



Mémoire de Master

Présenté par :

- ARROUDJ Lynda
- MAKHLOUFI Nadjet

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyses Chimiques

Thème :

Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir antioxydant de complexes de Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec des bases de Schiff

Soutenu le : 29/06/2017

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme TOUATI Djahida	Chimie	Présidente
Mme ISSAADI Hamida	Chimie	Examinateur
Mme BELAID Sabrina	Chimie	Encadreur

2016-2017

DEDICACES

Vous m'avez donné la vie la tendresse et le courage pour réussir tout ce que je peux vous offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je vous porte.

En témoignage :

Je vous dédie le fruit de ce présent labeur en signe de reconnaissance et respect :

A vous mes chers parents, toujours prêts à satisfaire mes droits d'études, qui ont toujours su inventer des petites astuces pour adoucir les mauvais moments.

A mes sœurs : SIHEM, NASSIMA et KAFIA, a mes deux frères IOUNIS et YANIS qui m'ont toujours aidé et soutenu.

A mes chers grands parents fidèles à leur sincérité, gentillesse, amour et tendresse, qui m'ont éternellement soutenu durant tout mon parcours parsemé de pétales et de roses, grâce à Dieu

A tous les professeurs qui nous enseigné car si nous sommes là aujourd'hui c'est bien grâce à vous tous.

A la promotion Master 2 Analyse Chimique.

A tous ceux qui ont une relation de près ou de loin à la réalisation de ce présent mémoire.

M. Nadjet

Je dédie ce travail :

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur
ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.*

*A celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, ma source d'espoir,
mon repère, à toi mon père*

Que Dieu vous procure bonne santé et longue vie.

A mon frère Khaled, mes deux sœurs Nawel et Imene.

*A ma grand-mère et toute ma famille paternelle et maternelle, mes cousins,
mes cousines, mes tantes et mes oncles*

A ma binôme Nadjet et mes amis(e)

*Aux personnes qui m'ont toujours aidés et encouragés, qui étaient toujours à
mes côtés.*

ARROUDJ Lynda

Sommaire

Introduction	01
---------------------------	----

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I-Les complexes.....	03
I-1- Définition.....	03
I-2- Types des complexes.....	03
I-3- Définition du ligand.....	03
I-4- Types des ligands.....	03
II- Base de Schiff.....	06
II-1- Synthèse des bases de Schiff.....	06
III- Métaux de transition.....	06
III-1- Définition.....	06
III-2- Propriétés des métaux de transition.....	07
III-3- Les différents métaux utilisés.....	07
IV- Applications des complexes base de schiff.....	08
V- Facteurs influençant la stabilité d'un complexe base de schiff.....	09
VI- La spectroscopie.....	09
VI-1- La spectroscopie infra rouge IR.....	10
VI-2- La spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	11

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

I-Synthèse des ligands et leurs complexes.....	12
I-1- Synthèse du ligand 1: L^1	12
I-2- Synthèse des complexes du ligand L^1 : ML^1	13
I-3- Synthèse du ligand 2 : L^2	14
I-4- Synthèse des complexes du ligand L^2 : ML^2	15
II- Caractérisation.....	16
II-1- Spectrométrie infra rouge IR.....	16
II-2- Spectrométrie d'absorption UV-Visible.....	23

Chapitre III : Etude de pouvoir antioxydant

I-Généralités.....	29
I-1- Les radicaux libres.....	29
I-2- Le stress oxydant.....	29
I-3- Les antioxydants.....	30
II- Etude de pouvoir antioxydant.....	31
II-1- Le DPPH.....	31
II-2- Test au DPPH.....	31
II-3- Calcul de l'activité antioxydante	32
II-4- Discussion des résultats.....	34
Conclusion.....	35

Liste des figures

N° de figure	titre	N° de page
01	Structure du N, N'- bis (salicylidène) orthophénylène diamine	01
02	Schéma structural du ligand L ¹	01
03	Schéma structural du ligand L ²	02
04	Exemples des ligands bidentés	04
05	Exemples des ligands tridentates	04
06	Exemple de ligand tétradentate	04
07	Exemple de ligand hexadenté	05
08	Exemple du ligand polydentate	05
09	Mécanisme de formation de la base de Schiff	06
10	Mécanisme de formation du ligand L ¹	12
11	Schéma structural du complexe ML ¹	13
12	Réaction de formation des complexes ML ¹	13
13	Mécanisme de formation du ligand L ²	14
14	Schéma structural du ML ²	15
15	Mécanisme de formation des complexes du ligand 2	16
16	Spectre IR du ligand L ¹	17
17	Spectre IR du ligand L ²	17
18	Spectre IR du complexe CuL ¹	19
19	Spectre IR du complexe CoL ¹	19
20	Spectre IR de complexe NiL ¹	20
21	Spectre IR de complexe CuL ²	20
22	Spectre IR de complexe CoL ²	21
23	Spectre IR de complexe NiL ²	21
24	Spectre UV-Visible du ligand L ¹ (C = 1,66. 10 ⁻⁴ mol/l)	23
25	Spectre UV-Visible du ligand L ² (C=1,66.10 ⁻⁴ mol/l)	24
26	Spectre UV-Visible du complexe CuL ¹ (C= 1,25.10 ⁻⁴ mol/l)	25

27	Spectre UV-Visible du complexe CuL^2 ($C= 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)	25
28	Spectre UV-Visible du complexe CoL^1 ($C= 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)	26
29	Spectre UV-Visible du complexe CoL^2 ($C= 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)	27
30	Spectre UV-Visible du complexe NiL^1 ($C= 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)	28
31	Spectre UV-Visible du complexe NiL^2 ($C= 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)	28
32	Structure chimique du radical libre DPPH	31
33	Pourcentage de l'activité anti-oxydante des composés	33

La liste des tableaux

Tableau I : Principales bandes IR des ligands et des complexes	22
Tableau II : les absorbances à différentes concentrations des composés.....	32
Tableau III : L'activité anti-oxydante des différents composés en pourcentage.....	33
Tableau IV : le pourcentage des activités anti-oxydantes du ligand et des complexes.....	34

Introduction générale

Introduction générale

Introduction :

Les bases de Schiff tétradentées constituent une classe de ligands très importante en chimie de coordination car elles ont une grande capacité à complexer les ions métalliques.

Leurs complexes présentent plusieurs centres d'intérêt en raison de la diversité de leurs structures, et de leurs propriétés électroniques et magnétiques [1]. Ces complexes ont beaucoup d'applications notamment en biologie [2].

Antérieurement, plusieurs travaux ont été faits sur les complexes des ligands N,N'-bis (salicylidène) orthophénylène diamine (figure 01) [3,4,5] . Leur activité biologique a été évaluée et a montré un pouvoir antioxydant intéressant et même une activité antibactérienne importante vis-à-vis de deux souches bactériennes.

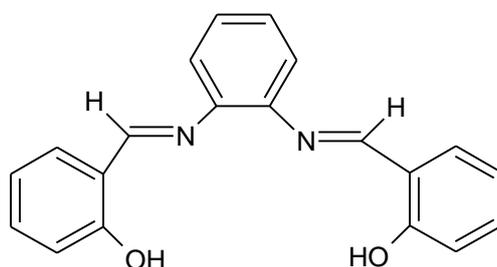


Figure 01 : Structure du N,N'- bis (salicylidène) orthophénylène diamine

Dans ce contexte, nous nous sommes proposé d'étudier les complexes du N, N'-bis (5-bromo-2-hydroxybenzalidène) ortho-phénylène diamine (figure 02) et d'évaluer leur pouvoir antioxydant afin de voir l'effet du Brome sur ce dernier.

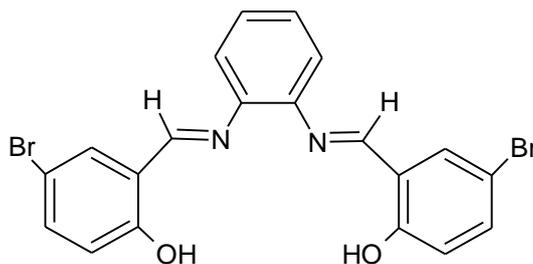


Figure 02 : Schéma structural du ligand L¹

Dans le but de voir l'effet du nombre d'atomes donneurs sur la géométrie des complexes obtenus, nous avons synthétisés le ligand 2 (figure 03) et ses complexes.

Introduction générale

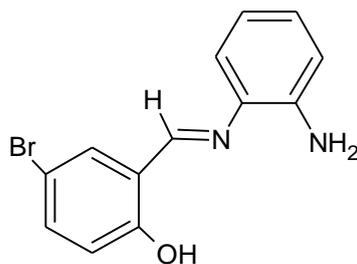


Figure 03 : Schéma structural du ligand L²

Le présent mémoire est composé de trois chapitres, une mise à jour bibliographique fait l'objet de premier chapitre. La synthèse et la caractérisation est présentée dans le deuxième chapitre. Le dernier chapitre est consacré à l'activité antioxydante.

Chapitre I : synthèse bibliographique

Chapitre I : synthèse bibliographique

I-Les complexes :

I-1- Définition :

Un complexe appelé aussi composé de coordination peut être défini comme une entité composée de plusieurs atomes formé d'un centre métallique (cation central), entouré de groupes donneurs d'électrons (ions ou molécules) appelés ligands [6], qui sont associés à l'atome central par des liaisons chimiques [7]. Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, ce dernier peut être neutre, chargé positivement ou négativement [8].

I-2- Types des complexes :

Les complexes sont classés selon le nombre d'ions métalliques qu'ils contiennent :

- Complexe monométallique (mononucléaire) : contient un seul ion central.
- Complexes bimétalliques, tri métalliques, ... et polymétalliques : contiennent deux, trois ou plusieurs ions centraux respectivement [8].

I-3- Définition du ligand:

Un ligand dit aussi coordinat est toute molécule, atome ou ion qui entourent l'atome central, c'est un composé nucléophile chargé soit négativement soit il est neutre avec un doublet d'électron libre, il se lie facilement aux ions métalliques qui ont une faible densité électronique comme les ions des métaux de transition.

Certains ligands peuvent former plusieurs liaisons avec le cation central. On dit qu'ils sont multidentates, l'inverse de monodentates.

Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome comme les ions halogénures (Cl^- , Br^- et I^-), des molécules neutre comme l'eau (H_2O) ou bien des molécules organiques ou inorganiques comme l'acétate (CH_3COO^-) et l'ion phosphate(PO_4^{3-}) [9].

I-4- Types des ligands :

Les ligands sont classés selon le nombre de liaisons qu'ils peuvent former avec l'ion métallique [6]:

- **Monodentés** : Halogénures (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), eau (H_2O), thiocyanure (SCN^-).

Chapitre I : synthèse bibliographique

- **Bidentés (forment un anneau chélatant)** : Glycinate et acétylacétonate ou 2,4-pentanedionate.



Figure 04 : Exemples des ligands bidentés

- **Tridentate** : 1, 2, 3-triaminopropane et 2, 2, 6, 2-terpyridyl

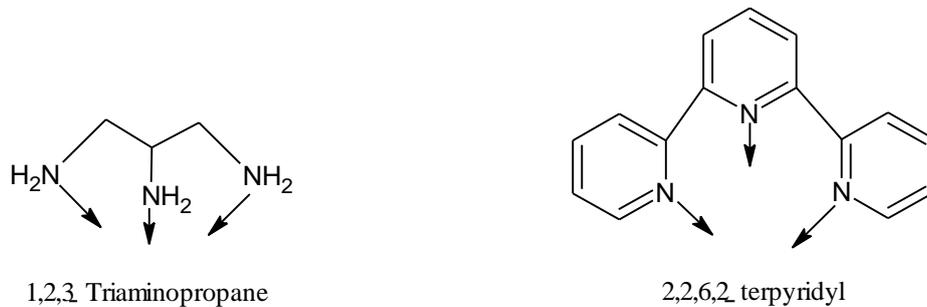


Figure 05 : Exemples des ligands tridentates

- **Tétradentés** : triéthylènetétraamine

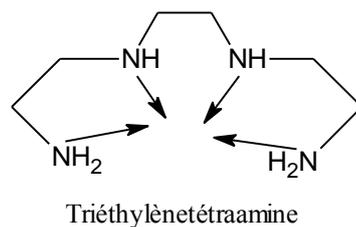
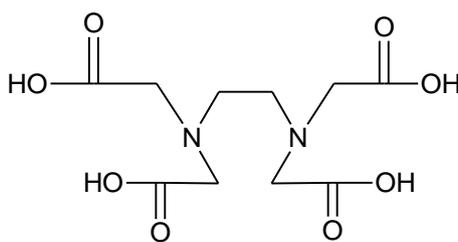


Figure 06 : Exemple de ligand tétradentate

- **Hexadentés** : EDTA cette molécule peut chélater un cation métallique six fois selon une conformation octaédrique.

