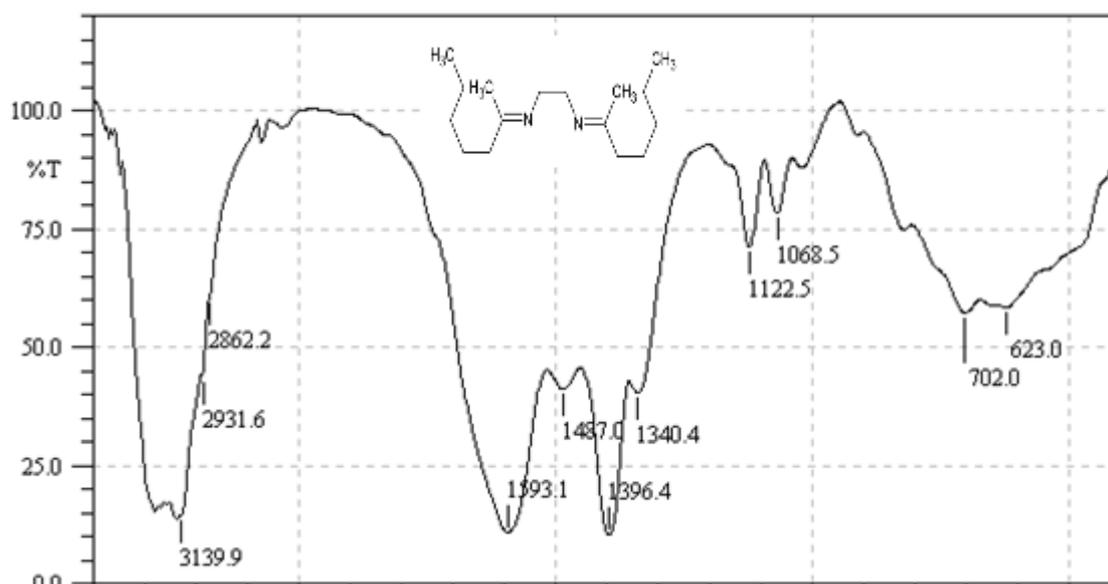


Figure 3 : Spectre infrarouge du composé L-2 dans le KBr.

IV.1.b.2. Caractérisation par UV-Visible :

Le spectre électronique du ligand enregistré dans une solution aqueuse montre deux bandes fortes dans le domaine ultraviolet, attribuées à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ à 283 nm et à la transition $n \rightarrow \pi^*$ à 205 nm.

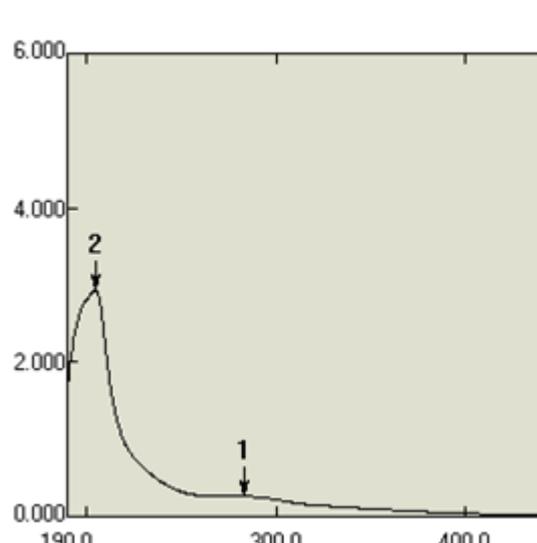


Figure 4: Spectre UV-visible du ligand L-2

IV.1.c. Synthèse de(N,N'-(ethane-1,2-diyl)dicyclohexanimine) :

A une solution cyclohexanone (3.26g; 0,032 mol) dissous dans l'éthanol est mélangé avec éthylène diamine (1g, 0.016mol), le mélange est porté sous reflux pendant 7 h sur un bain marie, à la fin de la réaction, la CCM, indique une seule tache dans l'éluant (CHCl₃/MeOH 1/1) de R_f= 0.75, en suite le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante, le produit est obtenu après évaporation de solvant sous forme de solide de couleur marron foncé.

Rendement : 52%

Température de fusion : 154°C

Conductivité : 192μS

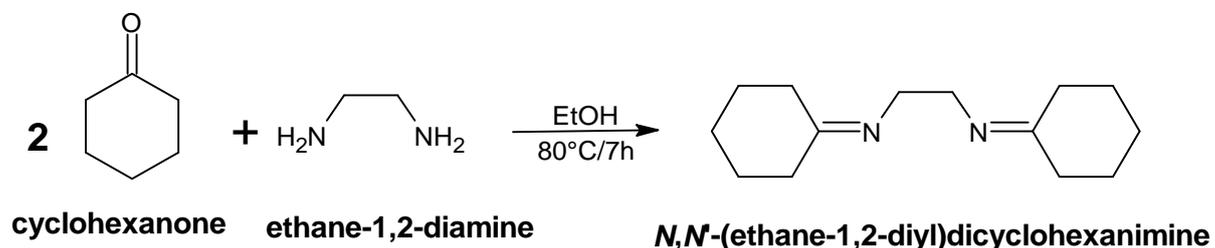
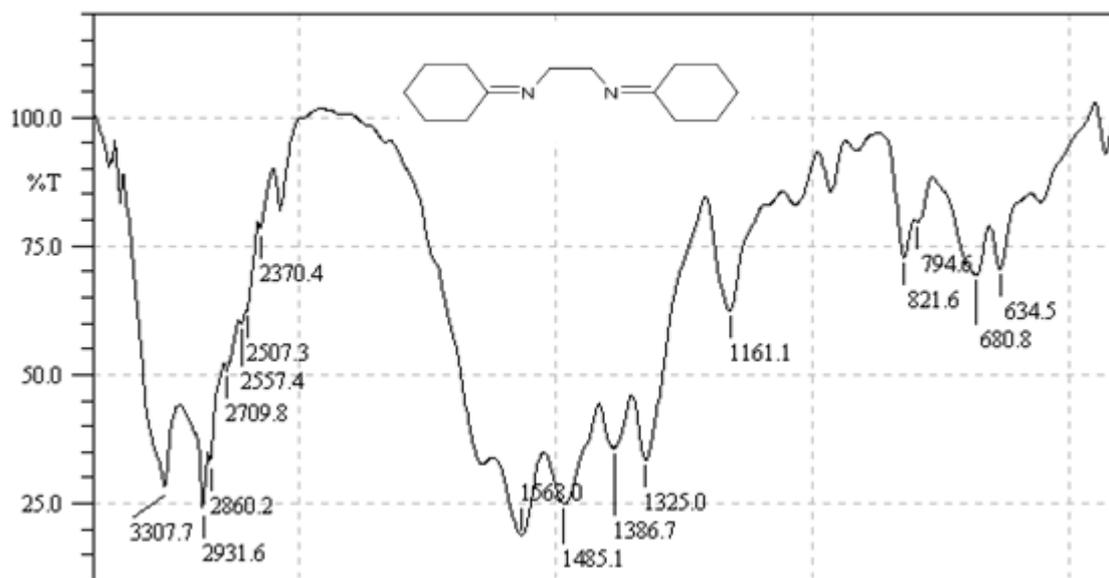


Schéma 3: Synthèse du composé L-3.

IV.1.c.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

L'analyse par spectroscopie IR du composé **L-3** (Figure 5) montre clairement l'apparition de la bande du groupement imine (C=N) correspond à la formation de la base schiff à 1568.0 cm⁻¹, comme nous remarquons la disparition totale de la bande carbonyle cyclohexanone observée à 1712.7cm⁻¹ (annexe 03).



IV.1.c.2. Caractérisation par UV-Visible :

Le spectre électronique du ligand enregistré en solution aqueuse présente deux bandes intenses dans le domaine de l'ultraviolet, attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ à 277nm et $n \rightarrow \pi^*$ à 210.5 nm.

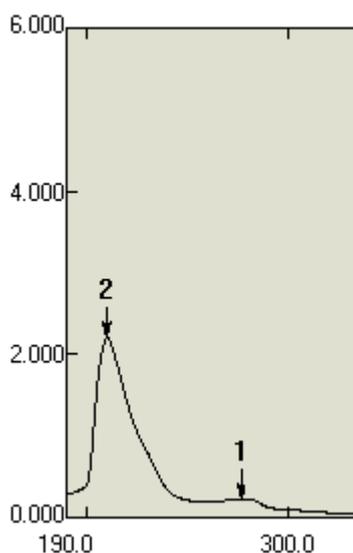


Figure 6: Spectre UV-visible du ligand **L-3**

IV.2. Synthèse des complexes :

Les complexes métallique sont préparés en additionnant une solution de nitrate de métal approprié avec une solution de ligand séparément avec un rapport stœchiométrique 2 : 1. Ensuite les deux solutions sont mélangé, est maintenu sous agitation à reflux.

IV.2.a. Synthèse des complexes du ligand L-1 :

IV.2.a.1. Synthèse du Complexe de Cobalt :

Le complexe de cobalt à été synthétisé selon le schéma réactionnel **4**, dans un ballon on introduit le ligand composé L-1 (2g, 0.005mol) dissous dans le méthanol et une solution méthanoïque de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0.48g, 0.002mol), le mélange est porté à reflux. Un précipité commence à se forme au bout de 4 h. après refroidir la réaction à température ambiante, le produit est récupéré par filtration, et laisser sécher à l'aire libre. L'analyse par CCM révèle une tache du produit de $R_f = 0.77$ dans l'éluant (MeOH/ CHCl_3 1/1). l'aspect de produit est une poudre de couleur Marron claire.

Rendement : 66%

Température de fusion : 91°C

Conductivité : 326 μS

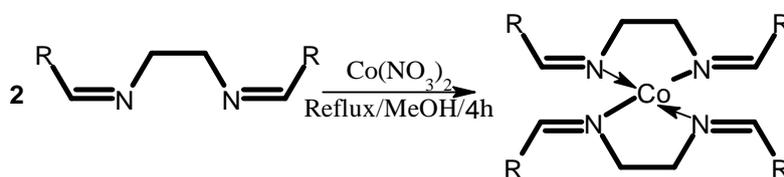


Schéma 4: Synthèse du complexe de cobalt L-1-Co.

IV.2.a.1.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de cobalt :

Le spectre IR du complexe (**L-1-Co**) reflète l'apparition de la bande ($\text{C}=\text{N}^+$) à 1392 cm^{-1} et une faible bande à 669.3 cm^{-1} correspond à la liaison ($\text{N}-\text{Co}$), une bande large et intense à 1600.8 cm^{-1} correspondant aux élongations des bandes imines ($\text{C}=\text{N}$).

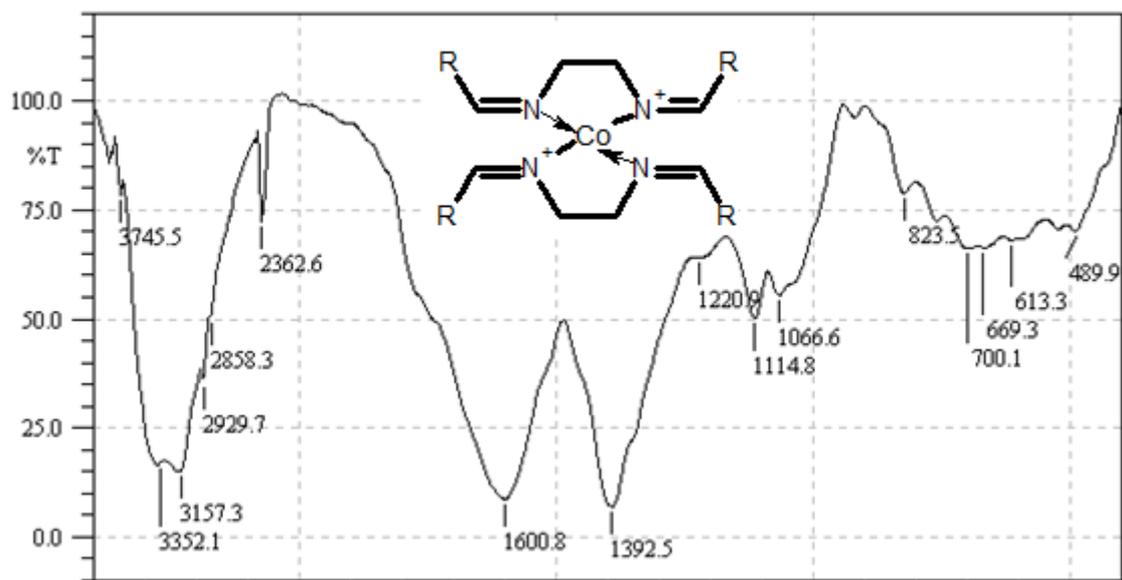


Figure 7: Spectre infrarouge du complexe L-1-Co dans le KBr.

IV.2.a.1.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de cobalt :

Les spectres électroniques du complexe du nickel figure 8 présentent une seule bande d'absorption dans la région du UV correspond à des transitions électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ à 210 nm, comme nous remarquons la disparition de la bande de transition $n \rightarrow \pi^*$ à 300 nm observé dans le spectre électronique du ligand.

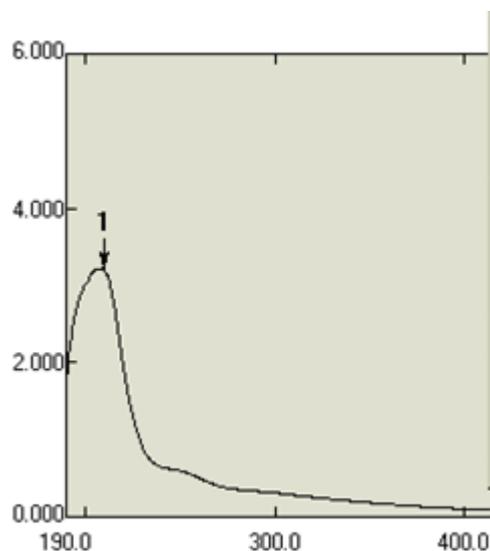


Figure 8: Spectre UV-visible du complexe L-1-Co

IV.2.a.2. Synthèse du Complexe de Cuivre :

Pour préparer le complexe de cuivre, Le ligand L-1 (2g, 0.005 mol) est dissous dans le méthanol avec une solution de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.5g, 0.002mol), en suite le

mélange est porté au reflux à une température de 80 °C pendant 2 heures. L'évolution de la réaction a été suivie par CCM (MeOH-CHCl₃ 1/1) $R_f = 0.73$ le produit obtenu sous forme de solide de couleur vert après évaporation du solvant.

Rendement : 62%

Température de fusion : 98°C

Conductivité : 244 μ S

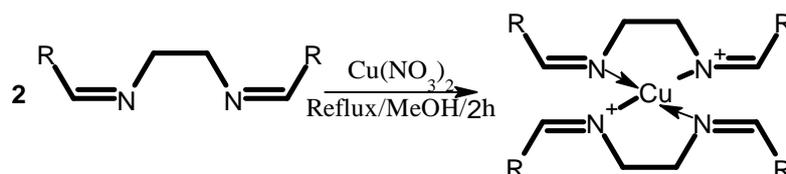


Schéma 5: Synthèse du complexe de cuivre L-1-Cu.

IV.2.a.2.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de cuivre :

L'analyse du spectre IR du complexe de cuivre. Présente une bande de l'imine quaternaire (C=N⁺) est repérée à 1398.3 cm⁻¹. L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1598.9cm⁻¹et la bande N-Co est présente à 704.0 cm⁻¹.

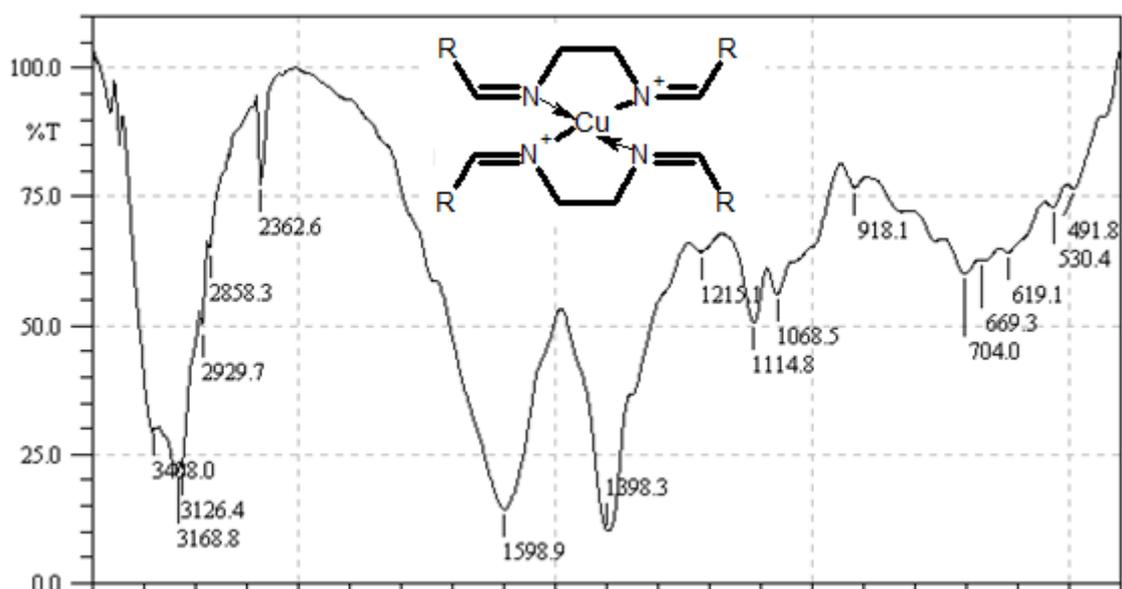


Figure 9: Spectre infrarouge du complexe L-1-Cu dans le KBr.

IV.2.a.2.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de cuivre :

Le spectre électronique UV-visible du complexe de cuivre présente une absorbance à 211.50 nm correspond à des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

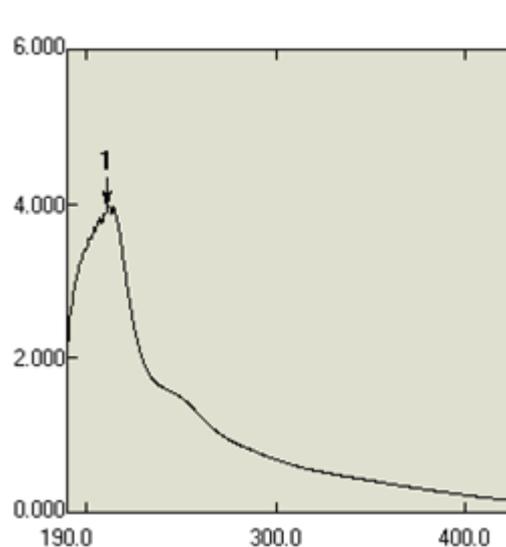


Figure 10: Spectre UV-visible du complexe L-1-Cu

IV.2.a.3. Synthèse du Complexe de Nickel :

Le complexe du nickel a été préparé par un mélange du ligand composé L-1 (2g, 0.005mol) dissous dans le méthanol est une solution méthanoïque du nitrate de Nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.48g, 0.002 mol) préparé séparativement, le mélange est porté au reflux dans un bain mari pendant 4 heures après l'achèvement de la réaction un précipite de couleur marron de métal complexé a été obtenu avec un $R_f=0.87$ dans l'éluant CHCl_3/Me 1/1.

Rendement : 65%

Température de fusion : 171°C

Conductivité : 195 μS

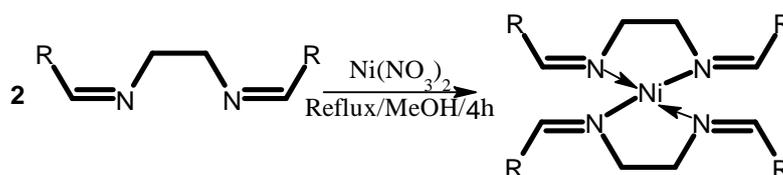


Schéma 6: Synthèse du complexe de nickel L-1-Ni.