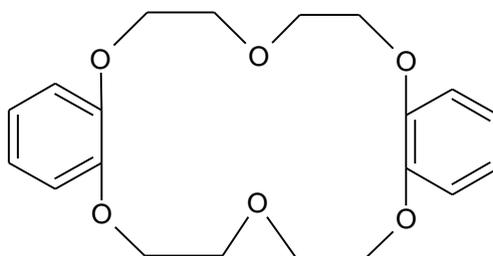
Chapitre I : synthèse bibliographique



Ethylène diamine tétra acétique

Figure 07 : Exemple de ligand hexadenté

- **Ligands polydentates** : dibenzo-18-courone-6
(un éthère courone avec un cycle de 18 atomes dont 6 oxygènes).



Dibenzo. 18. couronne. 6

Figure 08 : Exemple du ligand polydentate

Autres ligands :

- **Ligands chélatants** :

Un ligand chélatant est un ligand qui peut former plusieurs liaisons avec le cation. La plupart du temps, un complexe possédant un ligand chélatant est beaucoup plus stable que celui possédant des ligands monodentés.

- **Ligands pontants** :

Un ligand pontant est un ligand qui se lie à plusieurs cations différents en formant des ponts. Les plus courants sont OH^- , CO_3^{2-} et NH_2 .

- **Ligands ambidentés** :

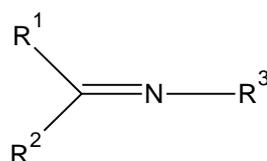
Un ligand ambidenté possède deux atomes différents qui peuvent être donneurs de doublets, sans qu'ils puissent former d'anneau chélatant.

Chapitre I : synthèse bibliographique

II-Base de Schiff :

Une base de Schiff est un composé organique contenant une fonction imine (C=N), elles ont été synthétisées la première fois par Hugo Schiff en 1864.

Une base de Schiff est un type de composés chimiques contenant une double liaison carbone-azote en tant que groupe fonctionnel, où l'atome d'azote s'est relié au groupe aryle mais pas à l'hydrogène. La base de Schiff est synonyme d'azométhine. Ces composés ont la structure générale suivante [10] :



Le R est un groupe alkyle ou phénylique ce qui rend la base de Schiff une imine stable.

II-1- Synthèse des bases de Schiff :

Une base du Schiff est le produit obtenu par la réaction d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Au cours de cette réaction l'azote va faire une attaque nucléophile sur le carbone carbonyle ensuite il y aura formation d'une double liaison C=N par élimination d'une molécule de H₂O. La base de Schiff est obtenue selon la séquence réactionnelle ci-dessous [11].

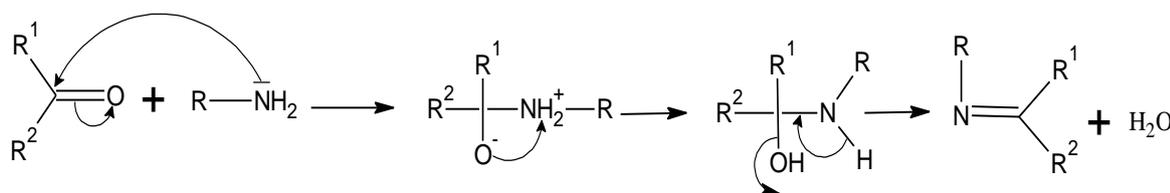


Figure 09 : mécanisme de formation de la base de Schiff

III- Métaux de transition :

III-1- Définition :

Les métaux de transitions sont des éléments du bloc d du tableau périodique placés entre les éléments du bloc s et ceux du bloc p. Ils ont une sous couche d incomplète.

On distingue deux familles parmi les métaux de transitions :

Les métaux nobles, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène cela signifie qu'ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont rares et chers comme l'or, le platine, l'argent...

Chapitre I : synthèse bibliographique

Les métaux non-nobles, leurs énergies de premières ionisations est supérieure à celle de l'hydrogène, ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles [12].

III-2- Propriétés des métaux de transition :

Les métaux de transition ont plusieurs propriétés [13]:

- Faible électronégativité : caractère électropositif donc caractère réducteur
- Températures de fusion élevée (sauf Zn) $>1000^{\circ}\text{C}$
- Métaux durs et conducteurs (Cu)
- Plusieurs degrés d'oxydation possibles
- Composés paramagnétiques, colorés

III-3- Les différents métaux utilisés :

- **Le cuivre :**

Le cuivre de formule Cu et de structure électronique $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$, est un métal ductile et malléable, de couleur rouge ou orangée, il possède une très grande conductivité électrique et présente une certaine résistance à la corrosion.

- **Cobalt :**

Le cobalt de formule Co et de structure électronique $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ est un métal blanc argenté de reflet gris bleu, dur mais ductile, placé sur la première ligne entre le fer et le nickel, il est un métal ferromagnétique, il se dissout très difficilement dans les acides dilués et il ne s'affecte pas par l'air et l'eau.

- **Le nickel :**

Le nickel de formule Ni et de structure électronique $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$ est un métal blanc ou argenté avec des reflets tirant sur le jaune, de très grande dureté, il a des propriétés ferromagnétiques, il résiste bien à la corrosion atmosphérique par l'eau et différents acides et il se dissout rapidement dans l'acide nitrique [12].

Chapitre I : synthèse bibliographique

IV- Applications des complexes:

Les complexes métalliques ont une importance capitale en chimie et interviennent dans beaucoup de domaines tels que :

- **En chimie des solutions :** ont des utilités multiples comme:

- La solubilisation d'un métal contenu dans un minerai (l'or solubilisé comme un complexe cyanuré).
- La caractérisation de la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré [14].

- **En catalyse:**

La configuration des ligands autour d'un centre métallique et la possibilité d'échanger des ligands rend les complexes métalliques extrêmement utiles en catalyse. En effet la coordination à un centre métallique abaisse l'énergie d'activation de réaction par formation d'un ou de plusieurs complexes intermédiaires et influe sur la sélectivité de la réaction [15,16].

- **En analyse électrochimique :**

- L'addition d'un agent complexant peut élargir le domaine de dosage potentiométrique redox en utilisant les possibilités de modification des potentiels d'oxydo-réduction.
- L'utilisation d'agent complexant peut modifier le pouvoir réducteur des réducteurs métalliques [9].

- **En médecine :**

- Les complexes de platine sont utilisés pour le traitement de certains cancers (cisplatine, carboplatine, oxaliplatine...)
- L'utilisation de l'EDTA dans le traitement d'intoxication par des métaux, le plomb en particulier à cause de sa capacité complexante.
- Des complexes de gadolinium sont utilisés comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM) [14].

Chapitre I : synthèse bibliographique

- **comme nucléase artificielle :**

Actuellement, il y a un intérêt considérable au développement des nucléases synthétiques. L'utilité de tels composés s'étend de leur emploi comme outils en biologie moléculaire du développement de nouveaux médicaments potentiels à visée anticancéreuse ou antivirale. A titre d'exemple les dérivés du salène N, N'- bis (salicylidène) -éthylènediamine complexés à différents métaux, constituent des nucléases artificielles [17].

- **comme catalyseur chimique :**

Les complexes base de Schiff de vanadyle sont surtout utilisés en chimie comme catalyseur dans la transformation de divers composés, et notamment :

- L'électroréduction d'O₂ en H₂O.
- L'époxidation des oléfines
- L'oxydation énantiosélective de sulfure en sulfoxyde
- L'addition asymétrique de cyanure de triméthylesilyle sur des aldéhydes [17].

V - Facteurs influençant la stabilité d'un complexe base de Schiff :

Il est difficile de prévoir la stabilité d'un complexe vu qu'il y a plusieurs paramètres qui influent sur la stabilité des liaisons formées. Parmi ces paramètres on cite :

- L'encombrement stérique du ligand et l'accessibilité de son doublet, (les ions qui forment des complexes stables sont ceux qui ont une géométrie favorable et un doublet libre permettant d'obtenir un recouvrement important avec les orbitales atomiques du cation central) [9].
- La répulsion électrostatique et la gêne stérique influent fortement sur la stabilité des complexes successifs (la stabilité du complexe diminue avec l'augmentation du nombre de ligands liés au cation central).

VI- La spectroscopie :

La spectroscopie est une technique d'analyse qualitative ou quantitative des composés organiques ou inorganiques, elle sert à étudier les interactions matière -rayonnement, cette étude fait appel aux phénomènes d'absorption et d'émission des rayonnements UV-Visible et Infrarouge par des espèces atomiques ou moléculaires. Ces phénomènes sont définis par leurs fréquences, longueurs d'ondes et leurs nombre d'ondes.

Chapitre I : synthèse bibliographique

VI-1- Spectrophotométrie infrarouge IR :

Principe :

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée.

Elle est une méthode rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires [18].

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant le composé sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

vibration d'élongation (onde valence) : oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance ;

vibration de déformation : oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [19]:

-proche infrarouge : $\bar{\nu} = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$.

-moyen infrarouge : $\bar{\nu} = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$.

-lointain infrarouge : $\bar{\nu} = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$.

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

- Région comprise entre $4000 \text{ et } 1500 \text{ cm}^{-1}$, cette région représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.
- Région située entre $1500 \text{ et } 600 \text{ cm}^{-1}$ appelée zone des empreintes digitales utilisée le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins.

Chapitre I : synthèse bibliographique

VI-2- Spectroscopie d'absorption UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qualitative et quantitative basée sur le phénomène d'absorption des radiations lumineuses de longueurs d'ondes déterminées par les molécules.

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm. Il est divisé en trois parties [20]:

- le visible: 800 nm - 400 nm
- l'UV-proche: 400 nm - 200 nm.
- l'UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Principe :

Les atomes dans une molécule se lient entre eux par des liaisons dites intra-atomiques grâce à l'énergie électronique, le mouvement des électrons dans cette dernière donne naissance à des énergies de rotation et vibration. L'énergie interne de la molécule est donnée par la formule suivantes : $\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{éle}}$.

Cette dernière augmente autant qu'énergie électronique lorsque la molécule reçoit et absorbe un rayonnement ultra-violet ou visible, l'absorption a alors pour but de faire passer les électrons σ ou π d'un état fondamental à un état excité en assurant la liaison à l'intérieur de la molécule [21].

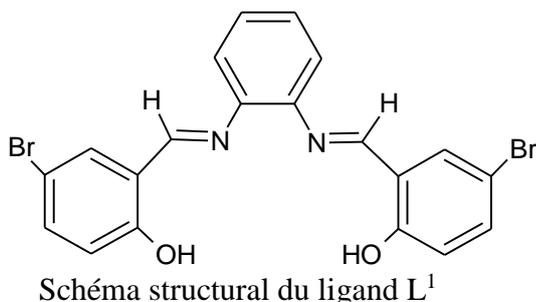
Chapitre II : synthèse et caractérisation

Chapitre II : synthèse et caractérisation

I- Synthèse des ligands et leurs complexes :

I- 1- Synthèse de N, N'-bis (5-bromo-2-hydroxybenzalidène) ortho-phénylène diamine :

La synthèse du ligand L¹ a été obtenue par condensation du 5-bromo-2-hydroxybenzaldéhyde avec l'ortho-phénylène diamine dans un rapport 2/1.



- **Mode opératoire :**

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 1 mmol (0,1086 g) d'ortho-phénylène diamine dissoute dans 20 ml de méthanol, on lui ajoute 2 mmol (0,4302 g) de 5-bromo-2-hydroxybenzaldéhyde dissout dans 20 ml de méthanol. Une couleur orange est apparue et un précipité s'est formé immédiatement, le mélange est porté à reflux pendant 3h à 60°C. Le précipité est ensuite récupéré par filtration puis lavé plusieurs fois avec l'éthanol et enfin séché dans l'étuve à 40°C [22] . Le rendement obtenu pour cette réaction est de 76,9 %.

- **Le mécanisme réactionnel :**

La réaction se fait par l'attaque nucléophile du doublet libre de l'azote sur l'atome de carbone du groupement carbonyle selon le mécanisme suivant :

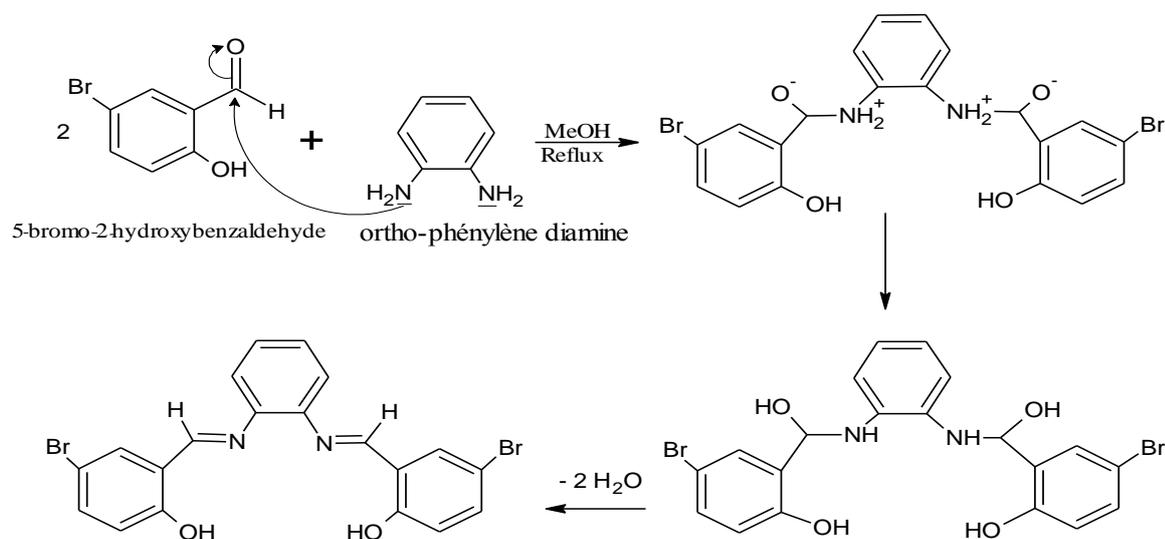


Figure 10 : Mécanisme de formation du ligand L¹

Chapitre II : synthèse et caractérisation

I-2- Synthèse des complexes du ligand L¹ : ML¹

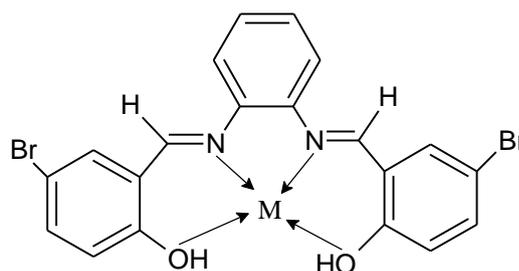


Figure 11 : Schéma structural du complexe ML¹

- **Mode opératoire :**

On fait dissoudre 0,2 mmol (0,1 g) du ligand L¹ dans 10 ml d'éthanol, on lui ajoute 0,2 mmol de chlorure métallique (0,02689 g de CuCl₂, 0,0475 g de CoCl₂, 6H₂O et 0,04754g de NiCl₂, 6H₂O) dissoute dans 10 ml d'éthanol, un changement de couleur a été observé: marron dans le cas du cuivre, marron foncé dans le cas du cobalt et enfin rouge dans le cas du Nickel. Les mélanges sont ensuite maintenus sous agitation pendant 4h, accompagnés d'une formation de précipités, ces derniers sont ensuite filtrés, lavés avec de l'eau et du méthanol puis séché dans l'étuve à 40 °C [22]. Les rendements obtenus sont comme suit :

72,65% pour CuL¹ , 91,73% pour le NiL¹ et 68% pour le CoL¹.

- **Mécanisme réactionnel :**

La formation des complexes ML¹ est résumée par la réaction ci-après :

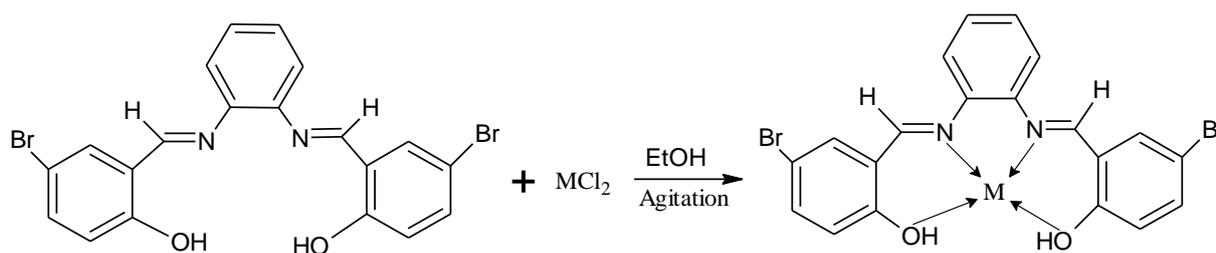


Figure 12 : Réaction de formation des complexes ML¹

Avec : MCl₂ = CuCl₂, CoCl₂ ou NiCl₂

I-3- Synthèse du ligand L² :

Le ligand L² a été synthétisé par condensation du 5-bromo-2-hydroxybenzaldéhyde avec l'ortho-phénylène diamine dans un rapport 1/1 :

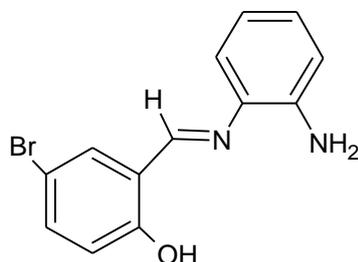


Schéma structural du ligand L²

- **Mode opératoire :**

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 1 mmol (0,1107 g) d'ortho-phénylène diamine dissoute dans 20 ml de méthanol, on lui ajoute 1 mmol (0,234 g) de 5-bromo-2-hydroxybenzaldéhyde dissoute dans 20 ml de méthanol. Une couleur orange est apparue. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 3h à 60°C, un précipité orange s'est formé, une fois refroidi ce dernier est ensuite filtré et enfin séché dans l'étuve à 40° C [23].

- **Le mécanisme réactionnel :**

Le mécanisme se fait de la même manière que L¹:

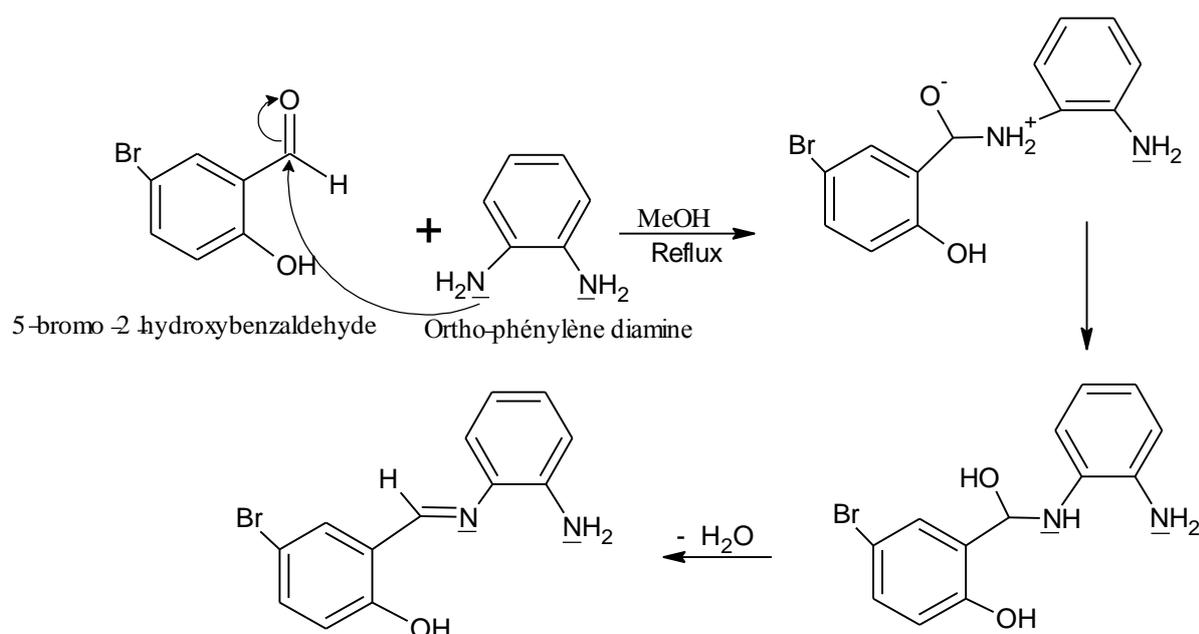


Figure 13 : Mécanisme de formation du ligand L²

Chapitre II : synthèse et caractérisation

Dans cette réaction, le NH_2 du ligand L^2 peut réagir sur le 5-bromo-2-hydroxybenzaldéhyde et aboutir à la formation du ligand L^1 . En toute rigueur, il faut séparer les deux ligands par chromatographie sur colonne à la fin de la réaction avant de faire les réactions de complexation. Nous n'avons pas pu le faire pour des raisons techniques.

I-4- Synthèse des complexes du ligand L^2 : ML^2

Le ligand L^2 est tridenté, il est donc susceptible de former des complexes hexacoordinés de la formule suivante :

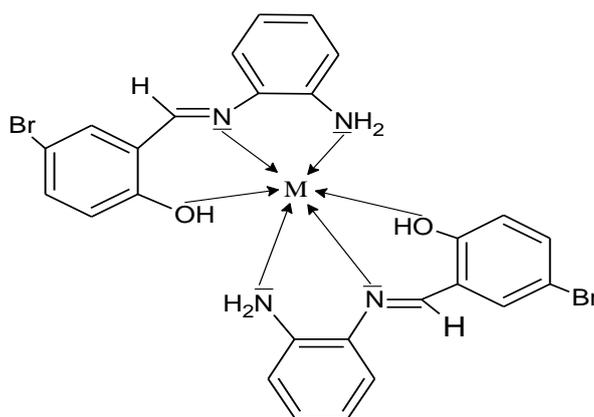


Figure 14 : Schéma structural du ML^2

- **Mode opératoire :**

On fait dissoudre 0,2 mmol (0,058234 g) du ligand L^2 dans 10 ml d'éthanol, on lui ajoute 0,2 mmol de chlorure métallique (0,027 g de CuCl_2 , 0,048 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,0475g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissoute dans 10 ml d'éthanol, les mélanges sont maintenus sous agitation pendant 4h, des précipités marron, marron foncé et rouge se sont formés pour les complexes CuL^2 , CoL^2 et NiL^2 respectivement. Ces derniers sont ensuite filtrés puis lavés avec de l'eau distillée et du méthanol, enfin séchés dans l'étuve à 40°C [23].