IV.2.a.3.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de nickel :

Le spectre IR du complexe du Nickel (figure 11) dévoile plusieurs bandes. Une bande du groupement $\text{C}=\text{N}^+$ est observé à 1392.5 cm^{-1} , et une autre bande de vibration d'élongation $\text{C}=\text{N}$ située à 1598.9 cm^{-1} , la bande d'élongation du groupement (C-O-C) observé à 1028 cm^{-1} , une bande faible à 669.3 cm^{-1} provient d'élongation de la liaison du groupement N -Ni.

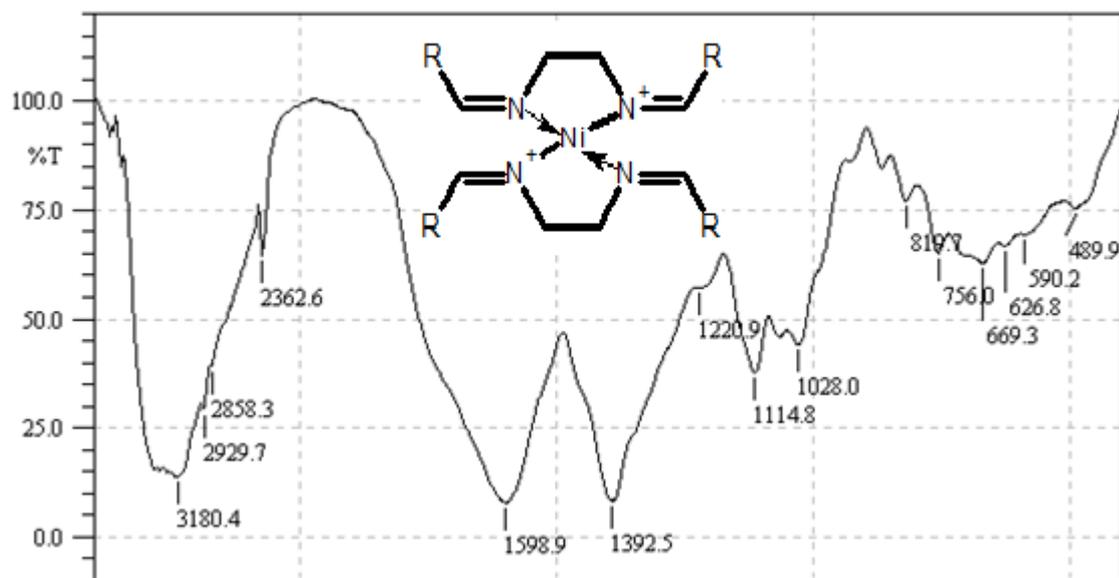


Figure 11: Spectre infrarouge du composé L-1-Ni dans le KBr.

IV.2.a.3.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de nickel :

Le spectre électronique UV-visible (figure 12) du complexe de nickel révèle l'existence d'une seule bande intense dans l'ultraviolet vers 213 nm assignée à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement insaturé de la fonction imine.

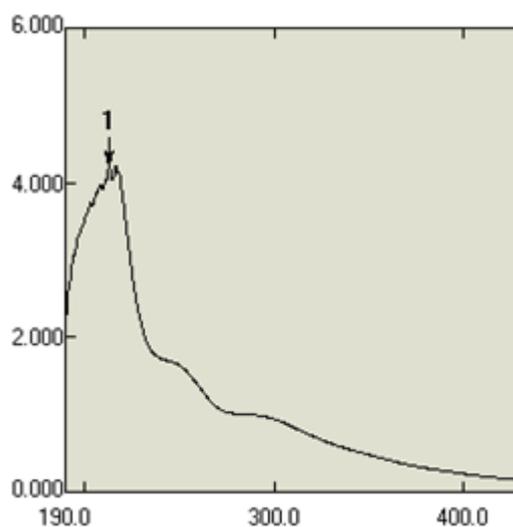


Figure 12: Spectre UV-visible du complexe L-1-Ni

IV.2.a.4. Synthèse du Complexe de Zinc :

La synthèse du complexe du zinc (II) a été obtenue par le même mode opératoire utilisée pour la synthèse du complexe du Cobalt et du Cuivre et celle du nickel et cela par un

mélange d'une solution méthanoïque du ligand composé L-1 (2g, 0.005mol) et une solution du nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$ (0.5g, 0.002mol) dissous dans méthanol après un léger chauffage à reflux pendant 4 heures un précipité de couleur marron est formé, le complexe a été obtenu après filtration et évaporation du solvant sous forme de poudre de couleur marron. Et révèle un spot de $R_f=0.69$ dans l'éluant $CHCl_3/Me$ 1/1.

Rendement : 60%

Température de fusion : 68°C

Conductivité : 138 μ S

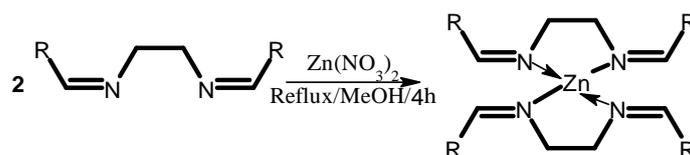


Schéma 7: Synthèse du complexe de zinc L-1-Zn.

IV.2.a.4. a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de zinc :

Parmi les bandes caractérisant le spectre IR du complexe du zinc L-1-Zn figure (13) est constitué de plusieurs bandes. Une bande forte et intense à 1596.9 cm^{-1} correspond d'élongation de la liaison C=N du groupement imine et une autre bande de vibration d'élongation C-O-C située à 1049.2 cm^{-1} et une bande moyenne à 1388.7 cm^{-1} correspond d'élongation de la liaison C=N⁺ du groupement imine quaternaire et une bande faible à 422.4 cm^{-1} provient d'élongation de la liaison du groupement N-Zn.

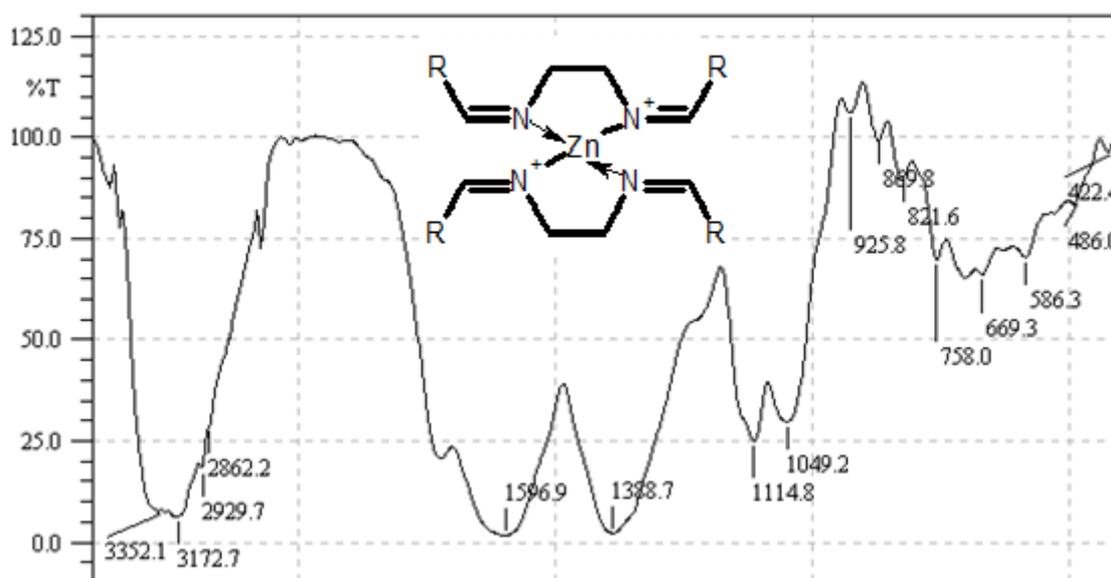


Figure 13: Spectre infrarouge du complexe L-1-Zn dans le KBr.

IV.2.a.4.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de zinc :

Le spectre électronique du complexe du zinc figure (B-2-13) montre un seul bande d'absorption à 194.50 nm de la transition électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ attribuée à la présence du groupement C=N.

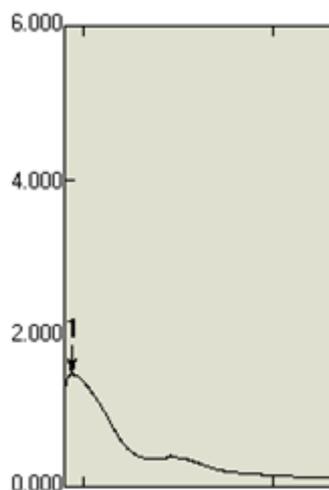


Figure 14: Spectre UV-visible du complexe L-1-Zn

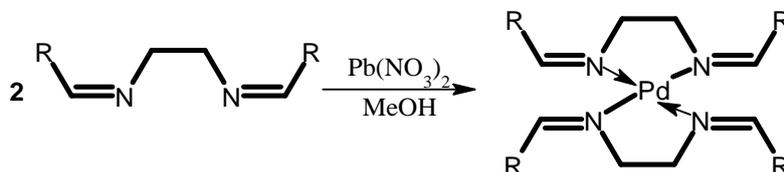
IV.2.a.5. Synthèse du Complexe de Plomb :

La synthèse des complexes de plomb(II) a été réalisée par les mêmes procédures par le composé ligand L-1 (2g, 0,005mol) et le nitrate de plomb (0,9 g, 0,002 mol) d'une solution de méthanol, sans chauffée au reflux on obtenir un précipité de couleur gris, après filtration le produit du complexe donne un $R_f = 0,86$ dans l'éluant $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 1/1.

Rendement : 73%

Température de fusion : 240°C

Conductivité : 229 μS



R=Acide ascorbique

Schéma 8: Synthèse du complexe de plomb L-1-Pb.

IV.2.a.5. a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de plomb :

Dans le spectre infrarouge qui caractérise le motif composite zinc L-1-Zn (figure 15), il est constitué de plusieurs bandes. La bande forte à 1593.1 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=N du groupe imine et l'élongation C-O-C de l'autre vibration bande est observé à 1064.6 cm^{-1} , une bande moyenne à 1390.6 cm^{-1} correspondent à l'élongation de la liaison C=N⁺ du groupe imine quaternaire, et une faible bande à 580.5 cm^{-1} provient de la liaison N-Pb.

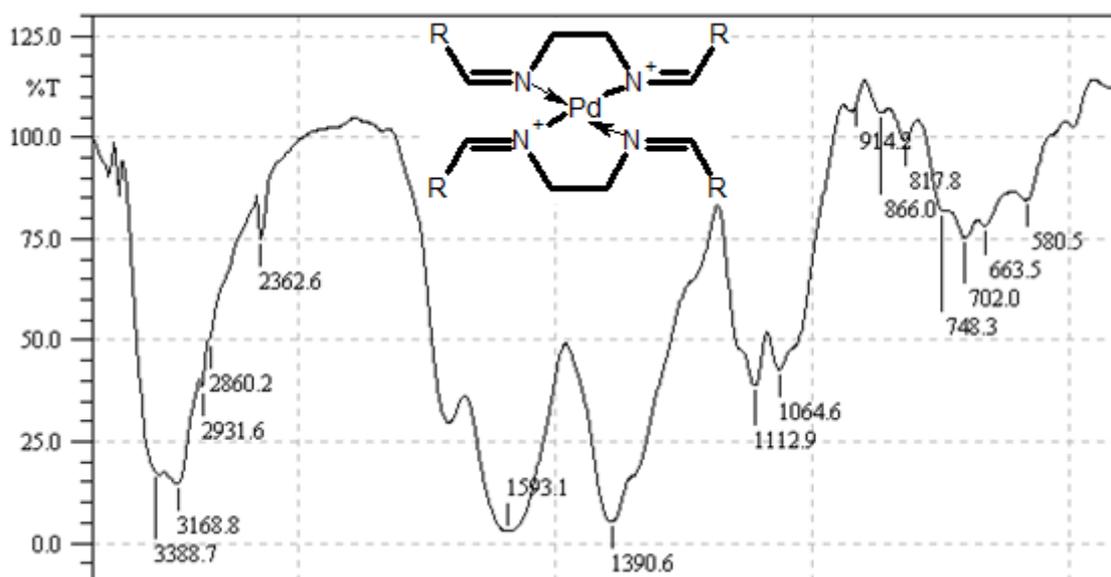


Figure 15: Spectre infrarouge du complexe L-1-Pb dans le KBr.

IV.2.a.5.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de Plomb :

Le spectre électronique du complexe du nickel (figure16) montre que la bande d'absorption unique dans la région UV correspond à la transition électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ à 223 nm .

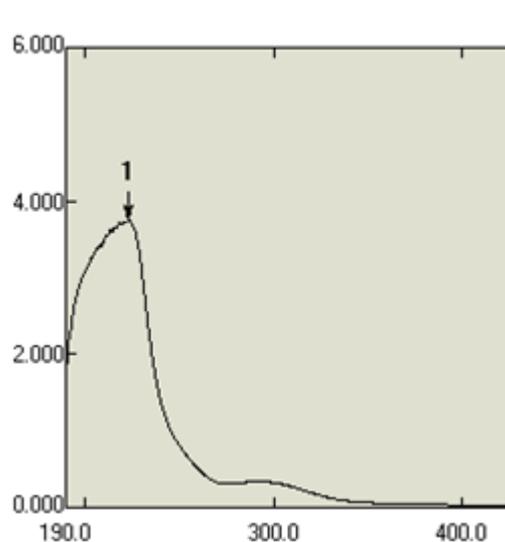


Figure 16: Spectre UV-visible du complexe L-1-Pb

IV.2.b. Synthèse des métaux avec ligand L-4 [(L-1+L-2)] :

IV.2.b.1. Synthèse du Complexe de Cobalt :

Le complexe de cobalt et synthétiser selon le schéma réactionnel 9, on a introduire le mélange des deux ligands (L1&L2) (1, 0,67g, 0,002mol) dissous dans le méthanol et la solution méthanolique de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ((0,24g), 0,001 mol), le mélange a été chauffé au reflux. Puis un précipité a commencé à se former après 4 heures. Après que la réaction a été refroidie à température ambiante, le produit a été recueilli par filtration et séché à l'air. L'analyse CCM a montré qu'il y avait un produit de $R_f = 0,77$ dans l'éluant t(MeOH/ CHCl_3 1/1), l'aspect du produit était une poudre brun clair.

Rendement : 67%

Température de fusion : 84°C

Conductivité : 407 μS

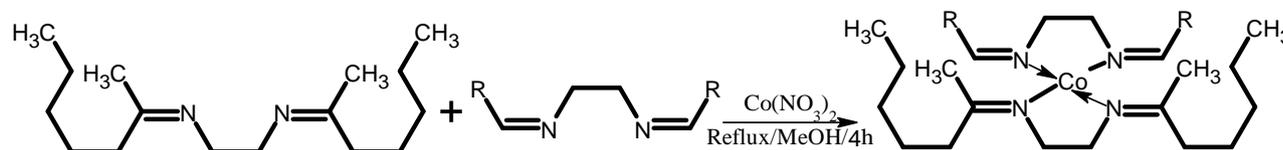


Schéma 9: Synthèse du complexe de cobalt.

IV.2.b.1.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de cobalt :

Le spectre IR du complexe (L-4-Co) reflète l'apparition de la bande (C=N+) à 1400.2 cm^{-1} , une faible bande à 528.5 cm^{-1} correspond à la liaison (N-Co), à 1593.1 cm^{-1} correspond la bande correspond à l'élongation de fonction imine (C=N).

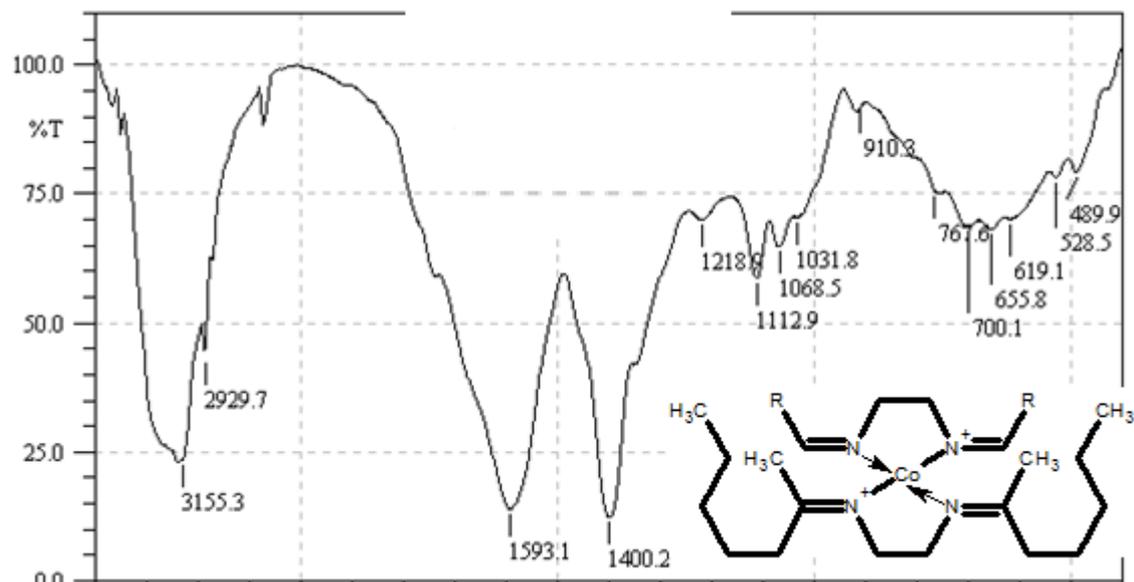


Figure 17: Spectre infrarouge du complexe L-4-Co dans le KBr.

IV.2.b.1.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de cobalt :

Le spectre électronique ultraviolet-visible du complexe de cobalt donne une absorption à 210.50 nm correspond à la transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

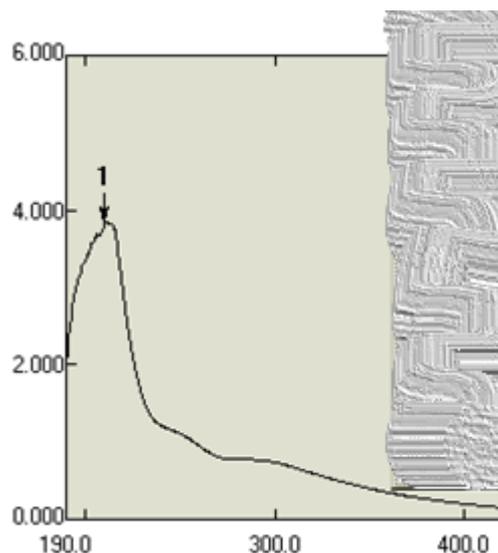


Figure 18: Spectre UV-visible du complexe L-4-Co

IV.2.b.2. Synthèse du Complexe de Cuivre :

Pour préparer le complexe de cuivre, dissoudre le ligand L-4 (1, 0,67g, 0,002 mol) dans une solution de méthanol et de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,25g, 0,001mol), puis on a chauffé le mélange au reflux à une certaine température de 80°C pendant 2 heures. L'avancement de la réaction a été suivi par CCM (MeOH- CHCl_3 1/1) $R_f = 0,73$, et le produit a été obtenu sous la forme d'un solide vert après évaporation du solvant.

Rendement : 72%

Température de fusion : 100°C

Conductivité : $221\mu\text{S}$

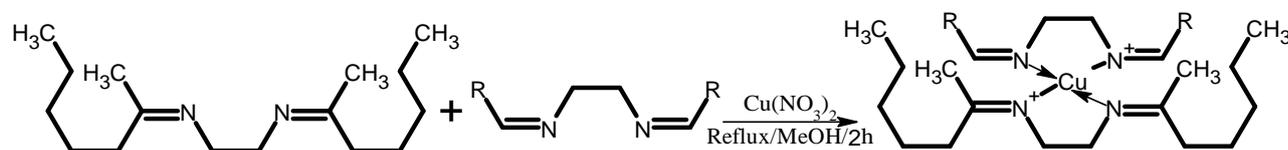


Schéma 10: Synthèse du complexe de cuivre.

IV.2.b.2.a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du complexe de cuivre :

Analyse par spectroscopie infrarouge de complexes de cuivre. Il montré que la bande imine quaternaire ($\text{C} = \text{N}^+$) est située à $1396,4\text{ cm}^{-1}$. L'absorption de la fonction imine ($\text{C}=\text{N}$) persiste vers 1595 cm^{-1} , et la bande $\text{N}-\text{Cu}$ apparaît à $655,8\text{ cm}^{-1}$.