- **Mécanisme réactionnel :**

La formation des complexes ML^2 est résumée par la réaction ci-après :

Chapitre II : synthèse et caractérisation

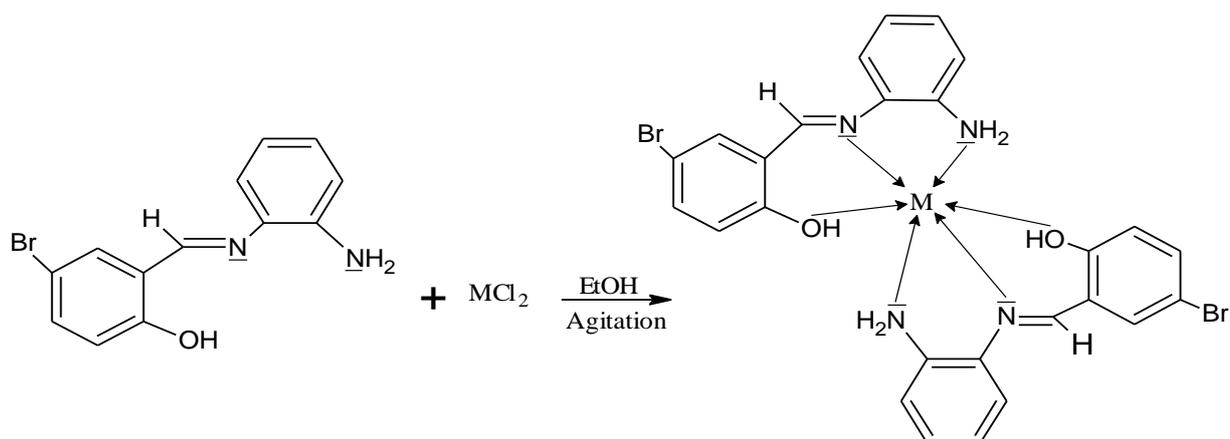


Figure 15: Mécanisme de formation des complexes du ligand 2

Avec : $MCl_2 = CuCl_2, CoCl_2$ ou $NiCl_2$

II- Caractérisation :

II-1- Spectrométrie IR :

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un appareil du type Agilent Cary 630 FTIR.

a- Spectres des ligands L^1 et L^2 :

Les spectres IR des ligands sont représentés sur les figures 16 et 17, leur examen a montré principalement :

Une bande large et moyennement intense dans le domaine $3235-2214\text{ cm}^{-1}$ dans le cas du ligand L^1 correspondant à la vibration d'élongation du groupement OH [24].

Une bande peu intense apparaît à 3393 cm^{-1} , elle est due à la vibration d'élongation de la fonction amine (NH_2) dans les cas du ligand L^2 .

La bande de vibration d'élongation de la liaison $C=N$ apparaît sous forme d'un pic intense vers 1610 cm^{-1} [24].

Le domaine $1448-1580\text{ cm}^{-1}$ est le siège des vibrations d'élongation des liaisons $C=C$ du cycle aromatique [25].

Entre 1375 et 1271 cm^{-1} apparaissent des pics d'intensité moyenne caractérisant la vibration d'élongation de la liaison $C-N$.

Des pics moyennement intenses sont observés vers les nombres d'ondes compris entre 1230 et 1091 cm^{-1} , ils correspondent à la vibration d'élongation de la liaison $C-O$ [24].

La bande de vibration d'élongation de la liaison $C-Br$ apparaît à 625 cm^{-1} pour L^1 et 623 cm^{-1} pour L^2 .

Chapitre II : synthèse et caractérisation

Dans le domaine $720\text{-}871\text{ cm}^{-1}$ apparaissent des pics caractéristiques de la déformation hors du plan des liaisons C-H aromatiques [25].

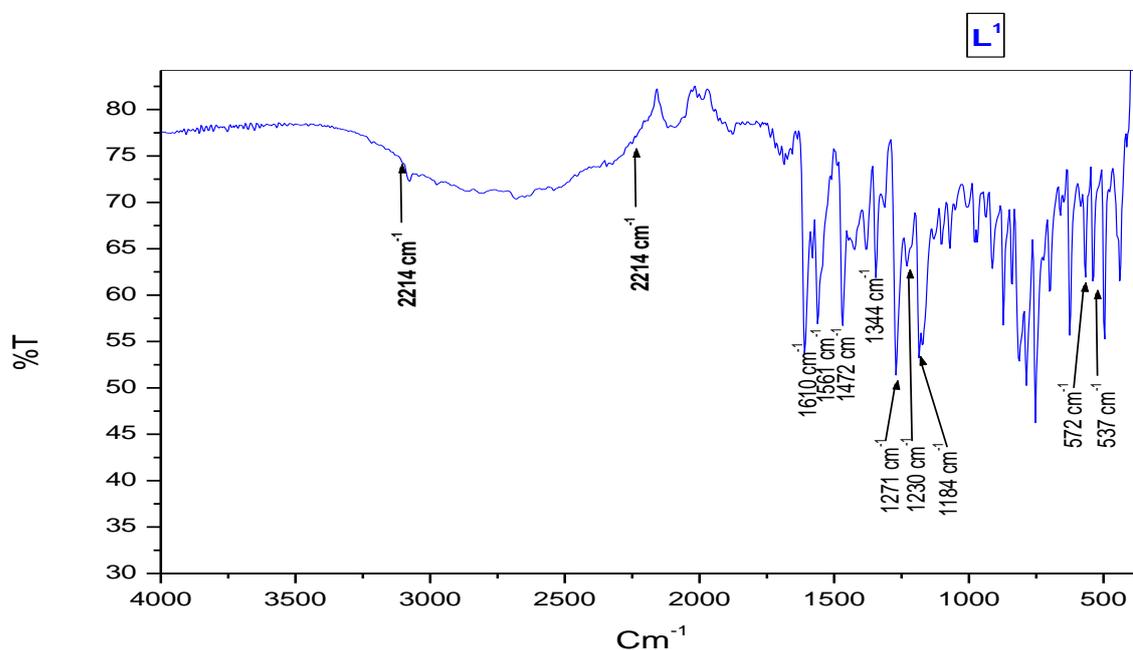


Figure 16: Spectre IR du ligand L¹

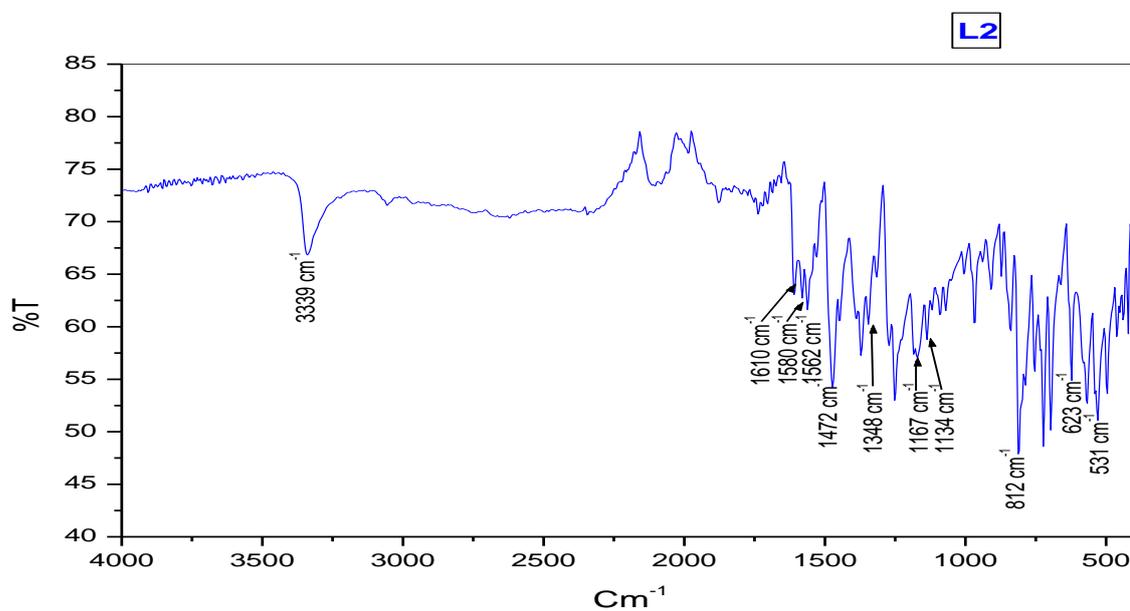


Figure 17 : Spectre IR du ligand L²

Chapitre II : synthèse et caractérisation

b- Spectre des complexes :

Les figures 18-23 montrent les spectres IR obtenus pour les complexes.

La bande qui apparaît vers 3235 cm^{-1} pour le ligand L^1 correspondant à la fonction OH a disparue dans le cas des complexes du cuivre et du nickel, cela signifie que le ligand a subi une déprotonation de la fonction OH due à la réaction de cette dernière avec le métal et formation de la liaison M-O.

Dans le cas du complexe de cobalt, une bande large apparaît à 3304 cm^{-1} , cette bande est due à la vibration d'élongation de la liaison OH, provenant soit du ligand, soit des molécules d'eau d'hydratation ou de coordination.

La bande qui apparaît vers 3393 cm^{-1} correspondant à la fonction NH_2 s'est déplacée vers les faibles nombres d'ondes, ce qui signifie que le doublet libre de l'azote a réagi avec le métal en formant la liaison M-N.

Les pics qui apparaissent vers 1610 cm^{-1} et 1608 cm^{-1} correspondant à la liaison C=N dans le cas des ligands L^1 et L^2 , se sont déplacés vers les faibles nombres d'ondes. Cela est dû à la formation de la liaison M-N.

Les pics qui apparaissent entre 1045 et 1248 cm^{-1} dus à la liaison C-O se sont déplacés vers les grands nombres d'ondes, ce qui montre que les atomes d'oxygène se sont liés au métal.

Les pics observés dans le domaine 1271 - 1379 cm^{-1} correspondant à la liaison C-N se sont déplacés vers les grands nombres d'ondes suite à la formation de la liaison M-N.

L'apparition de nouveaux pics entre 447 et 566 cm^{-1} attribués aux liaisons M-N et M-O respectivement, confirme que les ligands se sont liés par les atomes N et O [26,27].

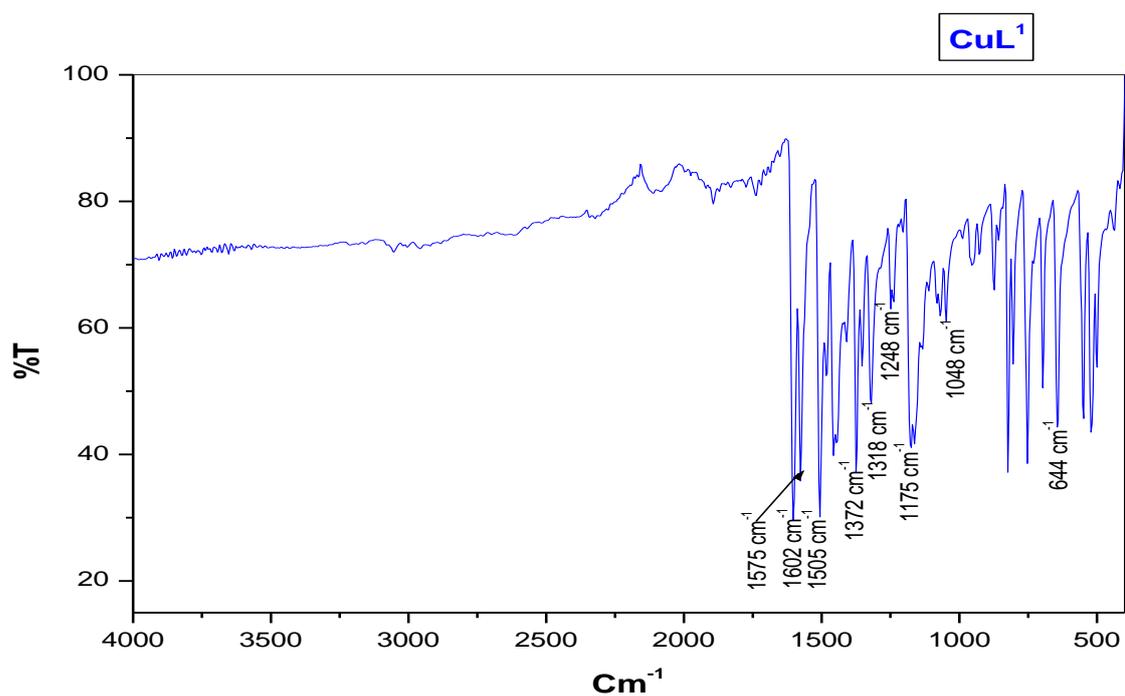


Figure 18 : Spectre IR du complexe CuL¹

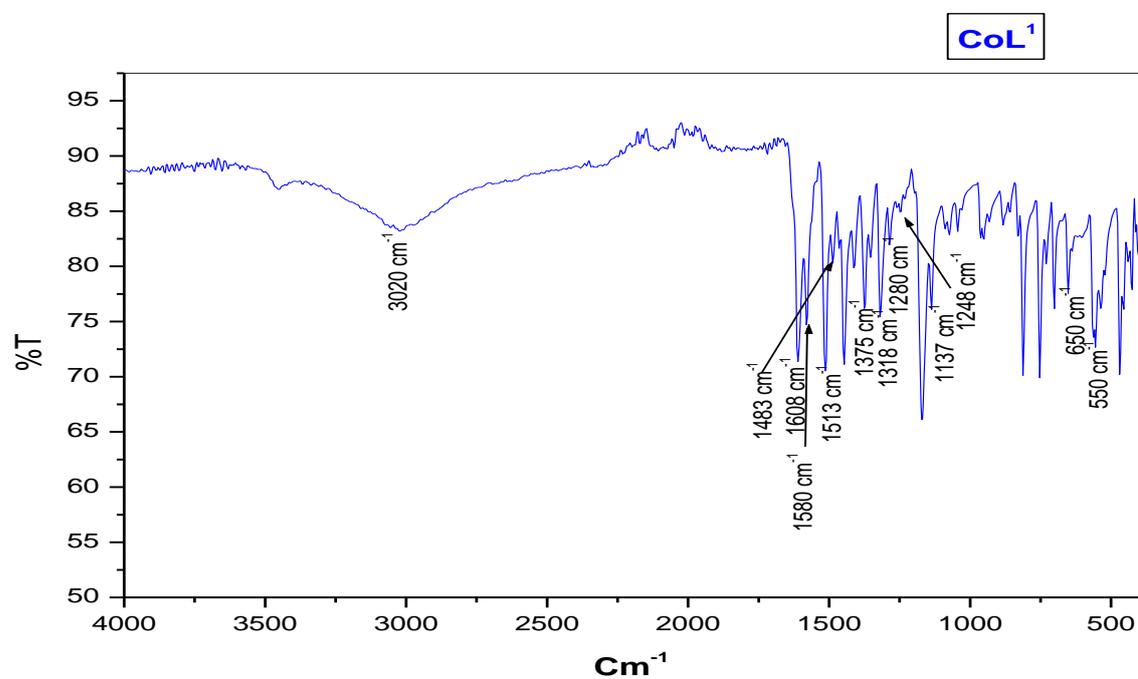


Figure 19 : Spectre IR du complexe CoL¹

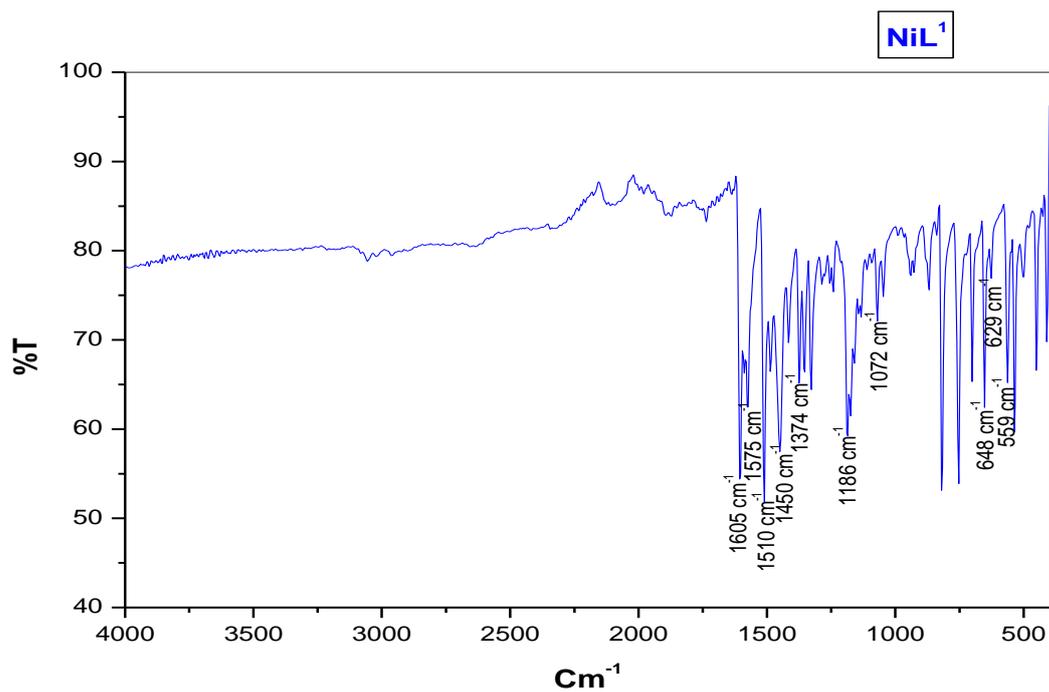


Figure 20 : Spectre IR de complexe NiL¹

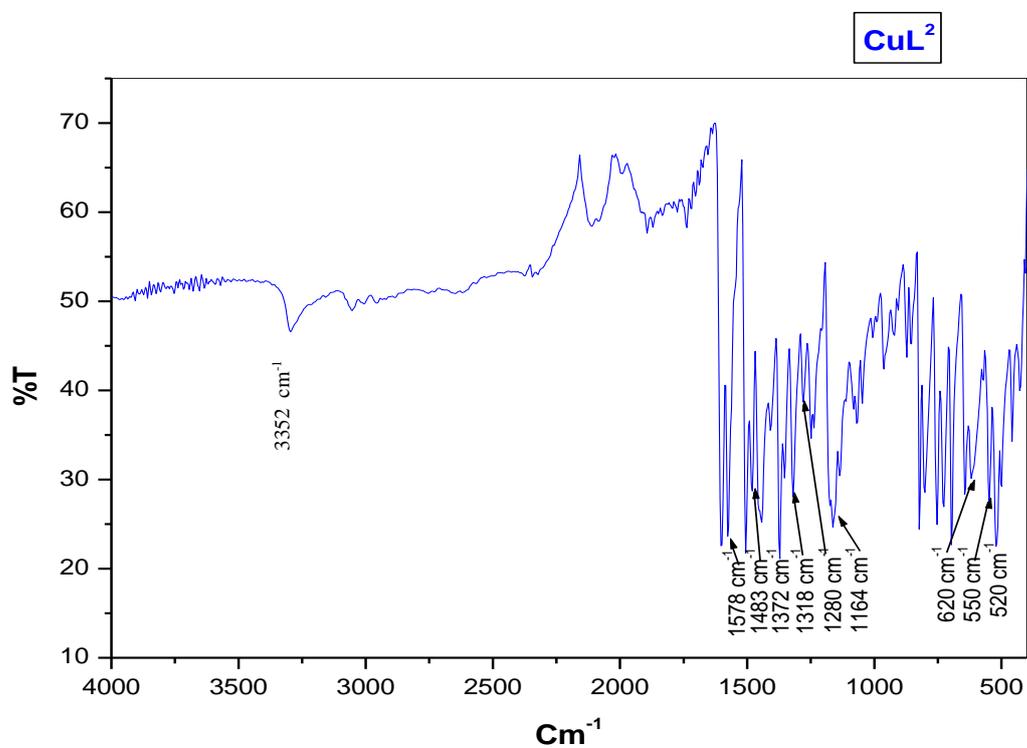


Figure 21 : Spectre IR de complexe CuL²

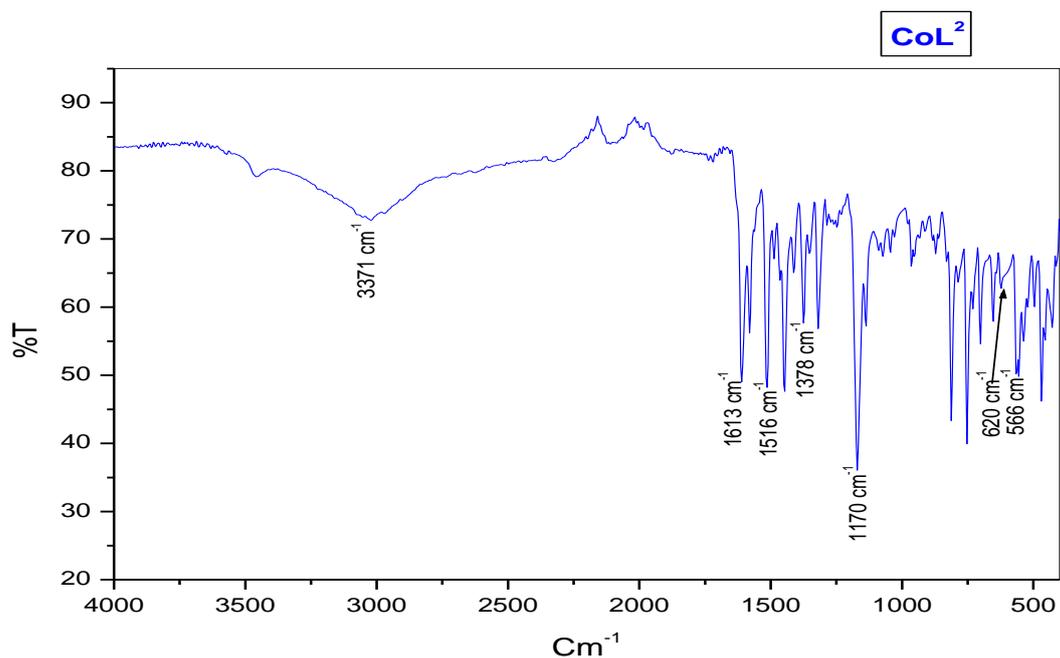


Figure 22 : Spectre IR de complexe CoL^2

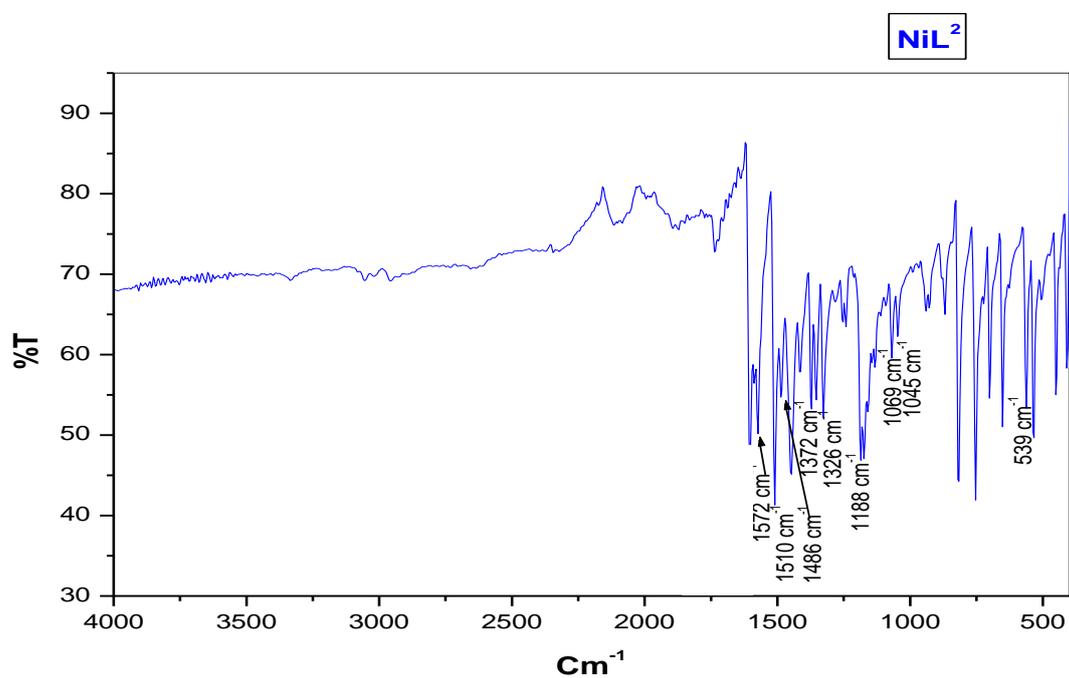


Figure 23 : Spectre IR de complexe NiL^2

Chapitre II : synthèse et caractérisation

Tableau I : Principales bandes IR des ligands et des complexes

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ (O-H)	$\bar{\nu}$ (NH ₂)	$\bar{\nu}$ (C=N)	$\bar{\nu}$ (C=C)	$\bar{\nu}$ (C-N)	$\bar{\nu}$ (C-O)	$\bar{\nu}$ (C-Br)
L ¹	3235	—	1610	1561	1344	1230	625
CuL ¹	—	—	1602	1575	1372	1248 1175	644
CoL ¹	3304	—	1608	1580 1448	1375	1169	642
NiL ¹	—	—	1605	1512 1450	1374	1186	648
L ²	—	3393	1608	1562	1372	1167	623
CuL ²	—	3352	1605	1578 1483	1375	1248 1164	620
CoL ²	—	3371	1613	1518 1448	1378	1170	566
NiL ²	—	—	1602	1510 1448	1372	1188	539

L'analyse de ces spectres montre que dans le cas du cobalt et du nickel, les deux complexes ML¹ et ML² sont identiques car leurs spectres sont superposables, ceci montre que dans ce cas les métaux se sont liés avec le ligand L¹ formé lors de la synthèse du L².

En revanche, dans le cas du cuivre les deux spectres IR de CuL¹ et CuL² sont différents, ça montre que c'est bien le L² qui s'est lié au cuivre, et c'est confirmé par l'apparition de la bande de vibration du groupement NH₂ sur le spectre de CuL² à 3352 cm⁻¹.

II-2- Spectrométrie d'absorption UV- Visible :

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un appareil du type UV-1800 SHIMADZU en utilisant le DMSO comme solvant.

a- Spectres électroniques d'absorption des ligands L¹ et L² :

Les figures 24 et 25 représentent les spectres UV-Visible des solutions des ligands L¹ et L² avec une concentration $C = 1,66 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Le spectre du ligand L¹ donne deux bandes dans le domaine de l'ultra-violet, une vers 298 nm, correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, une