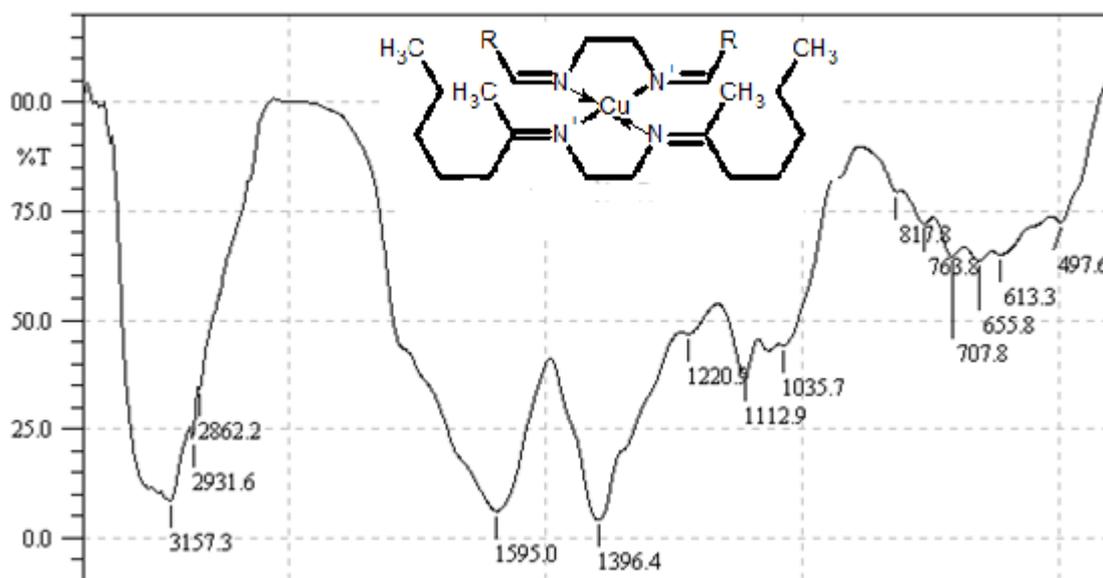


Figure 19: Spectre infrarouge du complexe L-4-Cu dans le KBr.

IV.2.b.2.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de cuivre :

Le spectre électronique de l'ultraviolet-visible du complexe de cuivre (Figure 20) révèle qu'il existe une seule bande forte en ultraviolet à 199.50 nm, qui est attribuée aux électrons du groupe insaturé de la fonction imine Transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

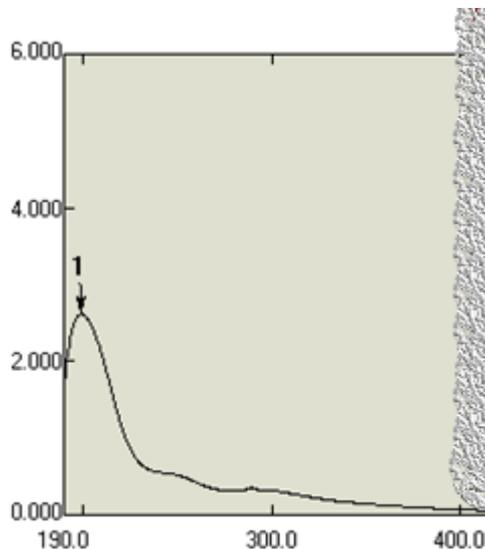


Figure 20: Spectre UV-visible du complexe L-4-Cu

IV.2.b.3. Synthèse du Complexe de Nickel :

Le ligand mixte L-4 (1, 0,67 g, 0,002 mol) a été dissous dans le méthanol pour préparer un complexe de nickel avec un solution de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,24 g, 0,001 mol) dans du méthanol en suite le mélange et chauffé dans un bain-marie pendant 4 heures pour obtenir une précipitation du métal complexe de couleur marron, l'analyse par CCM révèle un $R_f=0,86$ dans l'éluant $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 1/1.

Rendement : 64%

Température de fusion : 136°C

Conductivité : 254 μS

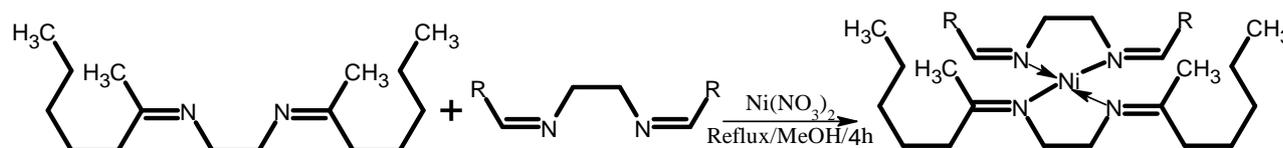


Schéma 11: Synthèse du complexe de nickel.

IV.2.b.3.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de nickel :

Le spectre IR du complexe de nickel (figure 21) montre plusieurs bandes. La bande du groupe (C=N⁺) est observée à 1396.4 cm⁻¹, et l'autre à 1600.8 cm⁻¹ de l'élongation de bande du groupe C=N et la bande faible à 580.5 cm⁻¹ provient de l'élongation de la liaison du groupe N-Ni.

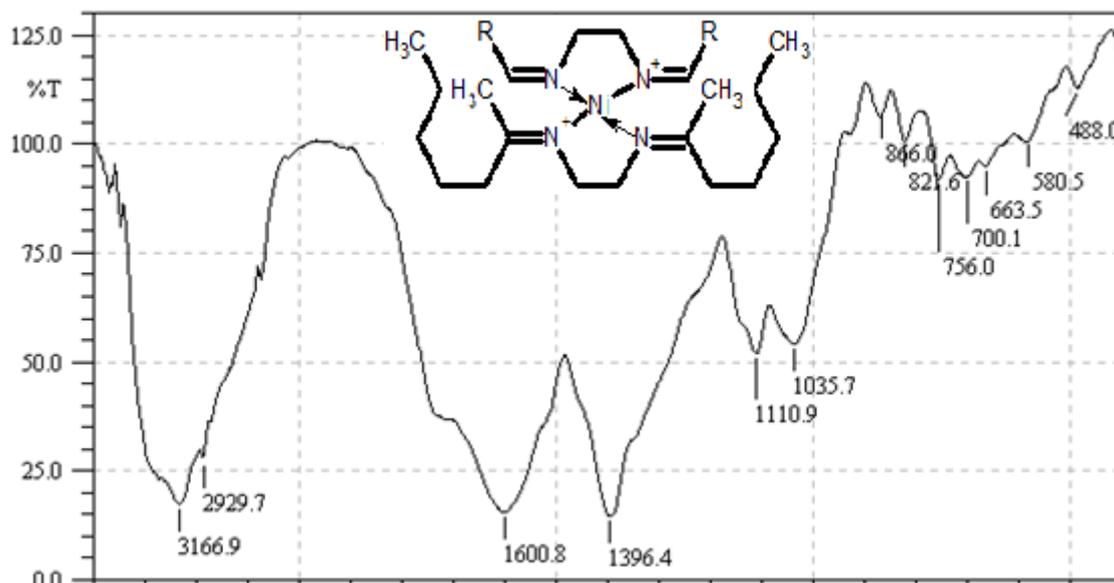


Figure 21: Spectre infrarouge du complexe *L-4-Ni* dans le KBr.

IV.2.b.3.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de nickel :

Le spectre électronique UV-visible (figure 22) du complexe de nickel révèle l'existence d'une seule bande intense dans l'ultraviolet vers 209.50 nm assignée à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement insaturé de la fonction imine.

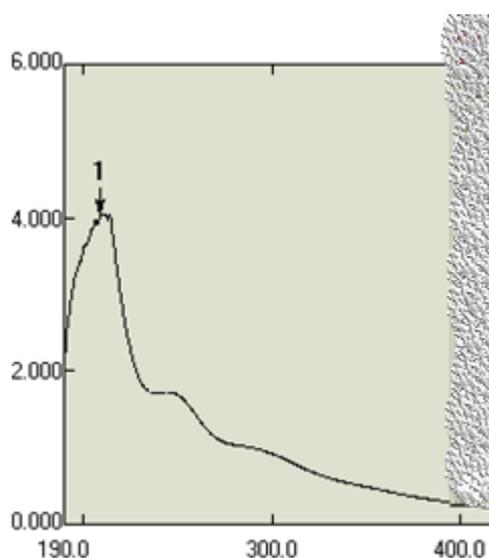


Figure 22: Spectre UV-visible du complexe *L-4-Ni*

IV.2.b.4. Synthèse du Complexe de Zinc :

La synthèse des complexes de zinc(II) a été réalisée par la même procédure que celle utilisée pour synthétiser les complexes de cobalt et de cuivre et les complexes de nickel et par le ligand mixte L-4 (1, 0,67g, 0,002 mol) et le nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$ (0,25 g , 0,001mol) d'une solution de méthanol, le mélange est légèrement chauffée à reflux pendant 3 heures, on obtient un précipité marron, après filtration et évaporation du solvant on a obtenu notre complexe, avec un $R_f = 0.8$ dans l'éluant $CHCl_3/MeOH$ 1/1.

Rendement : 67 %

Température de fusion : 70°C

Conductivité : 129 μ S

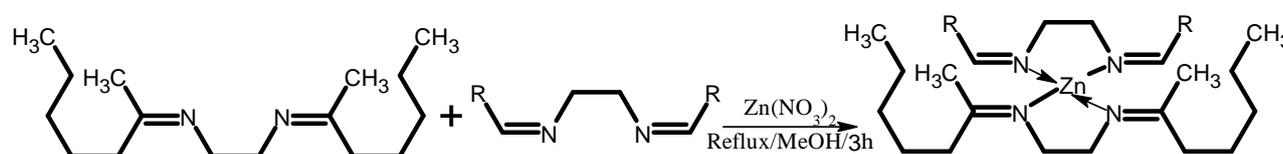


Schéma 12: Synthèse du complexe de zinc.

IV.2.b.4. a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de zinc :

Dans le spectre infrarouge qui caractérise le complexe zinc L-4-Zn (figure 23), il est constitué de plusieurs bandes. La bande forte à 1600.8 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=N du groupe imine et à 1396.4 cm^{-1} correspondent à l'élongation de la liaison (C=N⁺) du groupe imine quaternaire, et la bande faible à 702 cm^{-1} provient du groupe d'élongation de liaison de N-Zn.

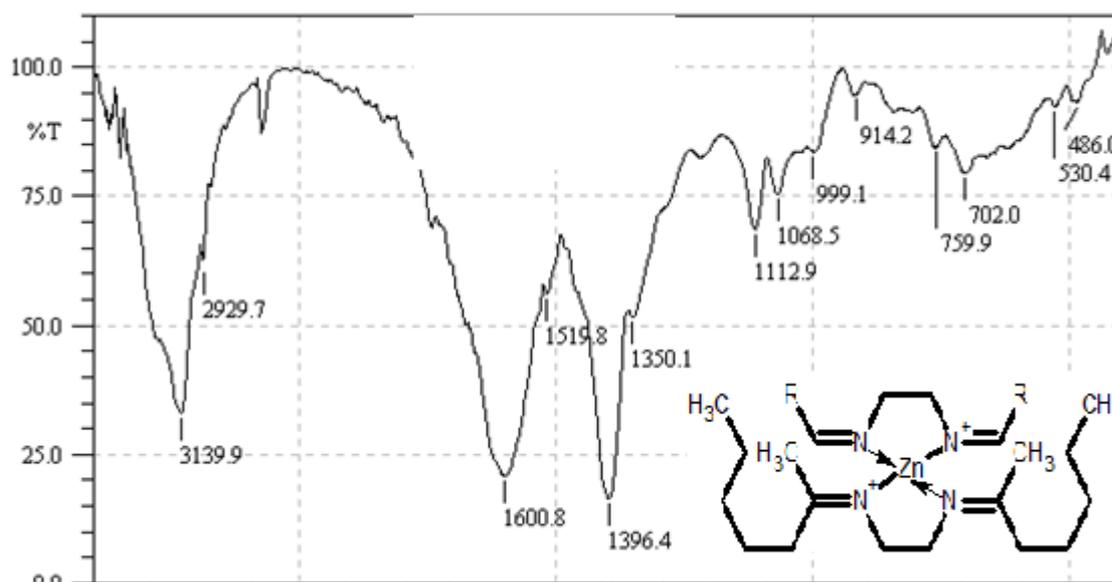


Figure 23: Spectre infrarouge du composé L-4-Zn dans le KBr.

IV.2.b.4.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de zinc :

Le spectre électronique du complexe du zinc (figure 24) montre un seul bande d'absorption à 202 nm de la transition électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ attribuée à la présence du groupement C=N.

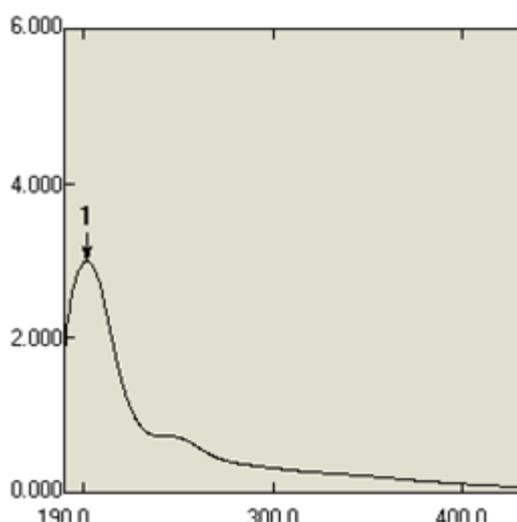


Figure 24: Spectre UV-visible du complexe L-4-Zn

IV.2.b.5. Synthèse du Complexe de Plomb :

La synthèse du complexe plomb(II) est synthétisée à partir de la solution méthanolique du ligand mixte L-4 (1, 0,67g, 0,002mol) et du nitrate de Plomb $Pb(NO_3)_2$ (0,44g, 0,001mol) sans chauffage ni reflux, un précipité gris est obtenu. Après filtration le produit obtenu donne un $R_f = 0,9$ dans l'éluant $CHCl_3/Me$ 1/1.

Rendement : 80%

Température de fusion : 268°C

Conductivité : 142 μ S

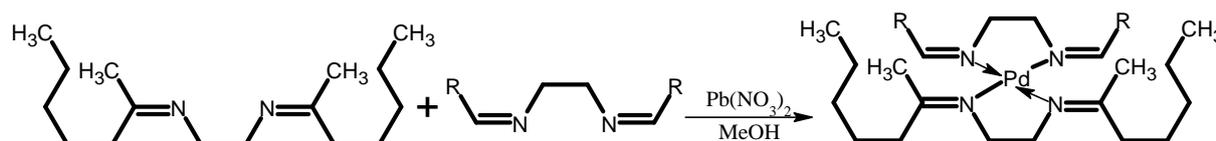


Schéma 13: Synthèse du complexe de plomb.

IV.2.b.5. a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de plomb :

Dans le spectre infrarouge (Figure 25) qui caractérise l'unité composite plomb L-4-Pb, elle est constituée de plusieurs bandes. La bande forte à $1585,4\text{ cm}^{-1}$ correspond à l'élongation de la liaison C=N du groupe imine, la bande moyenne à $1396,4\text{ cm}^{-1}$ correspond au l'élongation de la liaison groupe imine ($\text{C}=\text{N}^+$), la bande faible à $661,5\text{ cm}^{-1}$ provient de la liaison N-Pb.

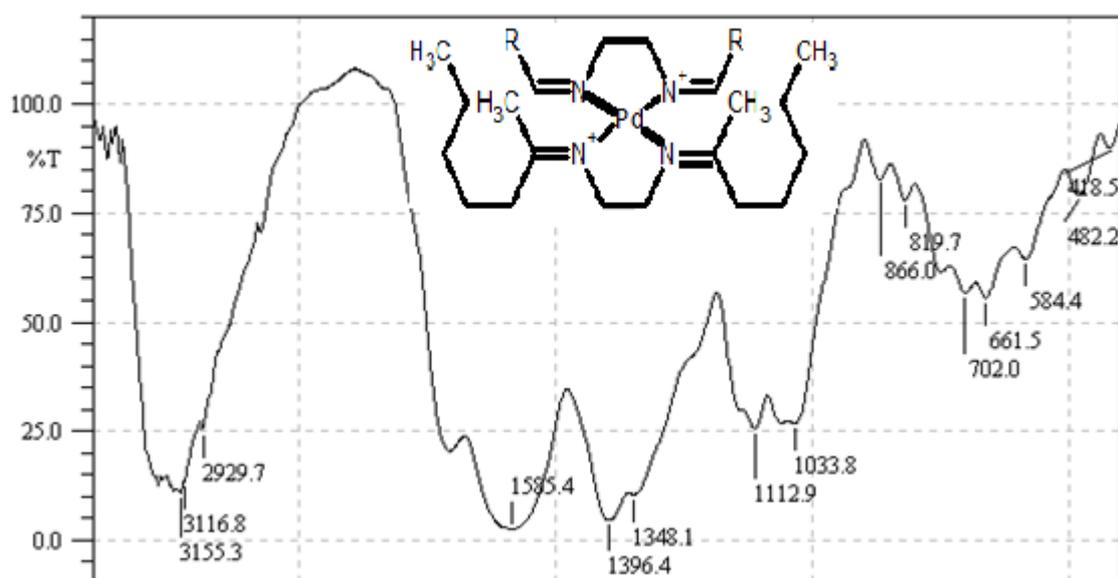


Figure 25: Spectre infrarouge du complexe L-4-Pb dans le KBr.

IV.2.b.5.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de plomb:

Le spectre électronique du ligand enregistré en solution aqueuse présentent une seule bande intenses dans le domaine de l'ultraviolet, attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ à 215 nm.

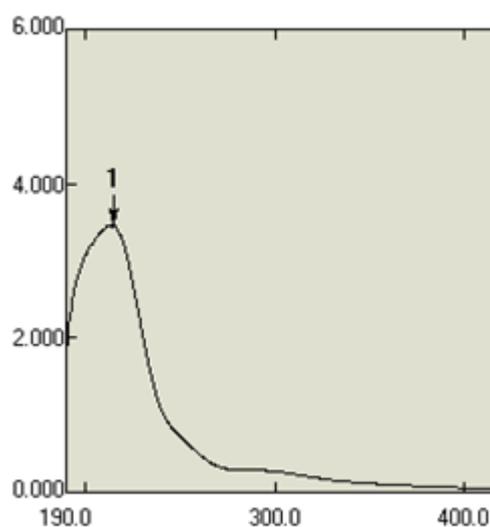


Figure 26: Spectre UV-visible du complexe L-4-Pb.

IV.2.c. Synthèse des complexes du ligand L-5 [(L-1+L-3)] :

IV.2.c.1. Synthèse du Complexe de Cobalt :

La synthèse de complexe de Cobalt selon le schéma réactionnel 17, on a introduire le ligand mixte L-5 (1, 0,58g, 0,002mol) dissous dans le méthanol et une solution méthanoïque de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0,48g, 0,001 mol), en suite le mélange a été chauffé au reflux. Un précipité a commencé à se formé après 4 heures. En suite la réaction a été refroidi à température ambiante et le produit a été recueilli par filtration et séché à l'air libre. L'analyse par CCM a montré qu'il y avait un nouveaux produit de $R_f = 0,67$ dans l'éluant (MeOH/ CHCl_3 1/1), et l'aspect du produit était une poudre de couleur marron clair.

Rendement : 60%

Température de fusion : 96°C

Conductivité : 210 μS

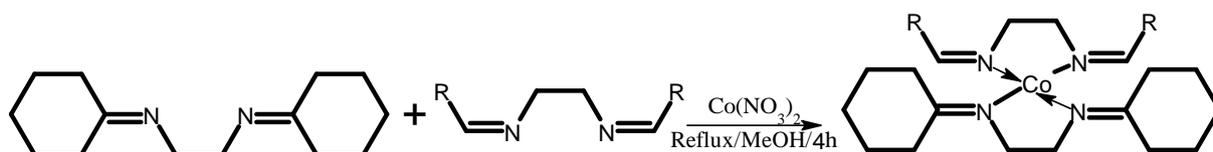


Schéma 14: Synthèse du complexe de cobalt.