autre intense vers 344 nm due à la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Le spectre du ligand L² donne trois bandes dans le domaine de l'ultra-violet dont, une intense enregistrée vers 340 nm correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$, et deux bandes moyennement intenses vers 288 et 386 nm correspondant aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ respectivement [28].

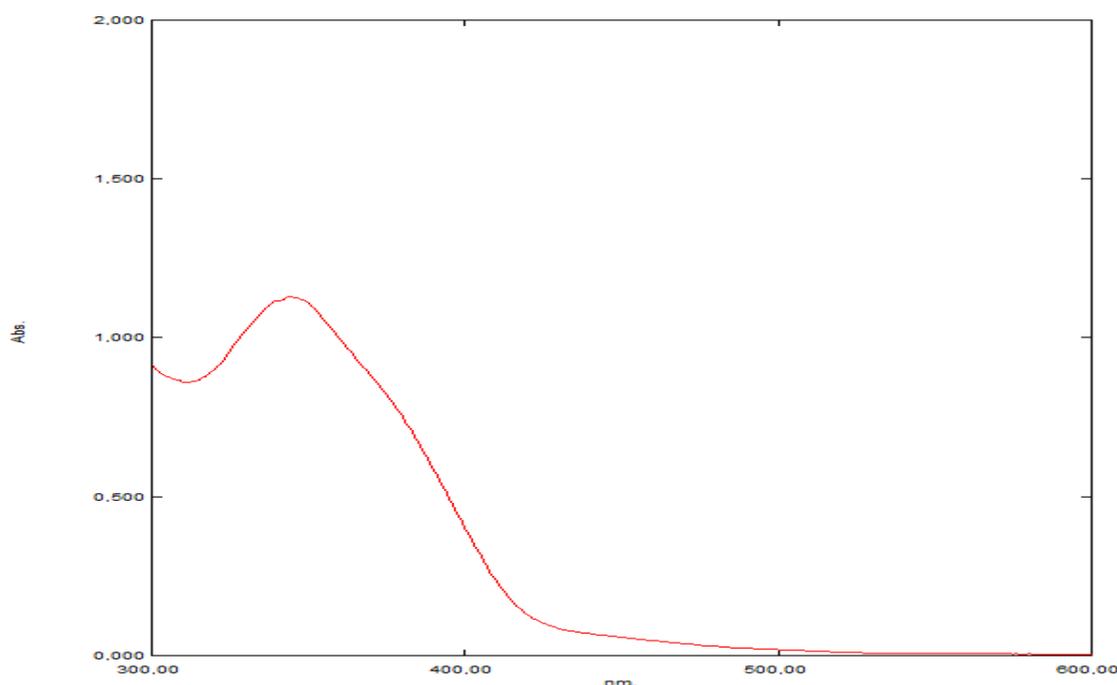


Figure 24 : Spectre UV-Visible du ligand L¹ ($C = 1,66 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

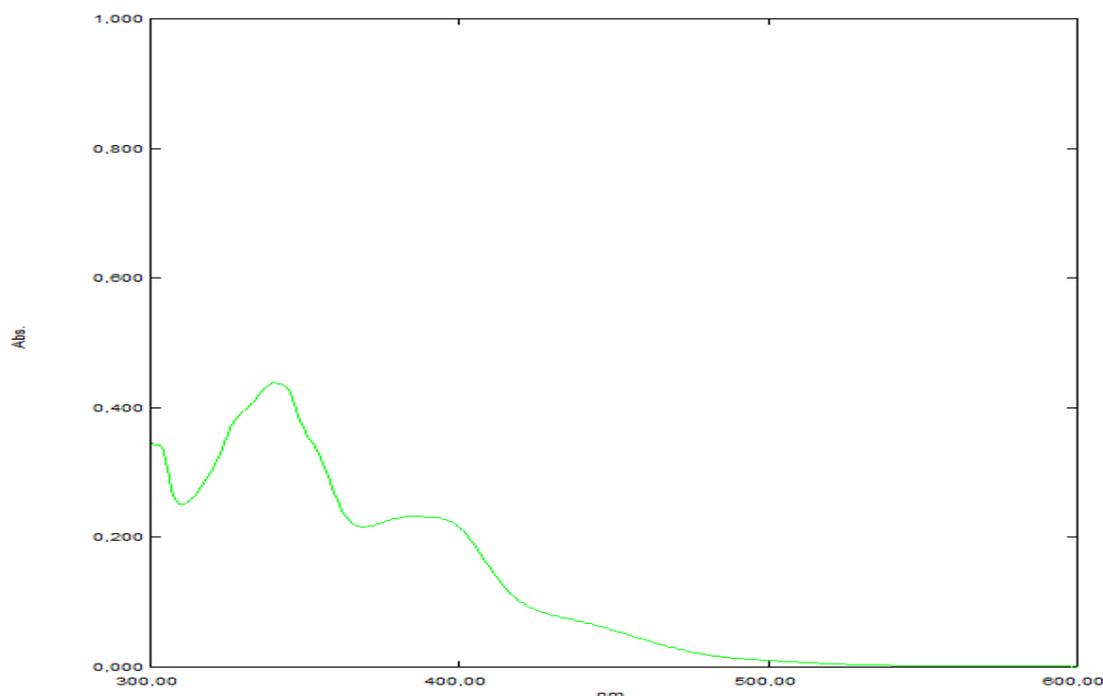


Figure 25: Spectre UV-Visible du ligand L^2 ($C=1,66 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

b- Spectres électroniques d'absorption des complexes :

Sur les spectres des complexes des métaux de transition, apparaissent dans le domaine de l'ultra violet, des bandes intenses dues aux transitions intraligands ($n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$). Dans le domaine du visible apparaissent des bandes de faibles intensités dues aux transitions d-d, nous attribuons ces transitions grâce aux diagrammes de Tanabé-Sugano.

- **Complexes CuL^1 et CuL^2 :**

Les figures 26-27 représentent les spectres d'absorption UV-Visible des complexes du cuivre CuL^1 et CuL^2 .

Dans le cas de CuL^1 , on observe une bande dans le domaine de l'ultra violet à 344 nm, due à une transition intra-ligand $n \rightarrow \pi^*$. Dans le domaine du visible, apparait une bande vers 432 nm due à la transition ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$.

Le spectre du CuL^2 enregistré montre quatre bandes : trois sont observées dans le domaine de l'ultra-violet vers 302 et 340 nm dues à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, et vers 398 nm correspondant à la transition ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$, la quatrième bande est observée dans le domaine du visible à 431 nm due à la transition ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ [24, 2].

Chapitre II : synthèse et caractérisation

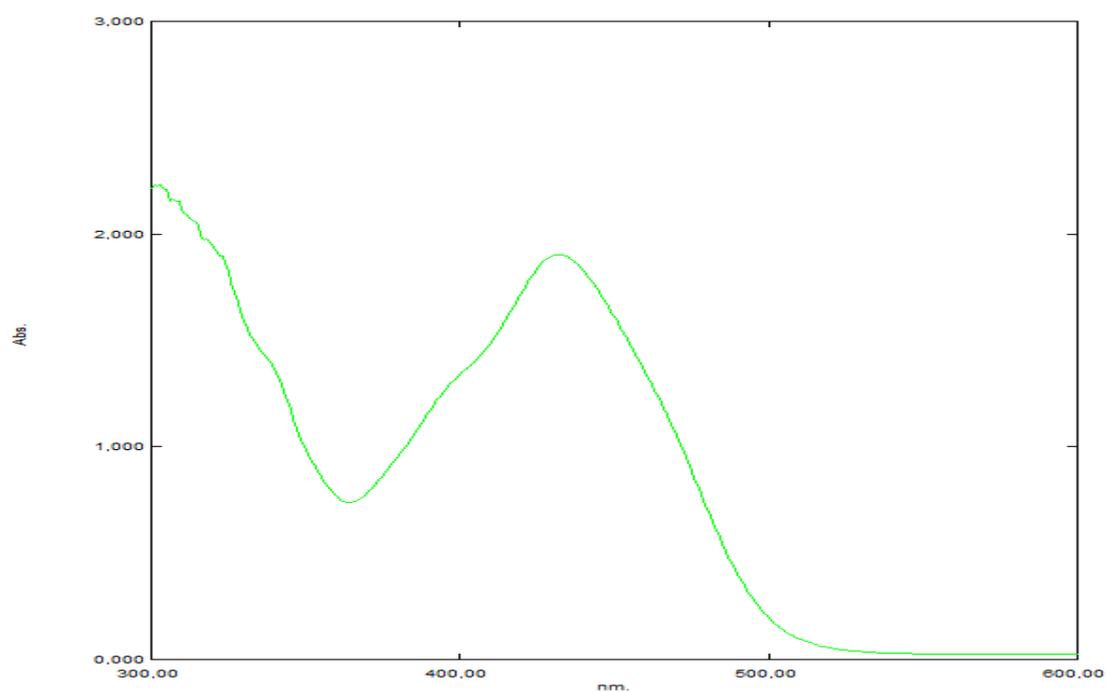


Figure 26 : Spectre UV-Visible du complexe CuL¹ (C= 1,25.10⁻⁴ mol/l)