IV.3.c.1.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de cobalt :

Le spectre IR du complexe (L-5-Co) reflète l'apparition de la bande (C=N⁺) à 1394.4 cm^{-1} , la bande faible à 711.7 cm^{-1} correspond à la liaison (N-Co), à 1598.9 cm^{-1} Cette bande correspond à l'élongation de la fonction imine (C=N).

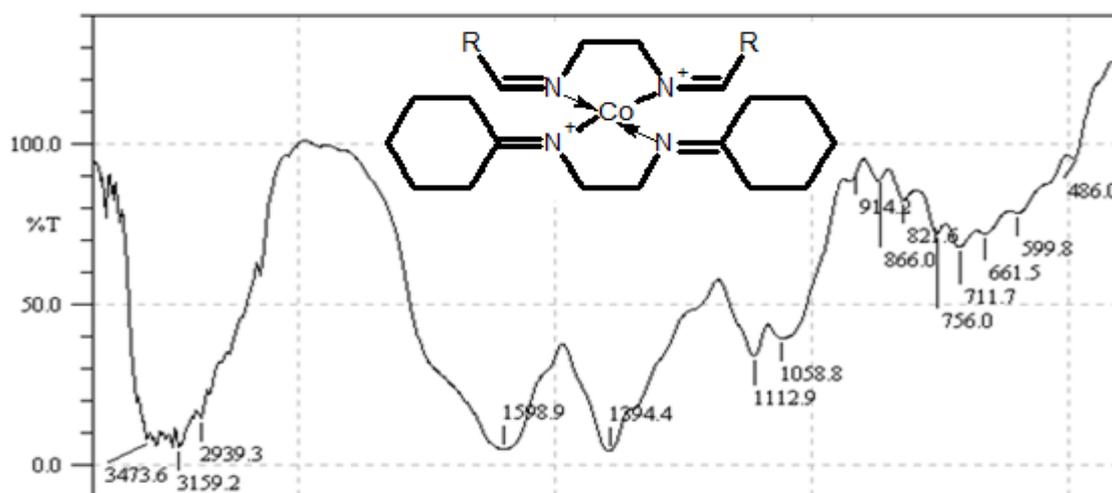


Figure 27: Spectre infrarouge du complexe L-5-Co dans le KBr.

IV.2.c.1.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de cobalt :

Les spectres électroniques du complexe du cobalt (figure 28) présentent une seule bande d'absorption dans la région du UV correspond à des transitions électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ à 212 nm,

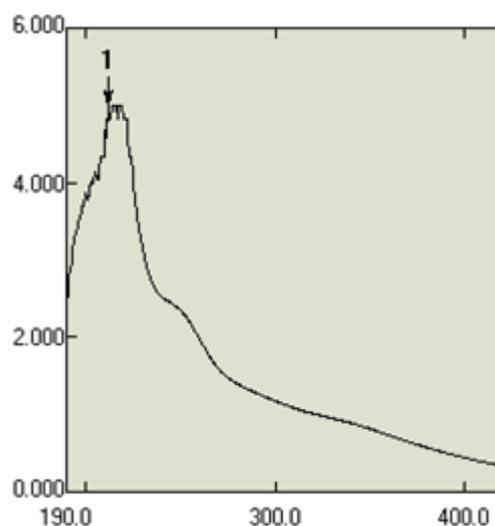


Figure 28: Spectre UV-visible du complexe L-5-Co

IV.2.c.2. Synthèse du Complexe de Cuivre :

Afin de préparer le complexe de cuivre, le ligand mixte L-5 (1, 0,58g, 0,002 mol) est dissous dans une solution de méthanol et de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,5g, 0,001 mol), puis le mélange est chauffé à reflux à une température de 80°C pendant 2 heures. La progression de la réaction a été suivie par CCM ($\text{MeOH}-\text{CHCl}_3$ 1/1) qui donne un $R_f = 0,43$, et le produit obtenu est un solide de couleur vert après évaporation du solvant.

Rendement : 52%

Température de fusion : 128°C

Conductivité : $242\mu\text{S}$

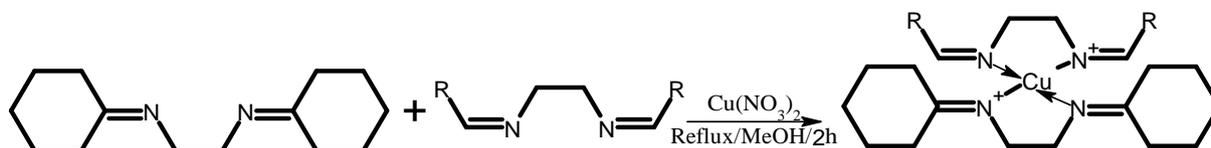


Schéma 15: Synthèse du complexe de cuivre.

IV.2.c.2.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de cuivre :

Analyse par spectroscopie infrarouge de complexes de cuivre. Les résultats montrent que la bande imine quaternaire ($C=N^+$) est située à $1396,4\text{ cm}^{-1}$. L'absorption de la fonction imine ($C=N$) se poursuit vers 1598.9 cm^{-1} , et la bande N-Cu apparaît à 704.0 cm^{-1} .

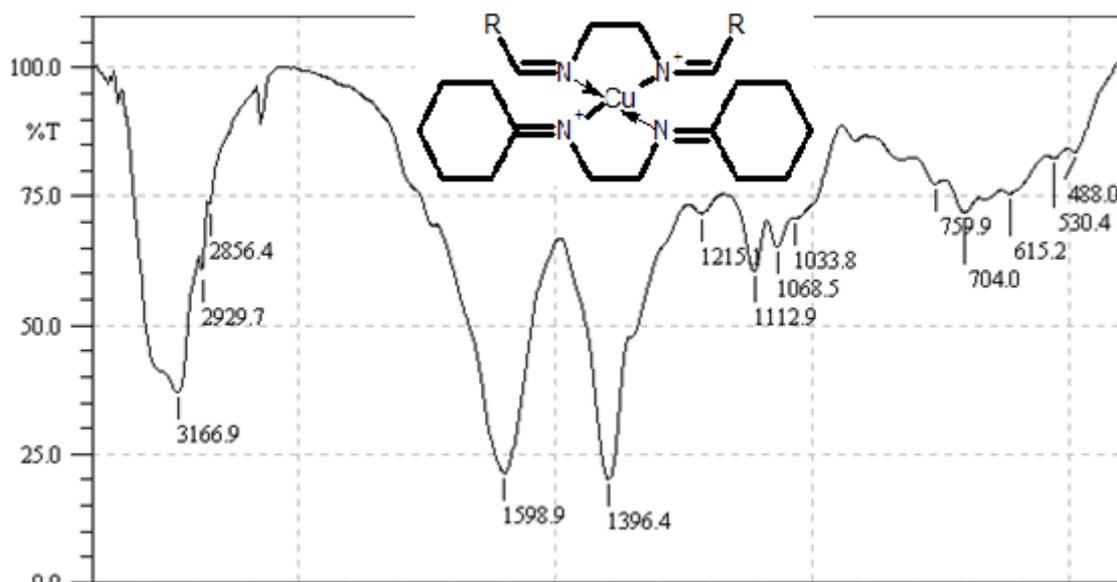


Figure 29: Spectre infrarouge du complexe L-5-Cu dans le KBr.

IV.2.c.2.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de cuivre :

Le spectre électronique UV-visible (figure 30) du complexe de cuivre révèle l'existence d'une seule bande intense dans l'ultraviolet vers 212.50 nm assignée à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement insaturé de la fonction imine.

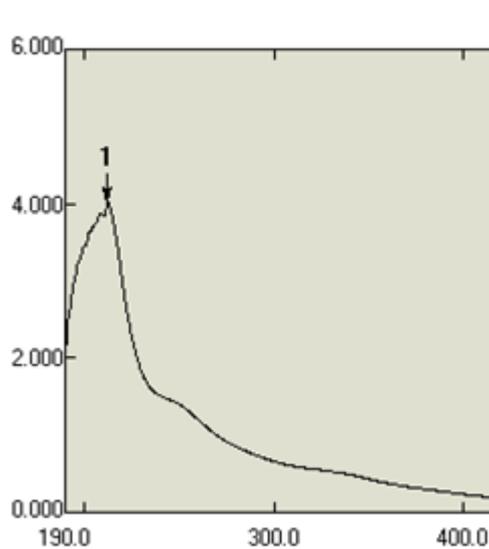


Figure 30: Spectre UV-visible du complexe L-5-Cu

IV.2.c.3. Synthèse du Complexe de Nickel :

Le ligand mixte L-5 (1, 0,58 g, 0,002 mol) a été dissous dans le méthanol est mélangé avec une solution de nitrate de Nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,48 g, 0,001 mol). Après 4 heures sous reflux, un précipité du couleur marron est obtenu après filtration est évaporation du solvant, avec un $R_f = 0,57$ dans l'éluant $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 1/1.

Rendement : 62%

Température de fusion : 104°C

Conductivité : $404\mu\text{S}$

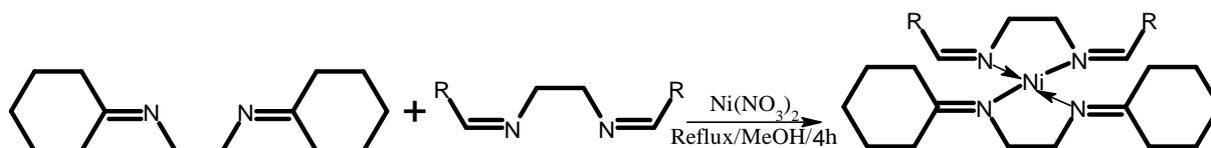


Schéma 16: Synthèse du complexe de nickel.

IV.2.c.3.a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de nickel :

Le spectre IR du complexe de nickel (Figure 31) montre plusieurs bandes. La bande du groupe $(\text{C}=\text{N}^+)$ est observée à 1394.4 cm^{-1} , l'autre est à 1598.8 cm^{-1} c'est l'élongation de bande du groupe $\text{C}=\text{N}$, et la bande faible à 704.0 cm^{-1} provient du groupe $\text{N}-\text{Ni}$.

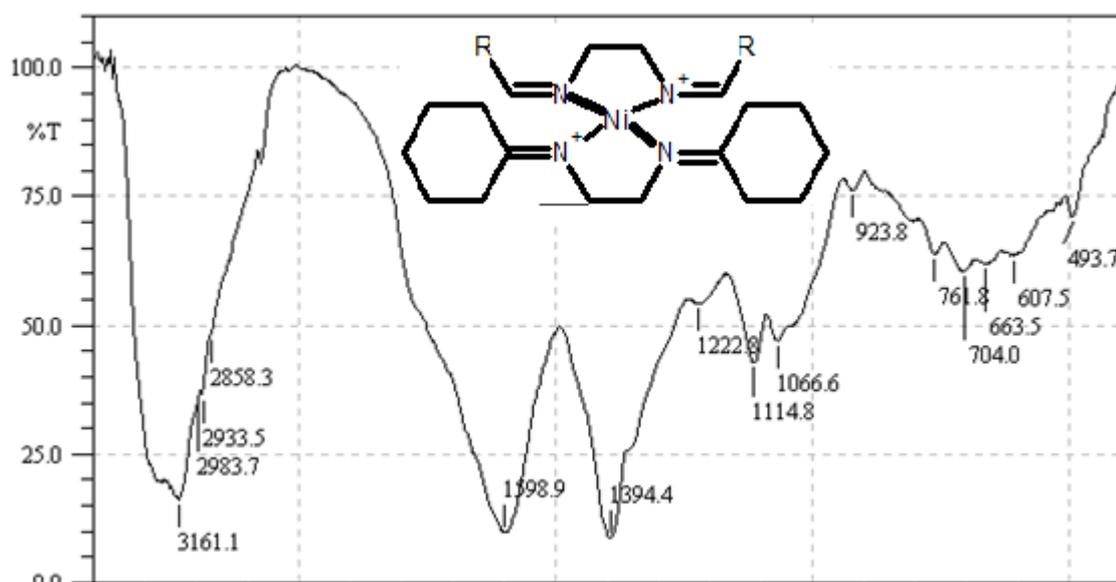


Figure 31: Spectre infrarouge du complexe L-5-Ni dans le KBr.

IV.2.c.3.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de nickel :

Le spectre électronique du complexe du nickel (figure 32) montre un seul bande d'absorption à 212.50 nm de la transition électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ attribuée à la présence du groupement C=N.

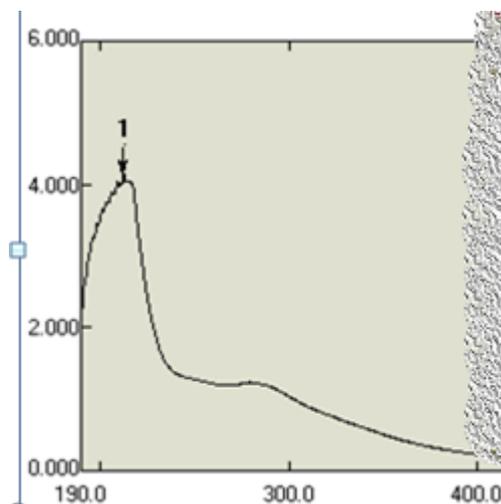


Figure 32: Spectre UV-visible du complexe L-5-Ni

IV.2.c.4. Synthèse du Complexe de Zinc :

La synthèse des complexes de zinc(II) a été réalisée par les mêmes procédures que celles utilisées pour la synthèse des complexes de cobalt et de cuivre et des complexes de nickel et par un mélange du ligand mixte L-5 (1, 0,58g, 0,002mol) et le nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$ (0,5 g, 0,001 mol) dans le méthanol, le mélange est légèrement chauffée au reflux pendant 3 heures pour obtenir un précipité de couleur marron, en suite le produit est filtré et séché pour donner le complexe. L'analyse par CCM dévoile que le R_f du produit = 0,69 dans l'éluant $CHCl_3/MeOH$ 1/1.

Rendement : 60%

Température de fusion : 68°C

Conductivité : 265 μ S

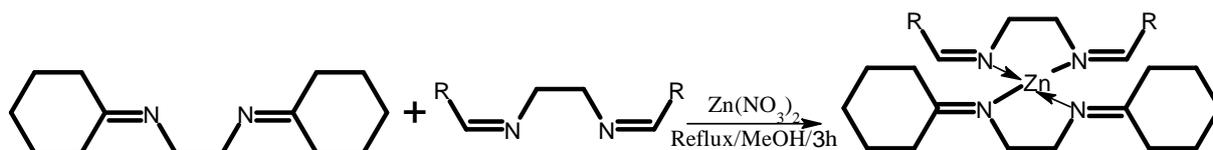


Schéma 17: Synthèse du complexe de zinc.

IV.2.c.4. a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de zinc :

Dans le spectre infrarouge (figure 33) qui caractérise le complexe du zinc L-5-Zn, il est constitué de plusieurs bandes. La bande forte à 1598.9 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=N du groupe imine, 1400.2 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison (C=N⁺) du groupe imine quaternaire, et la bande faible à 669.3 cm^{-1} provient du groupe d'extension articulaire N-Zn.

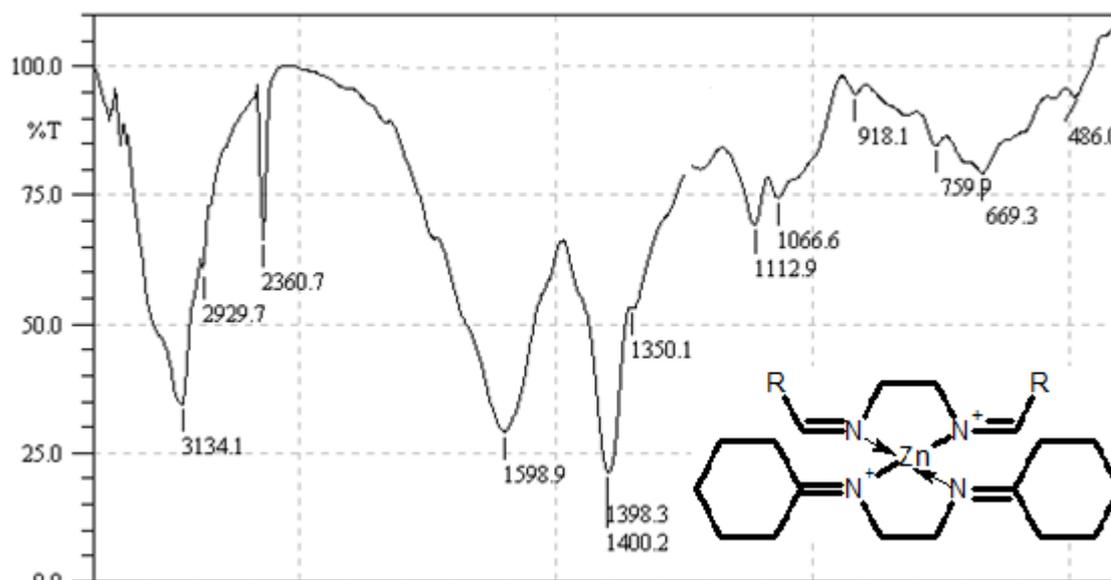


Figure 33: Spectre infrarouge du complexe L-5-Zn dans le KBr.

IV.2.c.4.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de zinc :

Le spectre électronique UV-visible du complexe de zinc présente une longueur d'onde à λ_{max} 203 nm correspond à des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

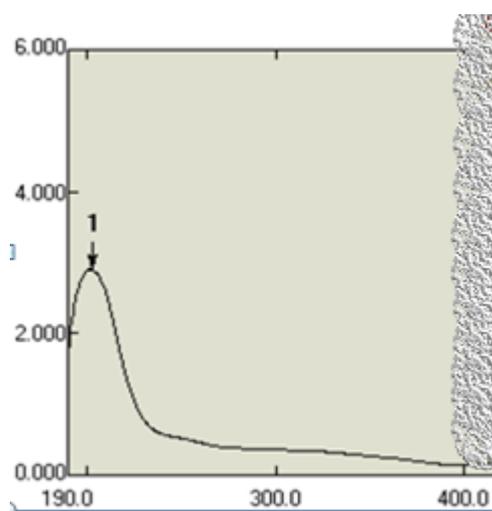


Figure 34: Spectre UV-visible du complexe L-5-Zn

IV.2.c.5. Synthèse du Complexe de Plomb :

La synthèse du complexe du plomb(II) est synthétisée à partir du ligand mixte L-5 (1, 0,58g, 0,002mol) avec une solution de nitrate de plomb (NO₃)₂ (0,8g, 0,001mol), sans chauffage ni reflux, il se forme précipite de couleur marron. Après filtration et évaporation du solvant . Le Rf = 0,69 dans l'éluant CHCl₃/MeOH 1/1.

Rendement : 66%

Température de fusion : 238°C

Conductivité : 138 μS

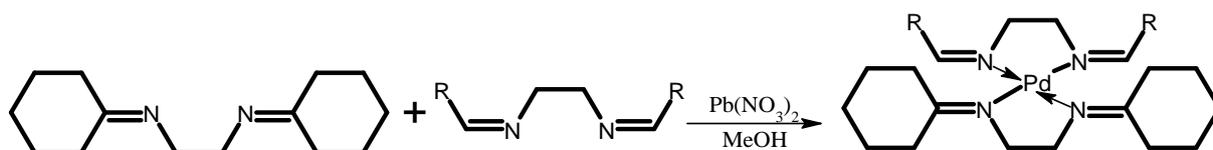


Schéma 18: Synthèse du complexe de plomb.

IV.2.c.5. a. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge du complexe de plomb :

Dans le spectre infrarouge (figure 35) qui caractérise le complexe du plomb L-5-Pb, il est constitué de plusieurs bandes. La bande forte de 1585,4 cm⁻¹ correspond à l'élongation de la liaison imine groupe C=N, la bande médiane de 1396,4 cm⁻¹ correspond au quart d'élongation de la liaison imine (C = N⁺), et la faible 633.5 cm⁻¹ La bande de la liaison N-Pb.