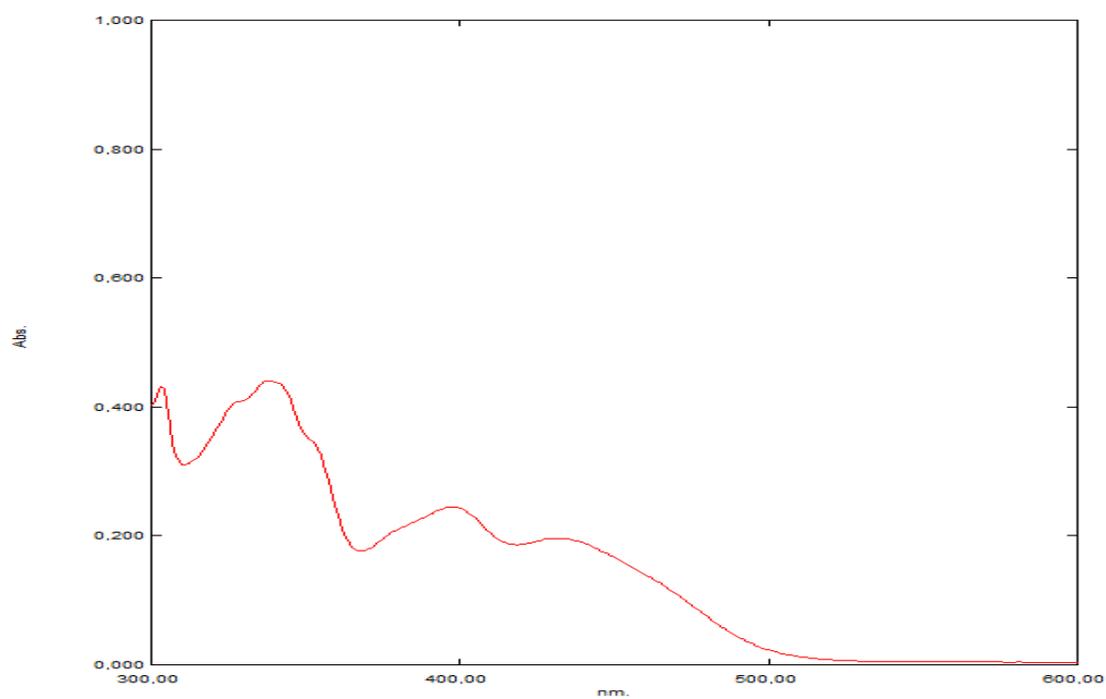


Figure 27 : Spectre UV-Visible du complexe CuL²(C= 1,25.10⁻⁴ mol/l)

Chapitre II : synthèse et caractérisation

- Complexes CoL^1 et CoL^2 :

Les figures 28 et 29 représentent les spectres d'absorption UV-Visible des complexes du cobalt CoL^1 et CoL^2 pour les concentrations $C = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{M}$ et $C = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ respectivement.

D'après le spectre du CoL^1 , deux bandes sont observées dans le domaine de l'ultra-violet. Une vers 344 nm due à la transition ${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ l'autre vers 399 nm due à la transition ${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{A}_{2g} ({}^4\text{F})$, une autre bande enregistrée dans le domaine du visible vers 478 nm correspondant à la transition ${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{2g}$.

Le spectre du CoL^2 montre une apparition de trois bandes, deux vers 333 et 390 nm dans le domaine de l'ultra-violet dues aux transitions ${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ et ${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{A}_{2g} ({}^4\text{F})$ respectivement. Une dans le visible vers 477 nm correspondant à la transition ${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ [24, 2].

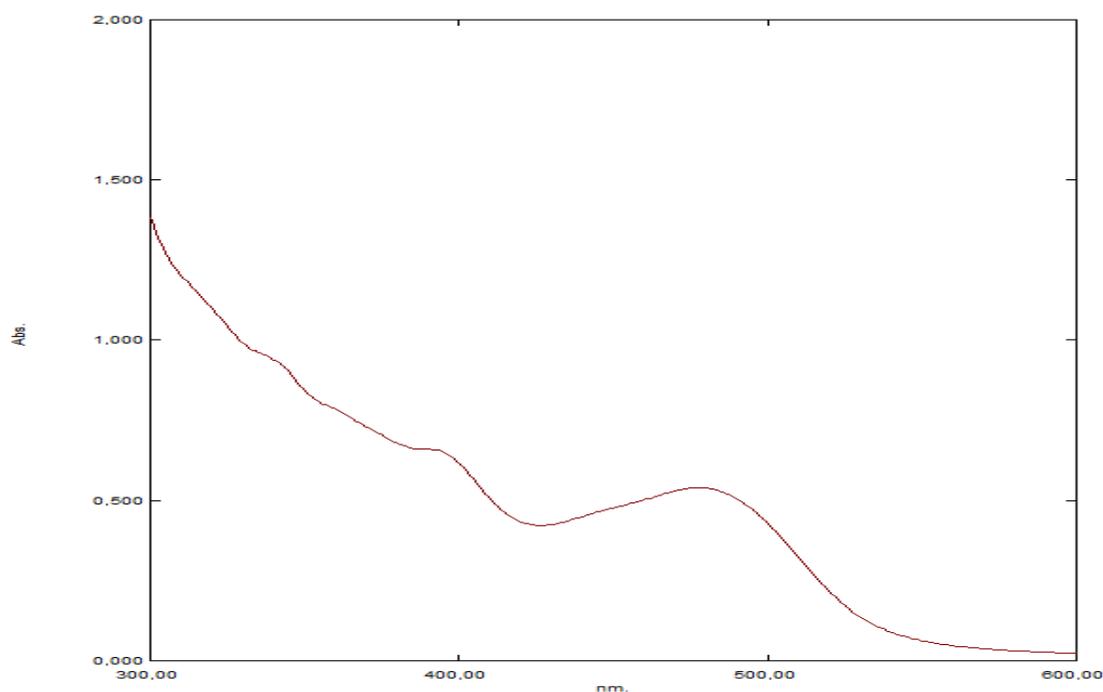


Figure 28 : Spectre UV-Visible du complexe CoL^1 ($C = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)

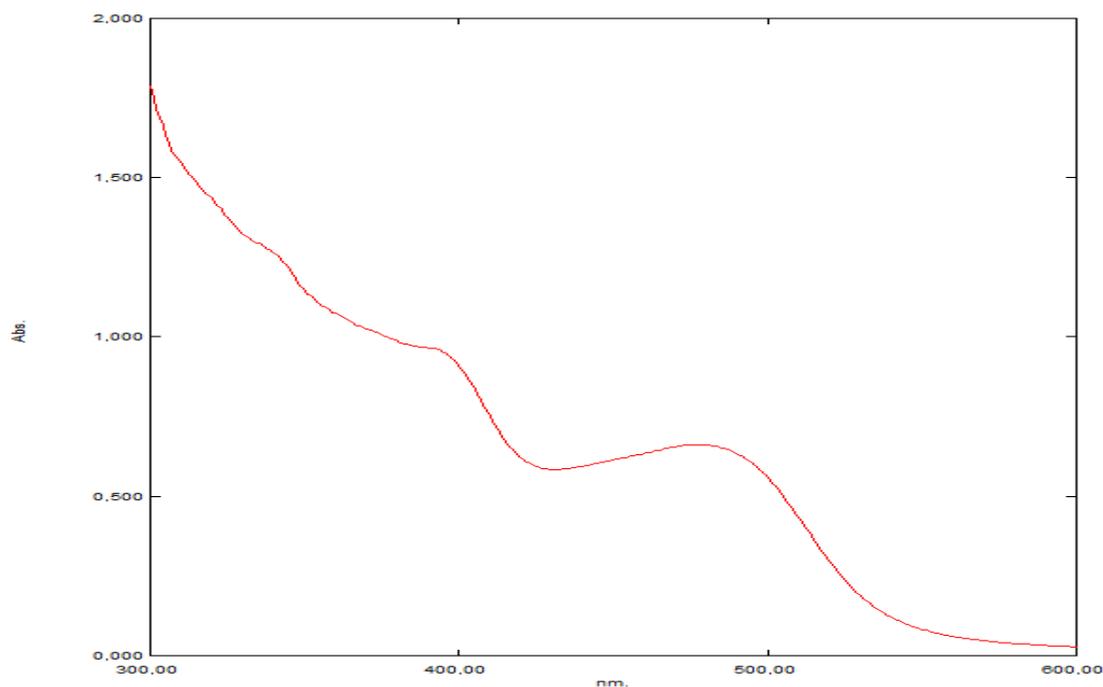


Figure 29 : Spectre UV-Visible du complexe CoL^2 ($C= 2,5 \cdot 10^{-4} \text{mol/l}$)

- **Complexes NiL^1 et NiL^2 :**

Les figures 30 et 31 représentent les spectres d'absorption UV-Visible des complexes du nickel NiL^1 et NiL^2 .

Le spectre du NiL^1 montre deux bandes, une dans le domaine d'ultra-violet vers 379 nm correspondant à la transition ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$, une autre dans le domaine du visible vers 475 nm due à la transition ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}$.

Le spectre du NiL^2 montre aussi deux bandes dont, une enregistrée dans l'ultra-violet à 380 nm due à la transition ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$, une autre dans le visible à 478 nm due à la transition ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}$ [24, 2].

Chapitre II : synthèse et caractérisation

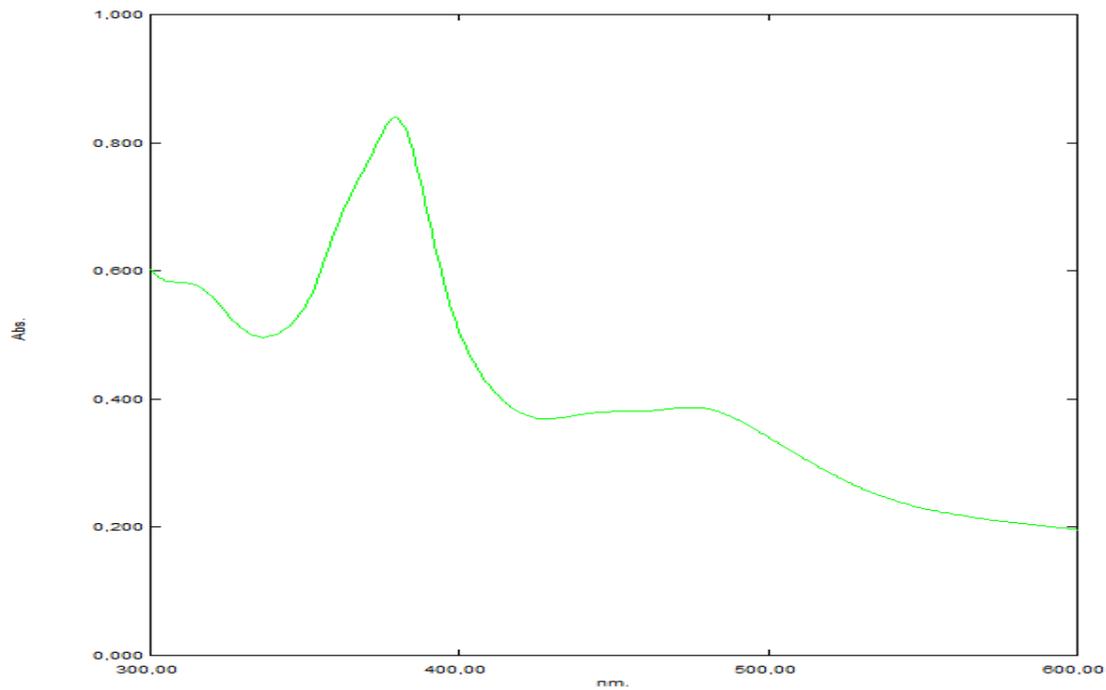


Figure 30 : spectre UV-Visible du complexe NiL¹(C= $1,66 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