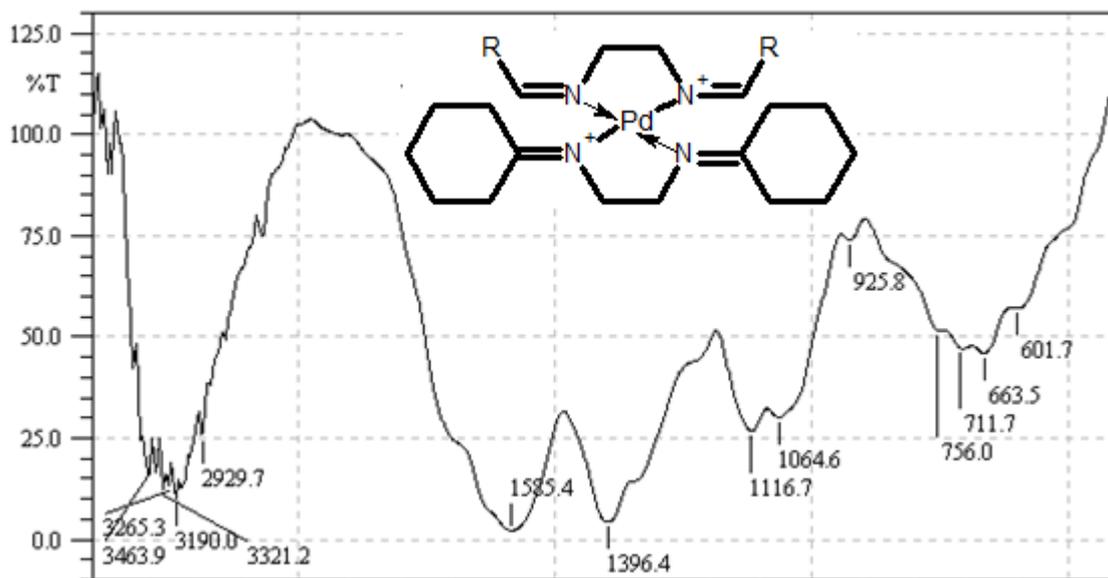


Figure 35: Spectre infrarouge du complexe L-5-Pb dans le KBr.

IV.2.c.5.b. Caractérisation par UV-Visible du complexe de plomb :

Le spectre électronique du ligand présente une seule bande intense dans le domaine de l'ultraviolet, attribué aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ a 221.50 nm.

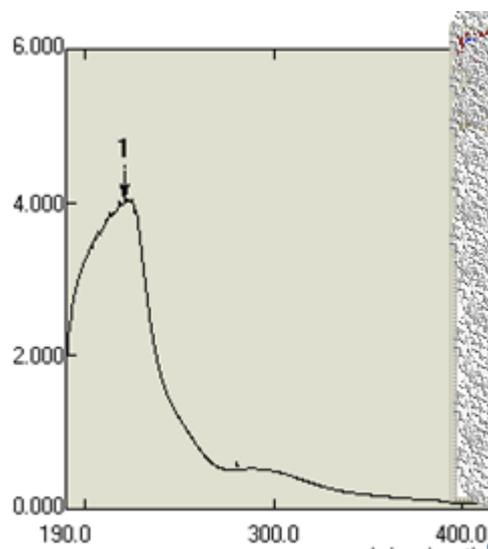


Figure 36: Spectre UV-visible du complexe L-5-Pb.

Chapitre V :
Etude du pouvoir
antioxydant

V.1. Introduction :

Aujourd'hui, les antioxydants deviennent la clé de la longévité dans la lutte contre les maladies modernes. Ce sont des éléments protecteurs qui agissent comme des capteurs de radicaux libres. Ceux-ci sont produits par l'organisme chaque jour, ce sont des composés très actifs contenant des électrons uniques, qui sont nécessaires à des mécanismes importants, mais lorsqu'ils deviennent excessifs, ils deviennent nocifs et provoquent certains niveaux de structure des organes en provoquant un stress oxydatif. Aidant à produire diverses maladies, telles que les maladies cardiovasculaire, le cancer, ... etc

Le système de défense peut empêcher la formation de radicaux libres ou limiter les dommages oxydatifs qui en résultent. [1].

V.2 . Les radicaux libres :

Les radicaux libres touchent de nombreux domaines : la chimie, et la chimie sous rayonnement ionisant, la chimie des éléments radioactifs, comme la chimie organique et inorganique... De manière générale, les réactions d'oxydoréductions font également intervenir des intermédiaires radicaux libres. Le milieu vivant participe à ces réactions par la reproduction des espèces, la mutagenèse et la défense contre les maladies, car ils peuvent interférer avec le vieillissement et certaines pathologies [2].

V.2 .a .Définition :

Un radical libre est une substance chimique qui possède un électron célibataire (ou électron non apparié) sur la couche externe. Il est généralement instable car plus réactif (fort pouvoir oxydant) que la molécule ou l'atome dont il est issu. La durée de vie est très courte (de l'ordre de la microseconde à la nanoseconde).

La plupart des radicaux libres sont dérivés de l'oxygène, mais certains peuvent être dérivés du soufre ($RS\cdot$, à base de soufre) ou de l'azote ($\cdot NO$). [3]

Le principal moyen de générer des radicaux libres est de diviser la liaison covalente en deux entités. Chaque entité a un électron, et les autres entités enlèvent ou ajoutent un électron [4].

V.2.b. Les principaux radicaux libres :

Espèces réactives de l'oxygène : OH, H₂O₂, ROO•, RO•, HOCl.

Espèces réactives de l'azote : ONNO•, NO•, ROONO.

V.3. Le stress oxydant :

Ces dernières années, la communauté des sciences biologique et médicales a été envahie par un nouveau concept de << stress oxydatif >>.

Le stress oxydatif est défini comme un déséquilibre entre le système de défense antioxydant et la production de substances actives contenant de l'oxygène, ce qui favorise cette dernière.

Ce déséquilibre peut avoir de nombreuses raisons, telles que la surproduction endogène de pro-oxydants inflammatoires, une nutrition insuffisante en antioxydants, voire une exposition environnementale à des facteurs pro-oxydants (tabac, alcool, drogues, amiante et métaux toxiques, etc ...) [5]. Ce déséquilibre entre le système de défense et la production de radicaux libres entraîne des dommages biochimiques aux cellules du corps. Ces différentes modifications biochimiques peuvent être utilisées pour évaluer le stress oxydatif. [6]

V.4. Les antioxydants :

Le terme antioxydant désigne toute substance qui existe à faible concentration par rapport au substrat oxydable, retarde ou inhibe significativement son oxydation .

Aujourd'hui, les antioxydants semblent être la clé de la longévité et nos alliés dans la lutte contre les maladies modernes. Ce sont des éléments protecteurs qui agissent comme des capteurs de radicaux libres (ils réagissent avec les radicaux libres pour mettre fin la réaction en chaîne avant que des molécules importantes ne soient endommagées).

Ces antioxydants sont des régulateurs des niveaux de pro-oxydants dans le corps. Ils sont bénéfiques pour la santé humaine en neutralisant les dommages cellulaires causés par les radicaux libres.

Il peut être divisé en deux catégories : les antioxydants enzymatiques et les antioxydants non enzymatiques (composés : vitamines, oligo-éléments, micronutriments). [7]

V.4.a. L'utilisation des antioxydants :

- Dans l'industrie chimique : pour éviter le durcissement du caoutchouc ou l'oxydation des métaux en métallurgie.
- Dans l'industrie alimentaire : pour éviter la rancissement des corps gras.
- Dans l'industrie de l'imprimerie et de la teinture : empêche les colorants au soufre ou les colorants de cuve de s'oxyder pendant le processus de teinture. [8]

V.4.b. Classification des antioxydants :

Les anti oxygènes sont classés dans trois catégories différentes :

1. Les anti-oxygènes de synthèse
2. Les substances synergiques.
3. Les anti-oxygènes d'origine végétale. [9]

V.4.c. Anti-oxygènes de synthèse :

Les antioxydants de synthèse sont introduits dans les formules contenant des corps gras insaturés, parfois aussi dans la phase aqueuse contenant des extraits végétaux riches en oxydases. Leur concentration d'utilisation est généralement dix fois inférieure à celle des conservateurs, entre 0,02 et 0,05%. Ce sont :

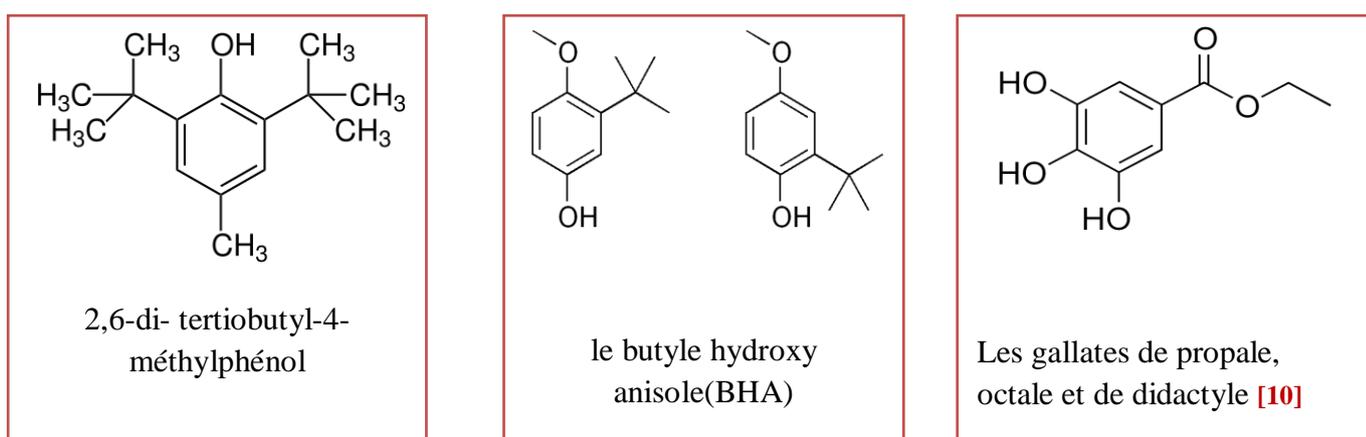


Figure 1 : Les antioxydants de synthèses BHT, BHA et GBOD.

V.4.d. Anti-oxygénés d'origine végétale :

Les plantes sont une source très importante d'antioxydants. Les antioxydants naturels les plus reconnus pour leur efficacité dans l'industrie alimentaire et la santé humaine sont : les tocophérols, les caroténoïdes et les poly phénols.

V.5. Pouvoir Antioxydant :

Plusieurs méthodes d'évaluation du pouvoir antioxydant se sont développées ces dernières années. Nous avons choisi pour évaluer l'activité de nos complexes, le test au DPPH.

V.5.a. Le DPPH :

Plusieurs méthodes d'évaluation du pouvoir antioxydant se sont développées ces dernières années. Nous avons choisi pour évaluer l'activité de nos complexes, le test au DPPH.

Le **DPPH** (2,2- Diphényl-1-picrylhydrazyl), de formule chimique ($C_{18}H_{12}N_5O_6$) et de masse molaire $M=394,32$ g/mol est un radical libre de couleur violacée. En présence de composé anti radicalaire, le radical DPPH peut être réduit par l'addition d'un hydrogène fourni par un composé antioxydant ce qui peut être accompagné par un changement de couleur (virant une coloration jaune-verte) [10].

Le DPPH absorbe intensément dans le domaine du Visible à 517nm.

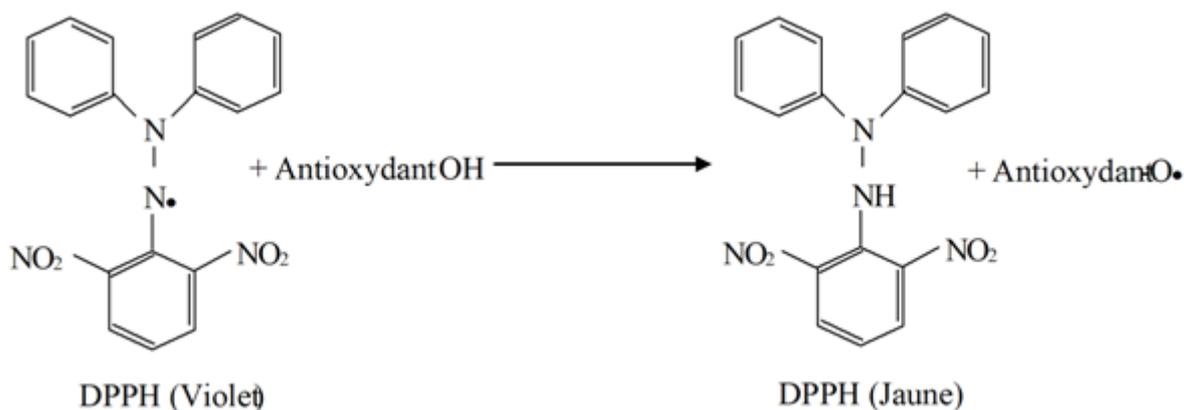


Schéma 1 : Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH

Mode opératoire :

On prépare une solution de DPPH à une concentration de $0,4 \cdot 10^{-3}$ M dans 100ml le méthanol,

$M_{DPPH} = 394,32$ g/ mol, $C_{DPPH} = 0,4 \cdot 10^{-3}$ M, $Volume_{DPPH} = 100 \cdot 10^{-3}$ l

On a : $n = C \cdot V$ $n_{DPPH} = 4 \cdot 10^{-5}$ mol

On a aussi : $m = n \times M$ $m_{DPPH} = 0,00157$ g

Nous avons dissout cette masse de DPPH dans 100 ml de Méthanol pour obtenir notre solution.

Pour chaque antioxydant (L-1, L-4 , L-5) et leurs complexes Cu(II) L, Co(II) L, Ni(II) L, Zn(II) L ,et Pb(II) L), différentes concentrations ont été testés du (1/2/3/4/5) exprimés en (mg/ml) sont préparées dans le puis chaque (0,1 ml) de la solution a été ajouté à 3,9 ml d'une solution de méthanol DPPH, la diminution de l'absorbance a été déterminé à 517 nm à 0 min.

Le contrôle positif est représenté par une solution d'un antioxydant standard, dont l'absorbance a été mesuré dans les mêmes conditions que les échantillons et pour chaque concentration le test est répété 3 fois.

On a couvrez nos mélanges avec du papier aluminium pendant 30 min, ensuite on a mesuré l'absorbance de chaque mélange à 517 nm

On trace le graphe d'inhibition (**I%**) en fonction de la concentration ; de quel on pet retire le **IC₅₀**

❖ le pourcentage de l'activité anti-oxydante est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Activité anti-oxydante (\%)} = [(\text{Ac}-\text{At})/\text{Ac}]*100$$

Ac : Absorbance du contrôle.

At : Absorbance du test à chaque concentration.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants et représentés sous forme d'histogrammes :

V.5.b. Test du pouvoir de piégeage du radical libre DPPH :

Dans le test de DPPH, les antioxydants réduisent le radical DPPH en un composé de couleur jaune. La mesure de la réaction dépend de la capacité des antioxydants à donner leur hydrogène. Les résultats obtenus par ce test sont donnés :

V.5.b. 1. Pour le Ligand L-1 :

Tableau 1 : Le pourcentage d'activité antioxydant de ligand L-1

a concentration	C=0.5/1mol/ml	C=1/1mol/ml	C = 2/1mol/ml	C = 6/1mol/ml
Inhibition (I%)	40	43	60	80

• L'absorbance du contrôle est : Ac = 1.48

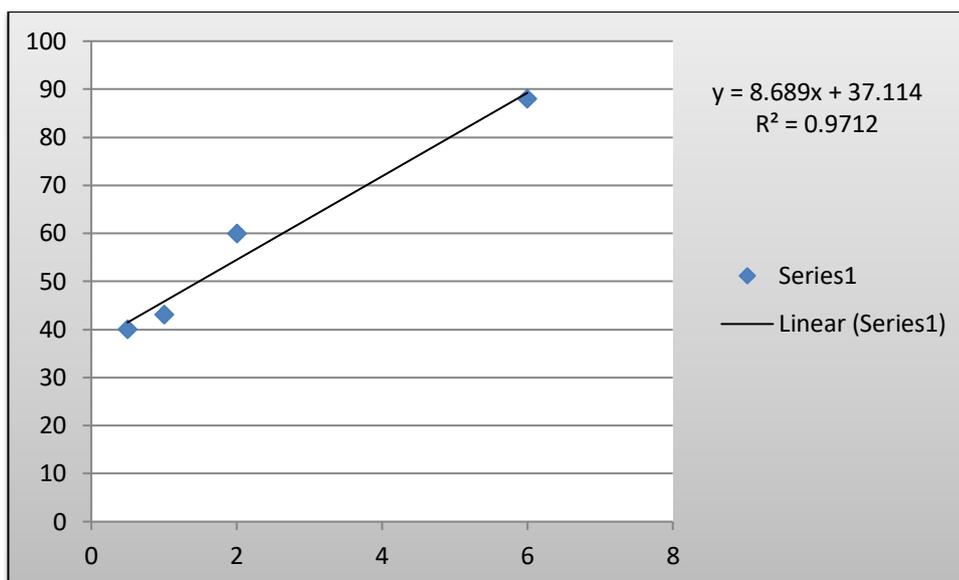


Figure 2 : Pourcentage d'inhibition du ligand L-1

V.5.b. 2. Pour le Ligand L-2 :

Tableau 2 : Le pourcentage d'activité antioxydant de ligand L-2

la concentration	C=1/1mol/ml	C = 2/1mol/ml
Inhibition (I%)	45.65	57.92

- L'absorbance du contrôle est : $A_c = 39.4$

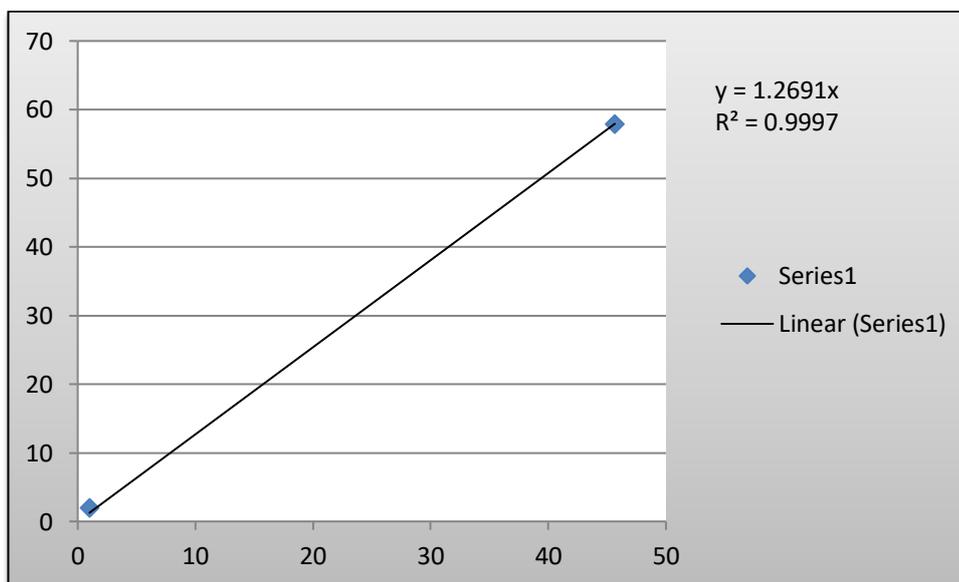


Figure 3 : Pourcentage d'inhibition du ligand L-2

V.5.b. 3. Pour le Ligand L-3:

Tableau 3 : Le pourcentage d'activité antioxydant de ligand L-3

la concentration	C=3/1mol/ml	C = 4/1mol/ml	C = 5/1mol/ml
Inhibition (I%)	17.97	45.54	75.49

• L'absorbance du contrôle est : $A_c = 4.14$

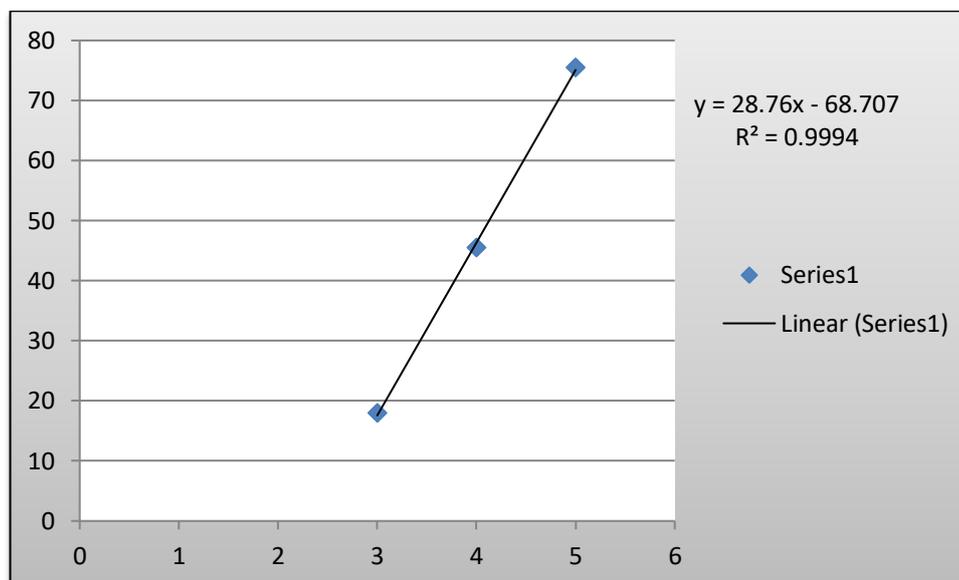


Figure 4 : Pourcentage d'inhibition du ligand L-3

V.5.b. 4. Pour le complexe L-1-Co :

Tableau 4 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-1-Co

la concentration	C=2.5/1mol/ml	C = 5/1mol/ml	C = 10/1mol/ml
Inhibition (I%)	14	25	56

• L'absorbance du contrôle est : $A_c = 9.06$

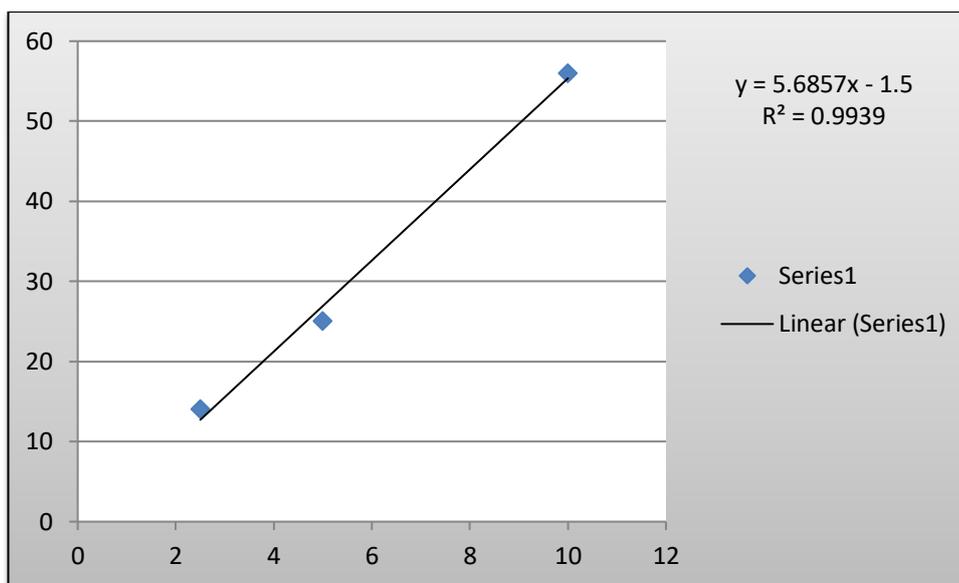


Figure 5 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-1-Co

V.5.b. 5. Pour le complexe L-1-Cu :

Tableau 5 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-1-Cu

la concentration	C=1/1 mol/ml	C = 2/1 mol/ml	C = 3/1 mol/ml	C = 4/1 mol/ml	C = 5/1 mol/ml
Inhibition (I%)	32	33	44.24	49.1	57.1

• L'absorbance du contrôle est : $A_c = 4.04$

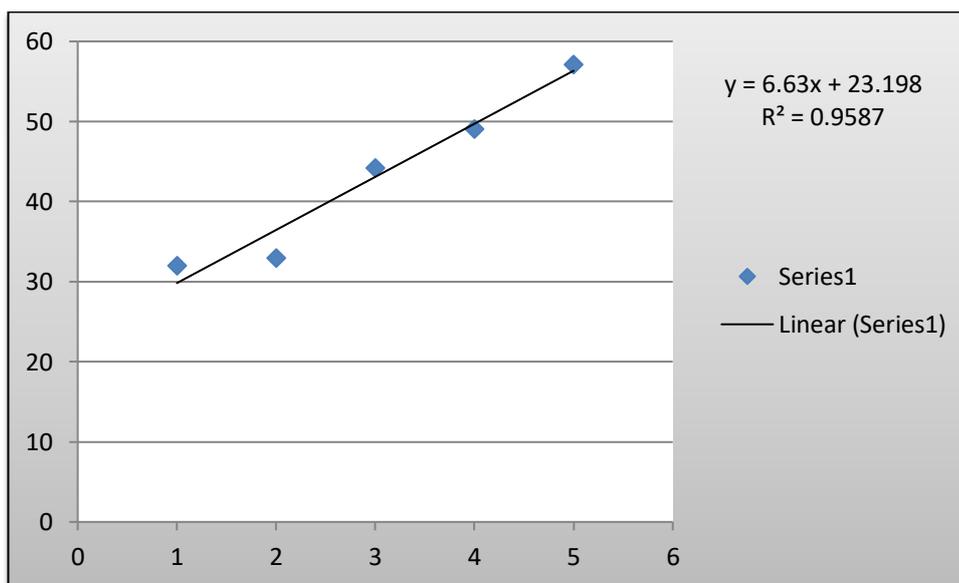


Figure 6 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-1-Cu

V.5.b. 6. Pour le complexe L-1-Ni :

Tableau 6 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-1-Ni

la concentration	C=1/1mol/ml	C = 2/1mol/ml	C = 6/1mol/ml	C = 10/1mol/ml
Inhibition (I%)	41	58	75	92

• L'absorbance du contrôle est : $A_c = 1.57$

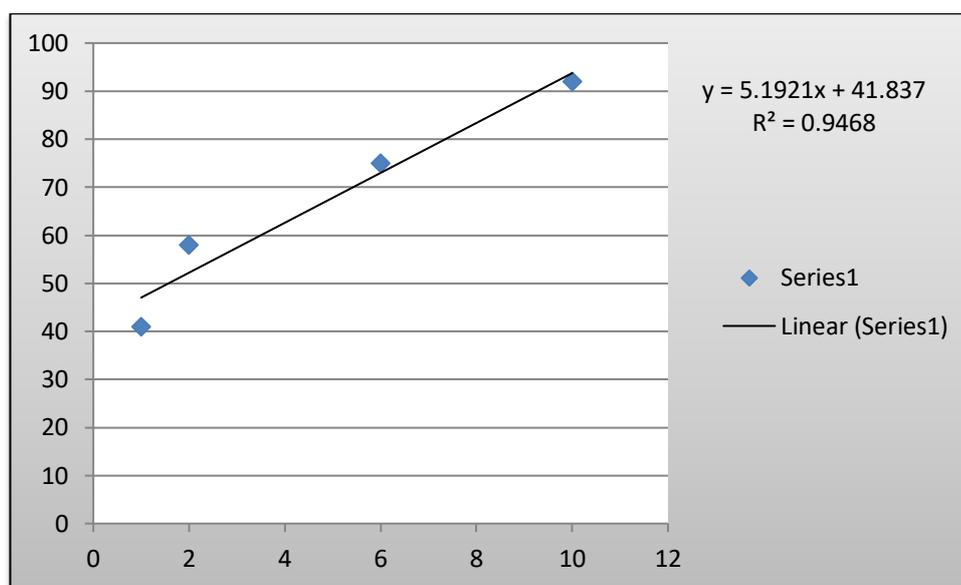


Figure 7 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-1-Ni

V.5.b. 7. Pour le complexe L-1-Zn :

Tableau 7 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-1-Zn

la concentration	C=2/1mol/ml	C = 3/1mol/ml	C = 4/1mol/ml	C = 5/1mol/ml	C = 10/1mol/ml
Inhibition (I%)	51.21	56.47	60.03	67.16	93.62

• L'absorbance du contrôle est : $A_c = 1.86$

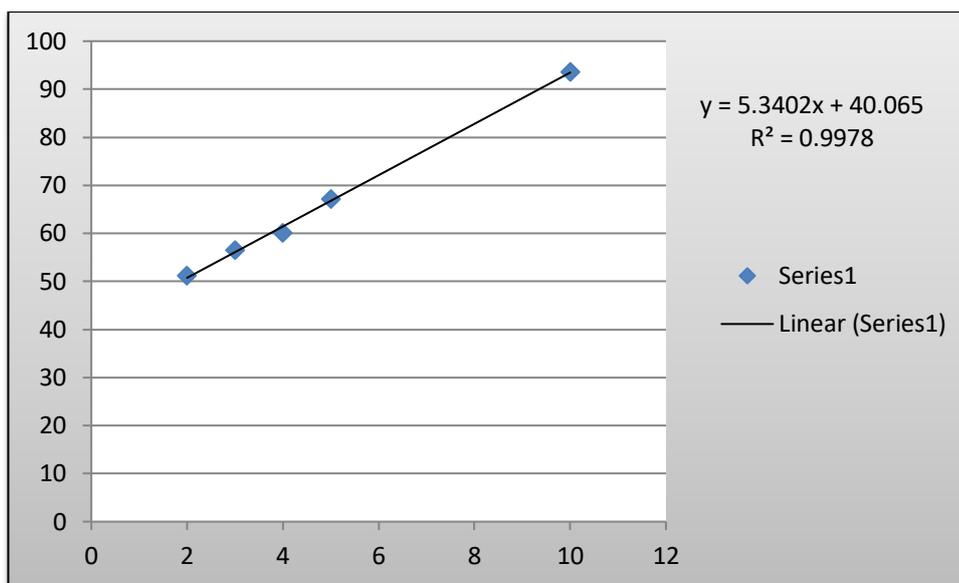


Figure 8 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-1-Zn

V.5.b. 8. Pour le complexe L-1-Pb:

Tableau 8: Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-1-Pb

a concentration	C=10/1mol/ml	C = 15/1mol/ml	C = 20/1mol/ml
Inhibition (I%)	17.4	21.4	33

• L'absorbance du contrôle est : $A_c = 31.71$

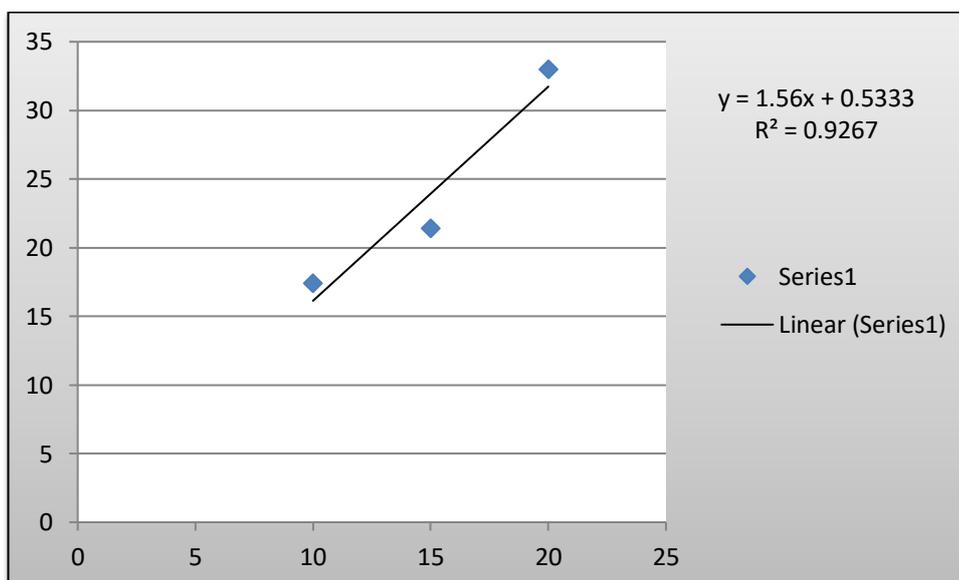


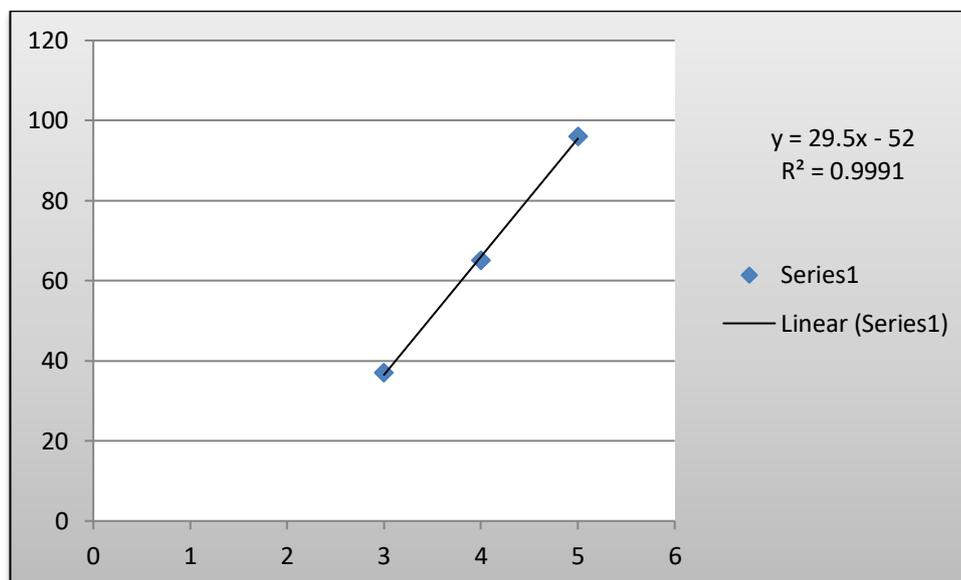
Figure 9 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-1-PB

V.5.b. 9. Pour le complexe L-4-Co :

Tableau 9 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-4-Co

la concentration	C=3/1mol/ml	C = 4/1mol/ml	C = 5/1mol/ml
Inhibition (I%)	37	65	96

- L'absorbance du contrôle est : $A_c = 3.46$

**Figure 10 :** Pourcentage d'inhibition du complexe L-4-Co

V.5.b. 10. Pour le complexe L-4-Cu :

Tableau 10 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-4-Cu

la concentration	C=2.5/1mol/ml	C = 5/1mol/ml
Inhibition (I%)	4	42.4

- L'absorbance du contrôle est : $A_c = 5.49$

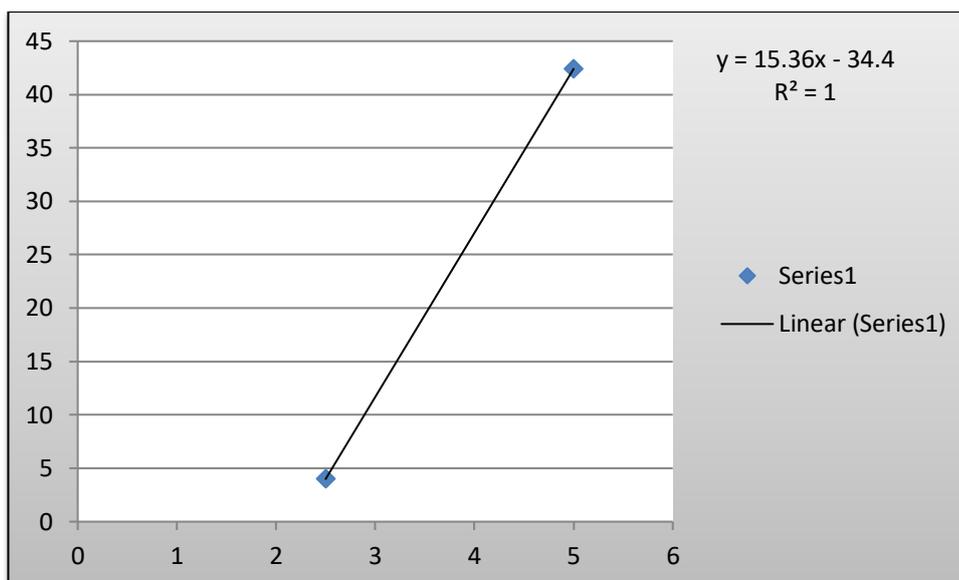


Figure 11 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-4-Cu

V.5.b. 11. Pour le complexe L-4-Ni :

Tableau 11 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-4-Ni

la concentration	C=1/1mol/ml	C = 2/1mol/ml	C = 3/1mol/ml	C = 4/1mol/ml	C = 5/1mol/ml
Inhibition (I%)	17.62	23	33	51.4	51.99

- L'absorbance du contrôle est : $A_c = 4.5$

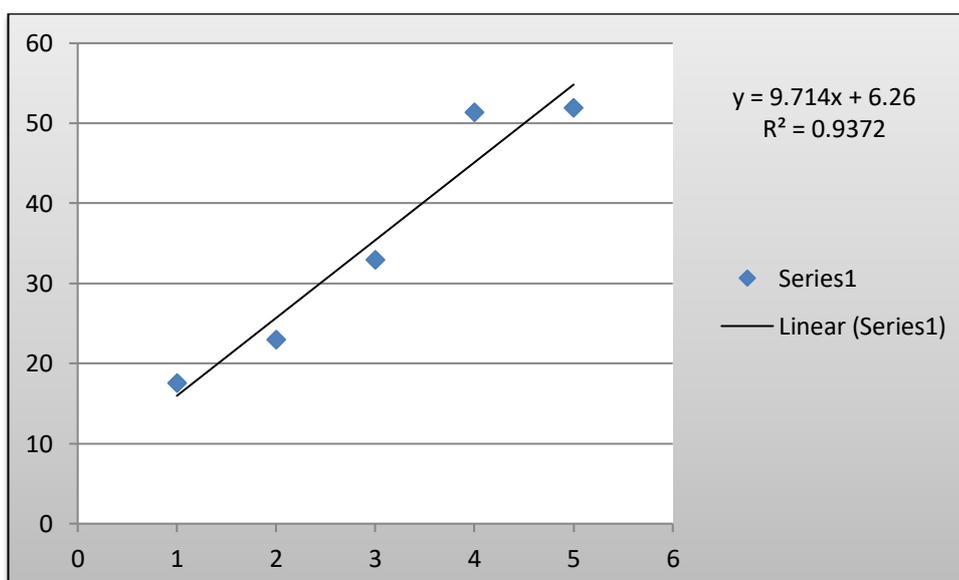


Figure 12 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-4-Ni

V.5.b. 12. Pour le complexe L-4-Zn :

Tableau 12 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-4-Zn

la concentration	C=1/1mol/ml	C = 2/1mol/ml	C = 3/1mol/ml	C = 4/1mol/ml	C = 5/1mol/ml
Inhibition (I%)	39	47	55	58.9	61.43

• L'absorbance du contrôle est : $A_c = 2.6$

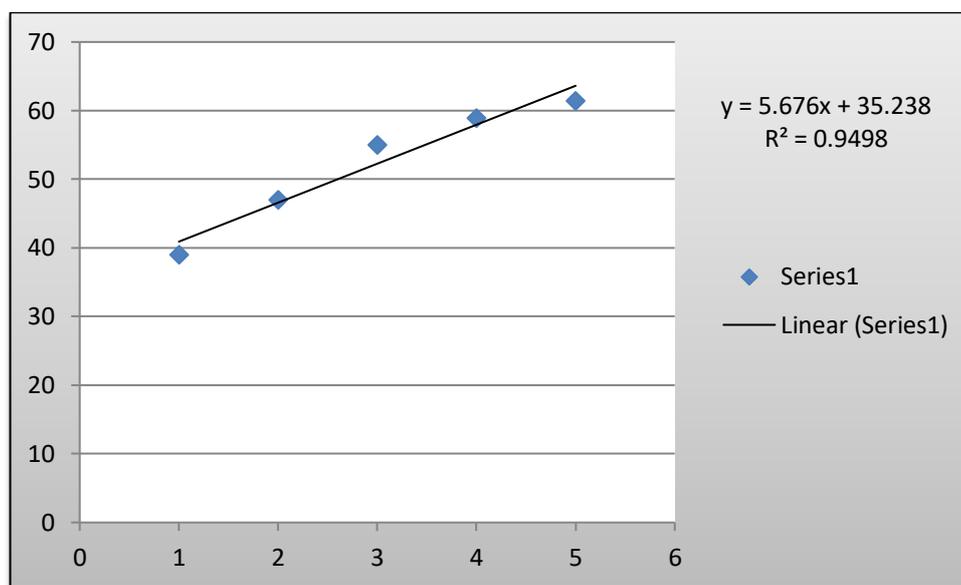


Figure 13 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-4-Zn

V.5.b. 13. Pour le complexe L-4-Pb:

Tableau 13 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-4-Pb

la concentration	C=2.5/1mol/ml	C = 5/1mol/ml
Inhibition (I%)	7.43	12.3

• L'absorbance du contrôle est : $A_c = 32.91$

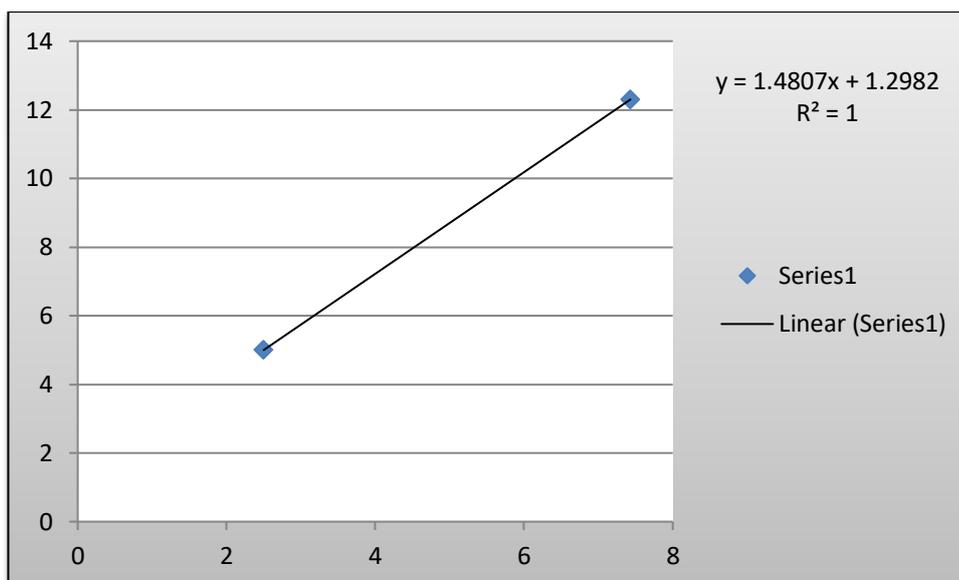


Figure 14 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-4-Pb

V.5.b. 14. Pour le complexe L-5-Co :

Tableau 14 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-5-Co

la concentration	C=1/1ml	C = 2/1ml	C = 3/1ml	C = 4/1ml
Inhibition (I%)	21	26	45	51

• L'absorbance du contrôle est : $A_c = 3.81$

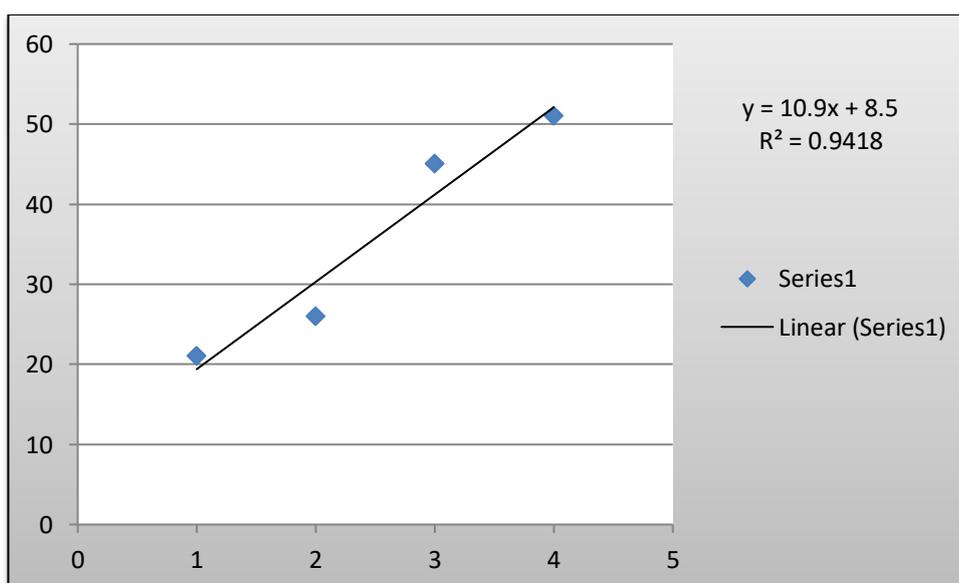


Figure 15 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-5-Co

V.5.b. 15. Pour le complexe L-5-Cu :

Tableau 15 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-5-Cu

la concentration	C=1/1mol/ml	C = 2/1mol/ml	C = 3/1mol/ml
Inhibition (I%)	51	84	99

• L'absorbance du contrôle est : $A_c = 0.83$

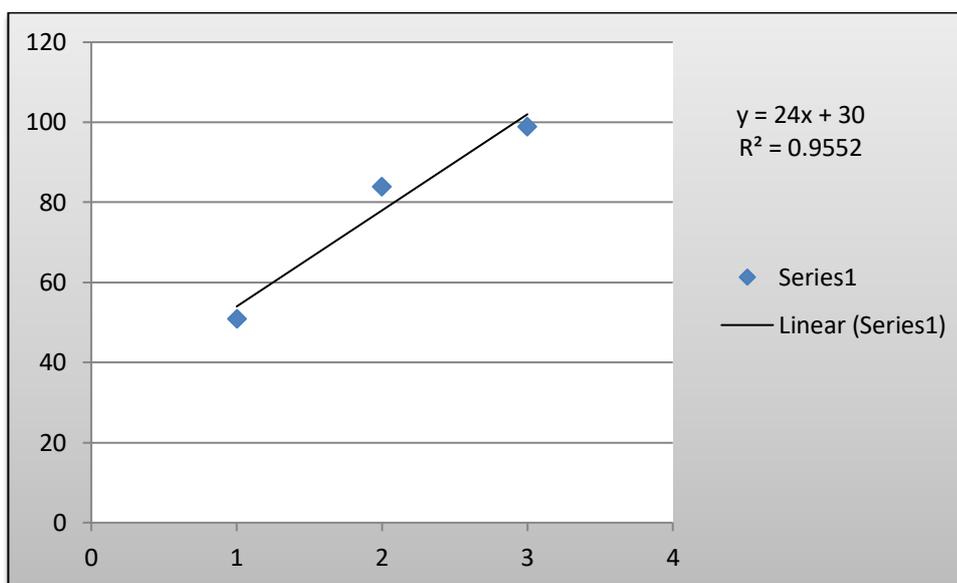


Figure 16 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-5-Cu

V.5.b. 16. Pour le complexe L-5-Ni :

Tableau 16 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-5-Ni

la concentration	C=1/1mol/ml	C = 2/1mol/ml	C = 3/1mol/ml	C = 4/1mol/ml	C = 5/1mol/ml
Inhibition (I%)	24	30	34	41	55

• L'absorbance du contrôle est : $A_c = 4.81$

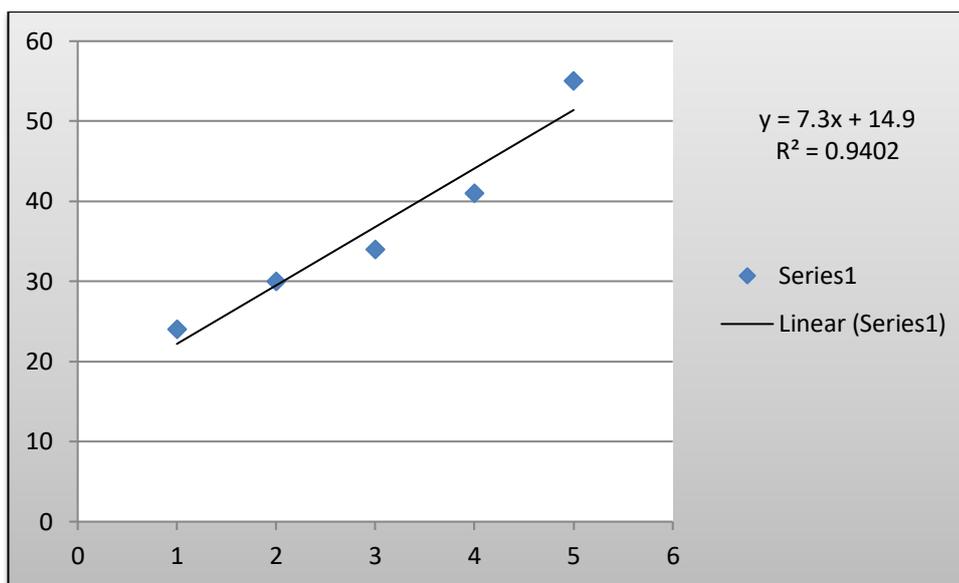


Figure 17 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-5-Ni

V.5.b. 17. Pour le complexe L-5-Zn :

Tableau 17: Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-5-Zn

la concentration	C=1/1mol/ml	C = 2/1mol/ml	C = 3/1mol/ml	C = 4/1mol/ml	C = 5/1mol/ml
Inhibition (I%)	24	47	55	58.9	61.43

• L'absorbance du contrôle est : $A_c = 2.6$

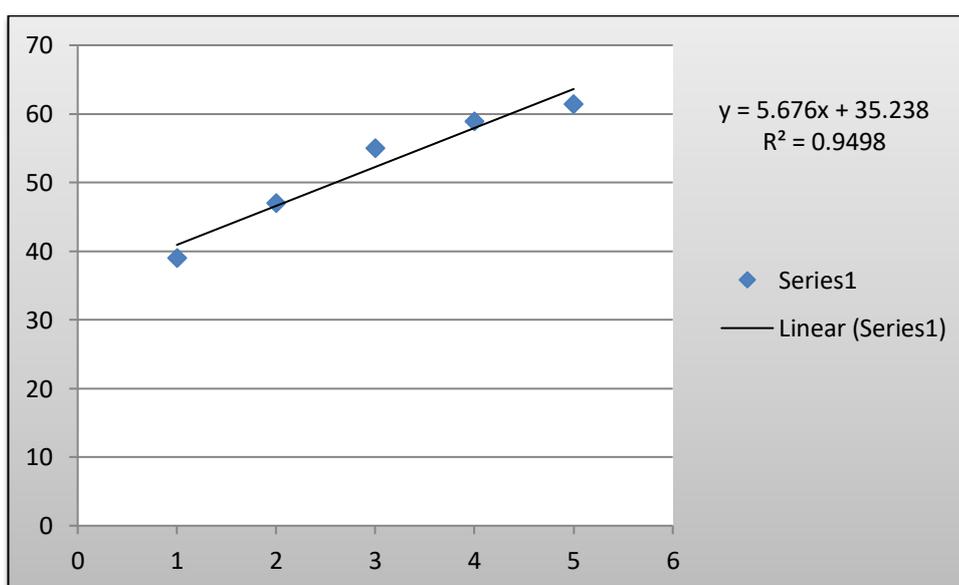


Figure 18 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-5-Zn

V.5.b. 18. Pour le complexe L-5-Pb:

Tableau 18 : Le pourcentage d'activité antioxydant de complexe L-5-Pb

	C=10/1mol/ml	C = 20/1mol/ml
Inhibition (I%)	23.36	34.5

- L'absorbance du contrôle est : $A_c = 37.65$

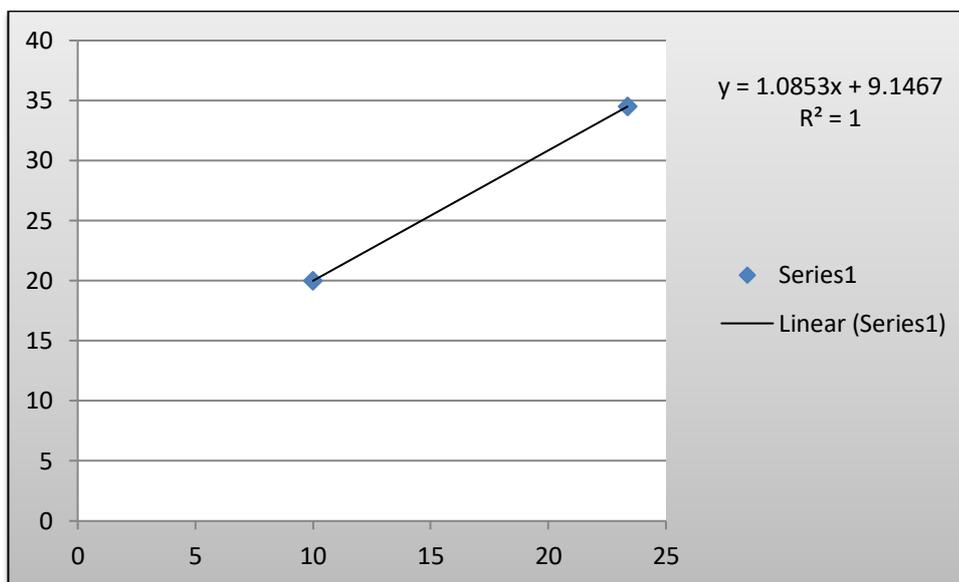


Figure 19 : Pourcentage d'inhibition du complexe L-5-PB

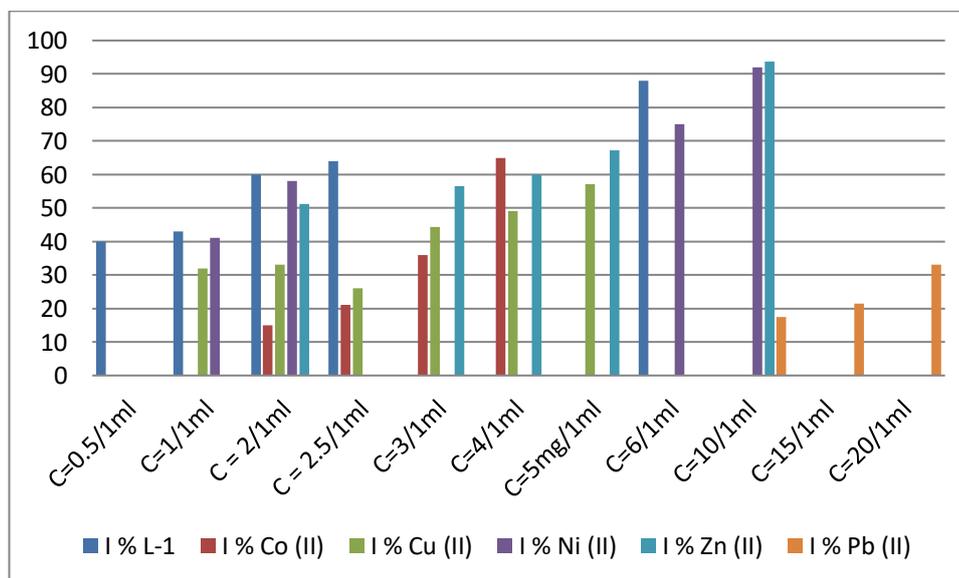


Figure 20: Histogramme du pourcentage d'inhibition du ligand L-1 et des complexes Co (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) et Pb (II)

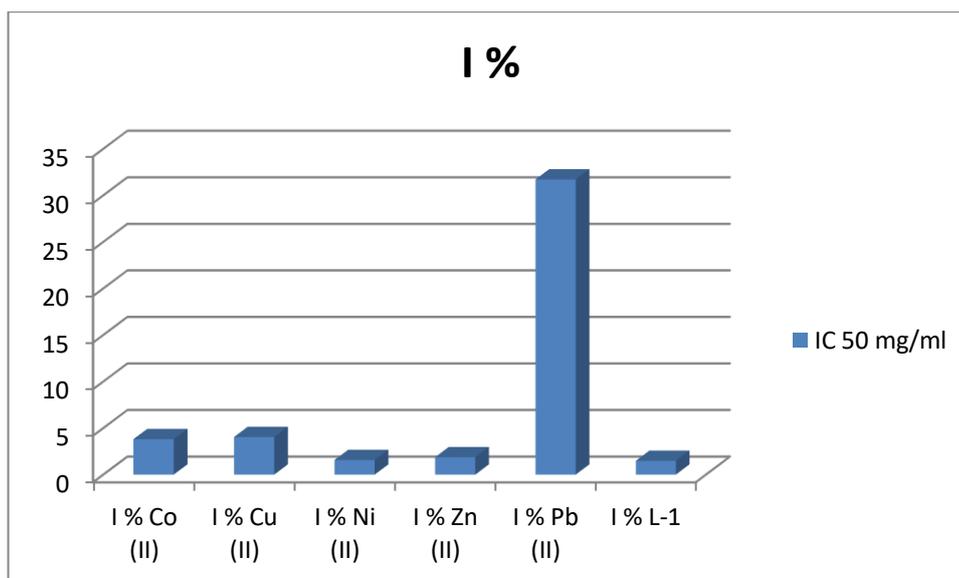


Figure 21: Histogramme des valeurs des concentrations inhibitrices 50 des différents antioxydants en mg/ml

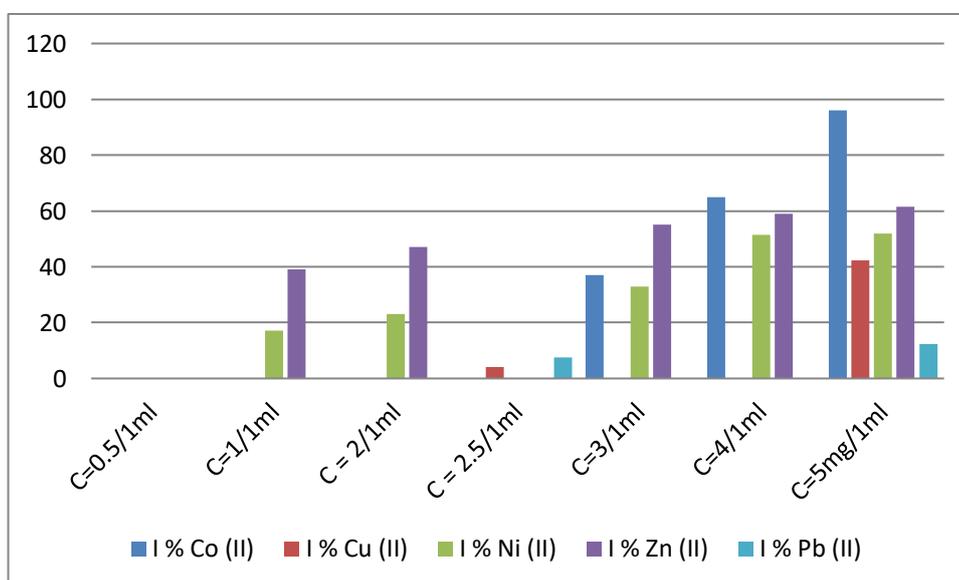


Figure 22: Histogramme du pourcentage d'inhibition du ligand L-4 et du complexes Co (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) et Pb (II).

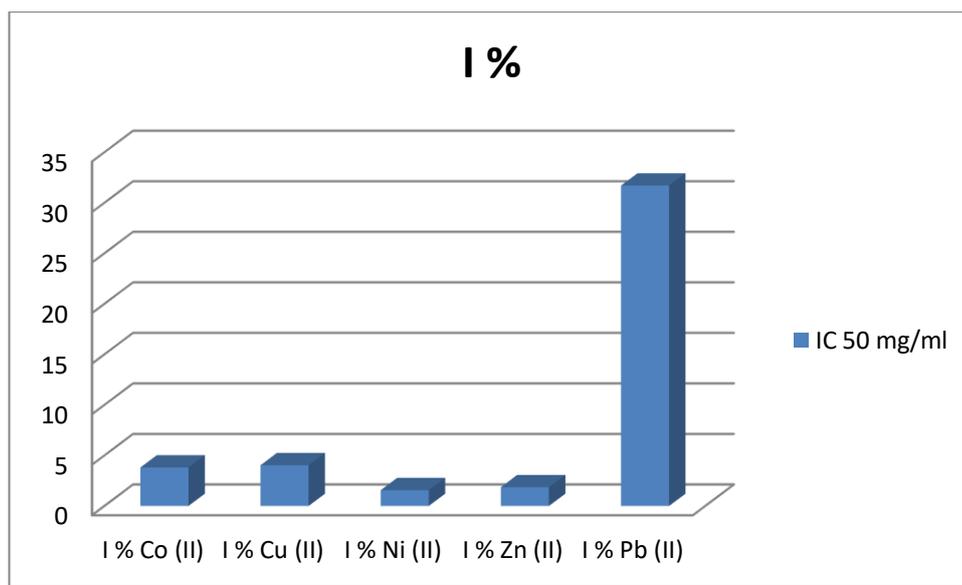


Figure 23: Histogramme des valeurs des concentrations inhibitrices 50 des différents antioxydants en mg/ml

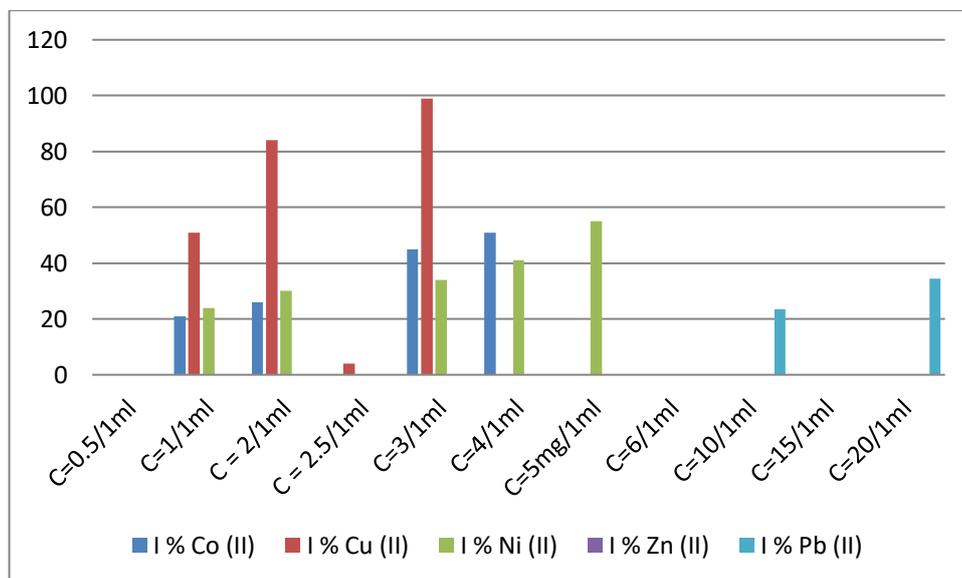


Figure 24: Histogramme du pourcentage d'inhibition du ligand L-5 et du complexes Co (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) et Pb (II).

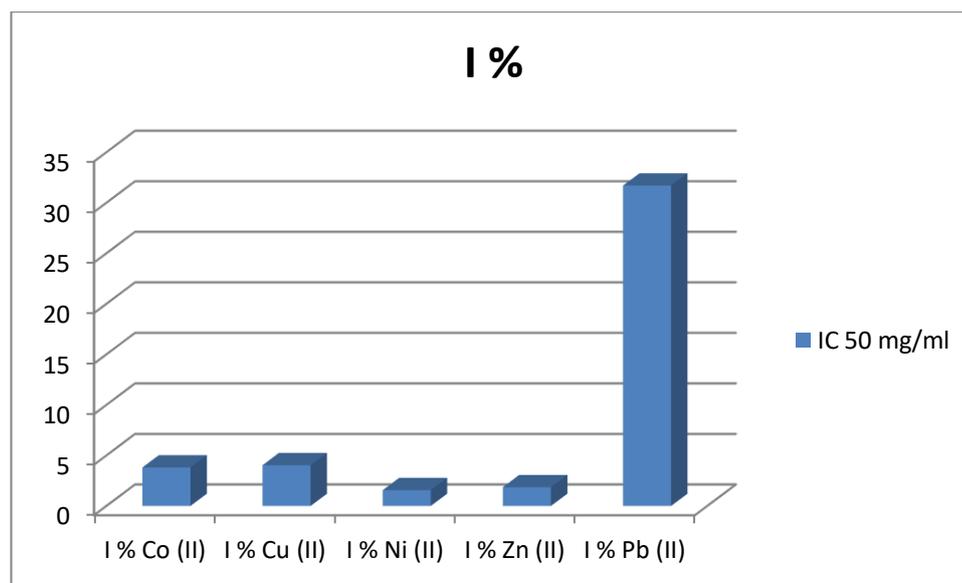


Figure 25: Histogramme des valeurs des concentrations inhibitrices 50 des différents antioxydants en mg/ml

V.5.c. Discussion :

L'analyse des résultats obtenus a montré que la concentration des complexes a peu d'influence sur l'activité anti-oxydante.

Le complexe le plus actif est ce du Plomb avec une activité de 31.71% pour Pb-L-1 , 32.91% pour Pb-L-4 et 37.65% pour Pb-L-5 .

Le ligand L-1 montre aussi un pourcentage d'inhibition de 1.48%, les complexes Co (L-1, L-4 et L-5) a une activité de 3 à 9 % , les complexes Cu (L-1,L-4 et L-5) de 1 à 3% , les complexes Ni (L-1 , L-4 et L-5) de 1 à 4 % et les complexes de Zinc avec leurs ligands de 1 à 2 % .

La diminution de l'activité anti-oxydante lors de la complexation peut s'expliquer par la déprotonation des groupements OH des ligands.

Références bibliographiques :

- [1]. Pallavi Sharma, Ambuj, Bhushan Jha, Rama Shanker Dubey, Mohammad Pessaraki, *Journal of Botany*, **2012**, 2012, 1-26 .
- [2]. Alugoju Phaniendra , Dinesh Babu Jestadi ,Latha Periyasamy, *Ind J Clin Biochem* , **2015**, 30,1 ,11–26.
- [3]. Sergio Di Meo , Paola Venditti, *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, **2020**,2020, 1-32.
- [4]. Lodish H, Berk A, Zipursky SL, et al. *Molecular Cell Biology*. 4th edition. New York: W. H. Freeman; **2000**.
- [5]. Mehdi Sharifi-Rad , Nanjangud V. Anil Kumar , Paolo Zucca, et al, *Frontiers in Physiology*, **2020**,11, 1-21.
- [6]. Gabriele Pizzino, Natasha Irrera, Mariapaola Cucinotta, et al, *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, **2017**, 2017, 1-13.
- [7]. Ergul Belge Kurutas, *Kurutas Nutrition Journal*, **2016**, 15, 71, 1-22.
- [8]. Phillip Carson, Hazardous Chemicals Handbook Second edition, Phillip Carson, Clive Mumford.**2002**.
- [9]. Andrei A. Bunaciu , Hassan Y. Aboul-Enein , Serban Fleschin, *Applied Spectroscopy Reviews*, **2012**, 47, 245–255.
- [10]. Zeynep Akara , Murat Kuc ,uk, Hacer Dogan, *Journal Of Enzyme Inhibition And Medicinal Chemistry*, **2017** , 32, 1, 640–647.

Conclusions Générales

Conclusions Générales

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques appelées ligands. L'intérêt suscité par la chimie des complexes provient de la diversité de leurs très nombreuses applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines.

Il existe donc actuellement un intérêt considérable dans la chimie de coordination des ligands et de leurs complexes métalliques en raison de leurs propriétés chimiques et physiques attirantes. La possibilité de former des complexes dans lesquels un ligand est associé à un métal de transition suscite l'espoir d'obtenir des propriétés nouvelles.

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé des nouveaux composés de type base de Schiff. Ainsi, nous avons focalisé nos efforts sur la synthèse et la caractérisation des complexes de cinq métaux de Cu, Co, Ni, Pb et Zn.

La caractérisation des composés synthétisés a été effectuée par les méthodes spectroscopies UV- visible et l'infrarouge. Qui a permis de confirmer la formation des ligands et complexes .

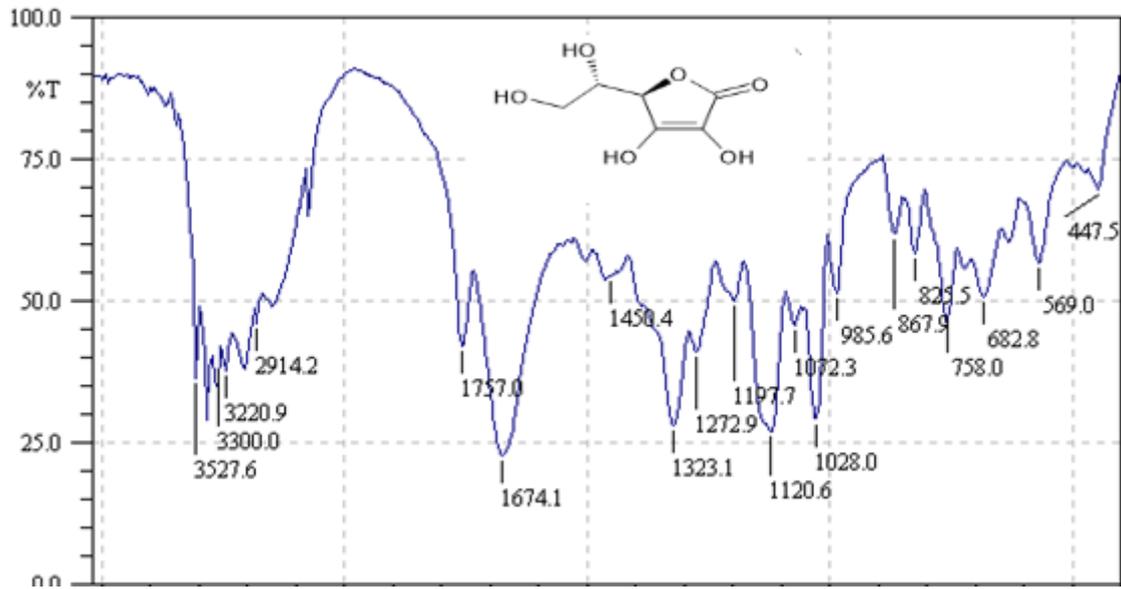
La réalisation du présent travail de recherche nous a permis de contribuer à une meilleure connaissance des réactions de condensation d'une diamine avec divers molécule contenant un groupement carbonyle et la complexation des ligands de type base de Schiff. Et d'apprendre et maîtriser des techniques de la synthèse organique ainsi que celles de la caractérisation des composés résultants en mettant en œuvre les techniques d'analyses spectroscopiques habituelles telles l'infrarouge, l'UV-visible.

En suite nous avons tenté d'évaluer l'activité antioxydante des ligands et leurs complexes métalliques par la méthode de piégeage de radical libre DPPH.

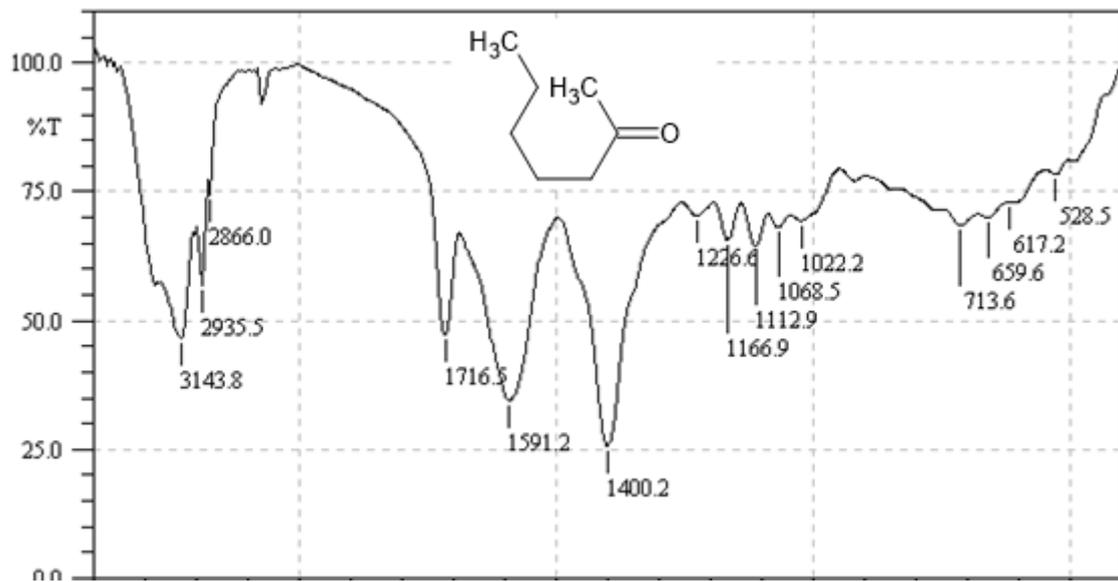
L'analyse par CCM montre que ces composés sont purs. Et l'interprétation des spectres IR de ces composés s'avère bonne. Il y a à la fois apparition et disparition de toutes les bandes nécessaires, malheureusement nous n'avons pas pu terminer leurs caractérisations par manque de moyens.

Les données spectroscopiques des ligands et de leurs complexes montrent bien que la coordination des ions métalliques s'effectue avec les sites donneurs de l'azote du groupement imine.

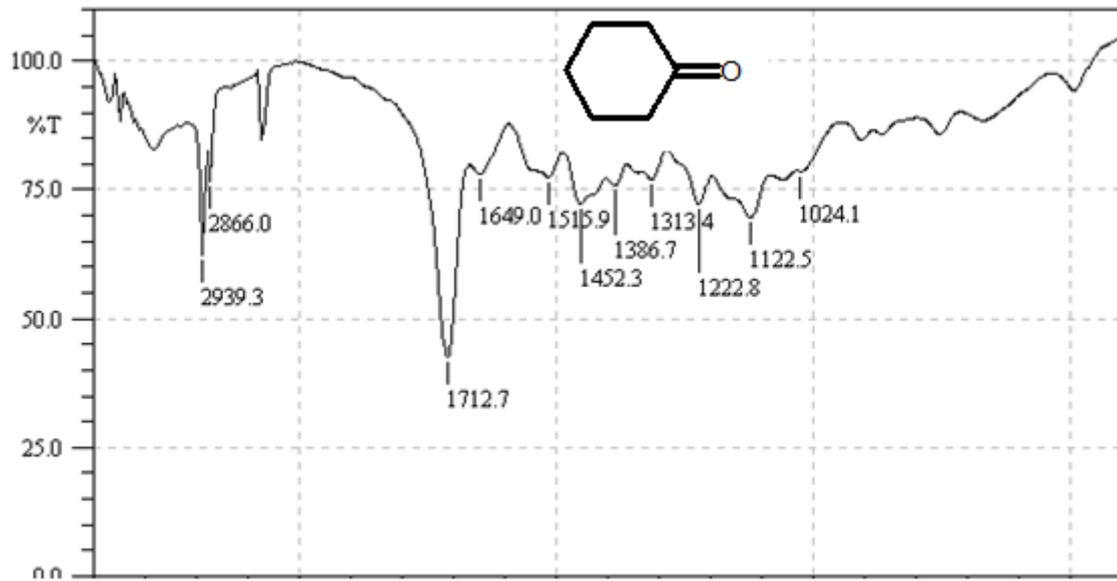
La littérature révèle une importance utilisation biologique de ces composés elle présente un excellent champ pour leur utilisation dans le future. Les ligands synthétisés méritent d'être étudiée de façon plus approfondie dans la perspective de la voir utilisée comme agent complexant des métaux de transition pouvant donner lieu à des complexes prometteurs dans le domaine pharmaceutique, médical, biologique. Ou encore, d'élimination des éléments métalliques considérés toxiques dans l'organisme vivant.



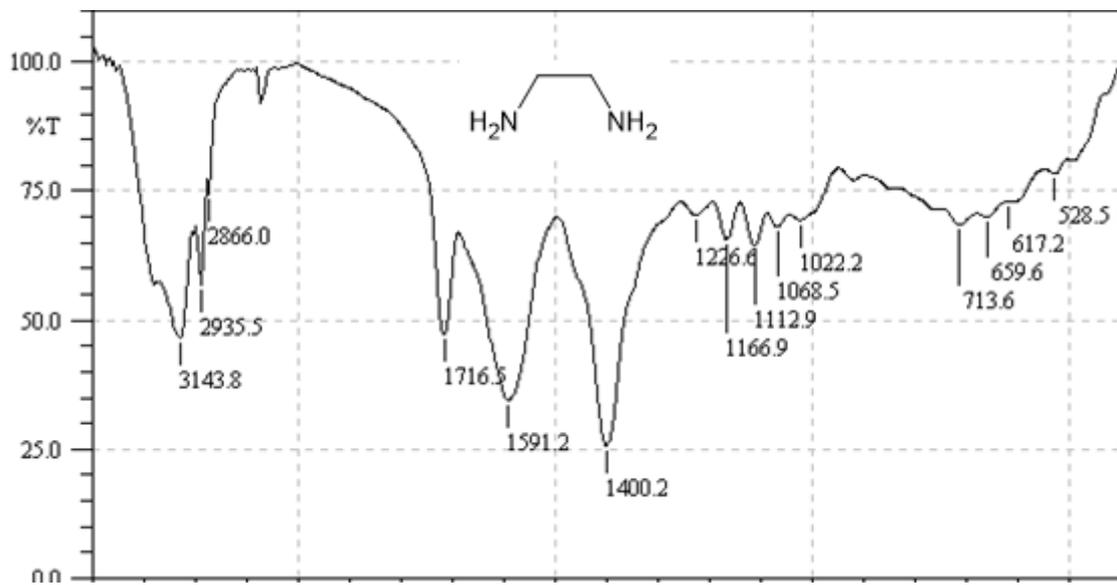
Annexe-1- Spectre infrarouge de l'acide ascorbique dans le KBr.



Annexe-2- Spectre infrarouge de l'heptan-2-one dans le KBr.



Annexe-3 Spectre infrarouge du cyclohexanone dans le KBr.



Annexe-4 Spectre infrarouge de l'éthylène diamine dans le KBr.

Résumé :

Trois ligands bases de Schiff ont été synthétisés par condensation entre acide ascorbique , heptanone-2- et cyclohexanone avec l'éthylène diamine. Leurs complexes métalliques avec le Co(II), Cu(II) ,Ni(II) , Zn(II) et Pb(II) ont été obtenus sous forme de poudre. Tous les composés sont ensuite caractérisés par deux méthodes spectroscopiques : infrarouge et UV-Visible.

Le pouvoir antioxydant des composés formés a été ensuite évalué par le test au DPPH.

Mots clé : base de Schiff, complexes métalliques, activité antioxydant.

Abstract :

Three Schiff base ligands were synthesized by condensation of ascorbic acid, heptanone-2- and cyclohexanone with ethylene diamine. Their metal complexes with Co (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II), Pb (II) were obtained in powder form. All the compounds are then characterized by two spectroscopic methods: infrared and UV-Visible.

The antioxidant power of the compounds formed was then evaluated by the DPPH test.

Keywords: Schiff base, metal complexes, antioxidant activity.

ملخص

تم تصنيع ثلاثة روابط لقاعدة شيف عن طريق تكثيف حمض الأسكوربيك ، هيبتانون -2 وسيكلو هكسانون مع إيثيلين ديامين. تم الحصول على المعقدات المعدنية مع الكوبالت، النحاس، النيكل، الزنك و الرصاص و تم الحصول عليها على شكل مسحوق.

يتم بعد ذلك تمييز جميع المركبات بطريقتين طيفيتين: الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية المرئية

تم بعد ذلك تقييم قوة مضادات الأكسدة للمركبات المتكونة عن طريق اختبار DPPH .

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف ، المعقدات المعدنية ، نشاط مضاد للأكسدة .