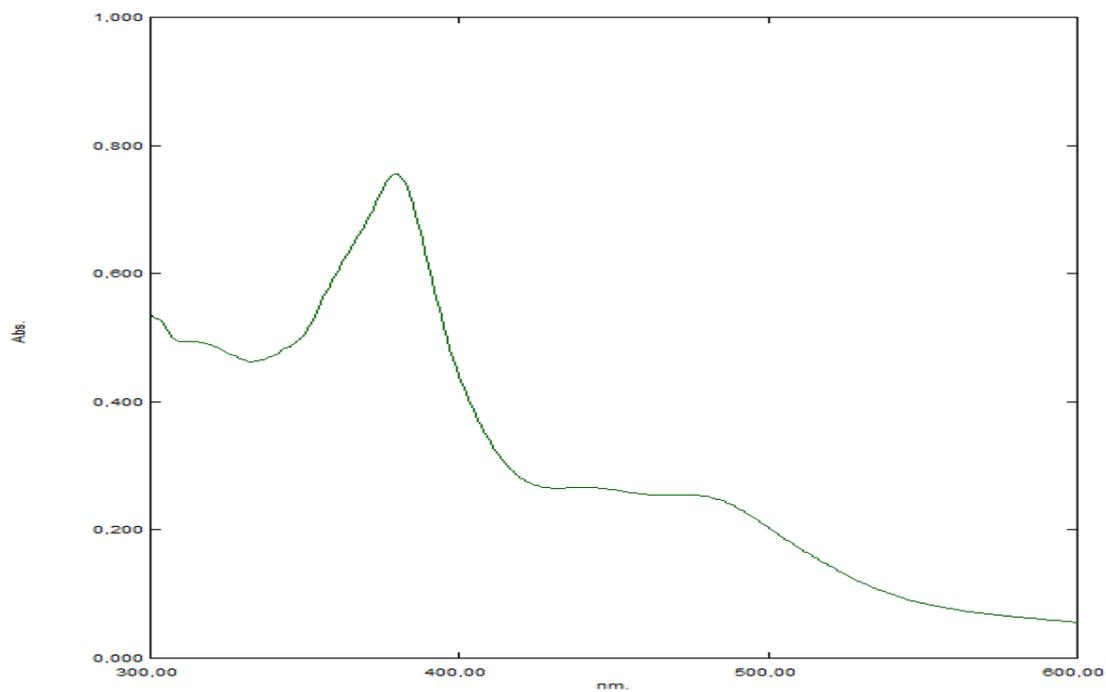


Figure 31 : Spectre UV-Visible du complexe NiL²(C= $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

Chapitre III : étude de pouvoir antioxydant

Chapitre III : Etude de pouvoir antioxydant

On entend souvent parler de stress ou stress oxydatif, ce dernier est loin d'être un problème psychosocial mais plutôt un déséquilibre dans le mécanisme fonctionnel de l'organisme provoqué par des espèces chimiques dites « radicaux libres ». L'intervention des antioxydants est favorisée vu qu'il y a un équilibre permanent entre ces deux familles chimiques radicaux libres et antioxydants. Alors c'est quoi un stress oxydatif ? Qu'est-ce qu'il provoque ? Et quel est le rôle des antioxydants dans ce cas ?

I-Généralités:

I-1- Les radicaux libres :

Les radicaux libres sont des espèces chimiques (atomes ou molécules) instables possédant un électron non apparié sur leurs orbitales externes [29], ils ont une durée de vie allant de 10^{-3} à 10^{-6} secondes vu qu'ils sont très réactifs [30], ils sont produits en faibles quantités par l'organisme, synthétisés par les cellules lors de leurs réaction avec l'oxygène, certaines de ces réactions engendrent des dégâts au sein de la cellule [31]. De nombreuses agressions internes comme une infection, une allergie ... ou externes comme le tabac, l'alcool, la pollution atmosphérique, l'exposition solaire et l'exercice physique intense favorisent la formation de ces espèces [32].

I-2- Le stress oxydant :

Le stress oxydant n'est pas une maladie mais un mécanisme physiopathologique [33], il correspond à un déséquilibre entre la génération d'espèces oxygénées activées et les défenses antioxydants de l'organisme [34]. Il s'agit aussi d'une agression chimique oxydative des constituants de notre organisme, cette oxydation dénature nos protéines, nos lipides, nos sucres et même notre ADN et par là nos membranes cellulaires et cellules [35].

Plusieurs causes mènent au phénomène de stress oxydant comme la production importante d'espèces oxygénés réactives (ERO) observée dans les cellules qui ont subies une irradiation ou une intoxication aux métaux lourds, la défaillance du système de régulation observées en cas d'une anomalie génétique comme le mauvais codage d'une enzyme antioxydante ou d'une carence nutritionnelle [36,37], d'autres causes dites classiques peuvent aussi provoquer ce phénomène tels que le tabagisme, l'alcool, la pollution et l'exercice physique intense.

Le stress oxydatif est impliqué dans plusieurs pathologies, il est pour certaines l'une des causes et pour d'autres une des conséquences. La maladie d'Alzheimer, le rhumatisme,

Chapitre III : Etude de pouvoir antioxydant

les maladies broncho-pulmonaires, affection de la peau, maladies cardiovasculaires, le diabète. Le phénomène de vieillissement est aussi accéléré par le stress oxydatif [38].

I-3- Les antioxydants :

Les antioxydants sont des molécules qui agissent contre l'oxydation causée par les radicaux libres [39], ils possèdent un pouvoir réducteur par leurs capacités à transmettre leurs électrons à un oxydant afin de le rendre plus stable et donc moins réactif [40]. On distingue deux types d'antioxydants:

- **Antioxydants naturels et synthétique:**

La vitamine E appelée aussi tocophérol agit comme antioxydant en donnant des électrons. Les huiles végétales contiennent un certain nombre de constituants de la vitamine E, les formes delta et gamma de la molécule tocophérol sont plus efficaces que l'alpha-tocophérol. L'acide ascorbique est un antioxydant naturel présent en faible concentration dans les matières grasses et les huiles à cause de sa liposolubilité. Un composé semblable à ce dernier, le palmate d'ascorbile(PA) a un pouvoir antioxydant efficace attribuable à sa capacité de donner de l'hydrogène à l'acide ascorbique.

A cause de l'instabilité des antioxydants naturels, des antioxydants synthétiques sont alors utilisés pour stabiliser les matières grasses et les huiles. L'hydroxytoluène butylé (HTB) et l'hydroxyanisole butylé (HAB) sont utilisés comme antioxydants dans les aliments destinés à la consommation, mais suscitent des inquiétudes en cas de consommation en concentrations élevées provoquant une toxicité [41].

- **Activité antioxydante :**

L'activité antioxydante est une activité de piégeage des radicaux libres, évaluée par un test dit anti-radicalaire. Les composés anti-radicalaires réduisent la couleur des radicaux libres et l'intensité de la coloration mesurée au spectrophotomètre est inversement proportionnelle à l'activité anti-radicalaire. Le DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) est connu comme un des tests de mesure de cette activité [42].

Chapitre III : Etude de pouvoir antioxydant

II-Etude de pouvoir antioxydant :

II-1- Le DPPH :

Le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle de formule $C_{18}H_{12}N_5O_6$, est un radical libre possédant un électron non apparié sur l'atome d'azote, la délocalisation de ce dernier lui confère une stabilité et provoque la couleur violette qui devient jaune pâle lors de la neutralisation, il est caractérisé par une bande d'absorption maximale vers 517 nm [43].

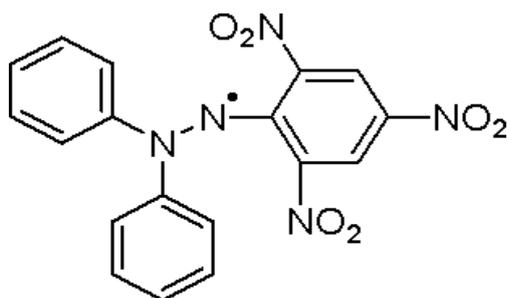


Figure 32 : Structure chimique du radical libre DPPH

Le piégeage des radicaux libres par des antioxydants dépend de deux mécanismes : la libération de l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle ou par la libération d'un électron. Dans le cas des composés phénoliques, le mécanisme principal de piégeage des radicaux libres est un transfert de l'atome de H sur le DPPH.

II-2- Test au DPPH :

On prépare une solution du DPPH de concentration de 5.10^{-4} mol/l dans 10 ml de DMSO [43].

On a: $M_{DPPH} = M(C_{18}O_6N_5H_{12}) = 394,32$ g/mol, $C = 5.10^{-4}$ M et $V_{DMSO} = 10.10^{-3}$ l

$n = C.V = m/M$ d'où : $m = n .M$

Donc : $n_{DPPH} = 5.10^{-6}$ M et $m_{DPPH} = 0,00197$ g

Dans des fioles de 10 ml, on prépare les solutions des différents composés (ligands et complexes) à la même concentration que celle du DPPH. Des mélanges sont ensuite préparés comme suit :

Mélange 1 : dans une éprouvette de 10 ml, on introduit 400 μ l de la solution du DPPH à laquelle on ajoute 500 μ l de la solution de composé à tester et on complète à 4 ml avec du DMSO.

Chapitre III : Etude de pouvoir antioxydant

Mélange 2 : dans une éprouvette de 10 ml, on introduit 400 μ l de la solution du DPPH à laquelle on ajoute 1000 μ l de la solution du composé à tester et on complète à 4ml avec du DMSO.

Mélange 3(contrôle) : dans une éprouvette de 10 ml, on met 400 μ l de la solution du DPPH et on complète avec du DMSO jusqu'au 4 ml.

Les mélanges préparés sont ensuite laissés reposer pendant 30 min à l'abri de la lumière (couvert de papier aluminium). Une mesure d'absorbance est enfin effectuée à 517 nm [3].

Résultats :

L'absorbance obtenue pour la solution contrôle est $A=0,896$.

Les absorbances obtenues pour les deux concentrations sont regroupées dans le tableau ci-après :

Tableau II : les absorbances des composés à différentes concentrations.

Composés	Absorbance A $C=6,25 \cdot 10^{-5}$ M	Absorbance A $C= 1,25 \cdot 10^{-4}$ M
L ¹	0,554	1,068
CuL ¹	0,362	0,478
CoL ¹	0,608	0,837
NiL ¹	0,973	0,916
L ²	0,370	0,348
CuL ²	0,499	0,899
CoL ²	0,648	0,698
NiL ²	0,403	0,734

II-3- Calcul de l'activité antioxydante :

L'activité est calculée selon la formule suivante :

$$\text{Activité antioxydant \%} = [(A_c - A_{\text{éch}}) / A_c] * 100$$

Où : A_c est l'absorbance du contrôle

$A_{\text{éch}}$ est l'absorbance de l'échantillon

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Chapitre III : Etude de pouvoir antioxydant

Tableau III : l'activité anti-oxydante des différents composés en pourcentage.

composés	% Activités antioxydants	
	C= $6,25 \cdot 10^{-5}$ M	C= $1,25 \cdot 10^{-4}$ M
L ¹	38,169	—
CuL ¹	59,598	46,65
CoL ¹	32,14	6,58
L ²	58,70	61,16
CuL ²	44,30	—
CoL ²	27,67	22,098
NiL ²	55,02	18,08

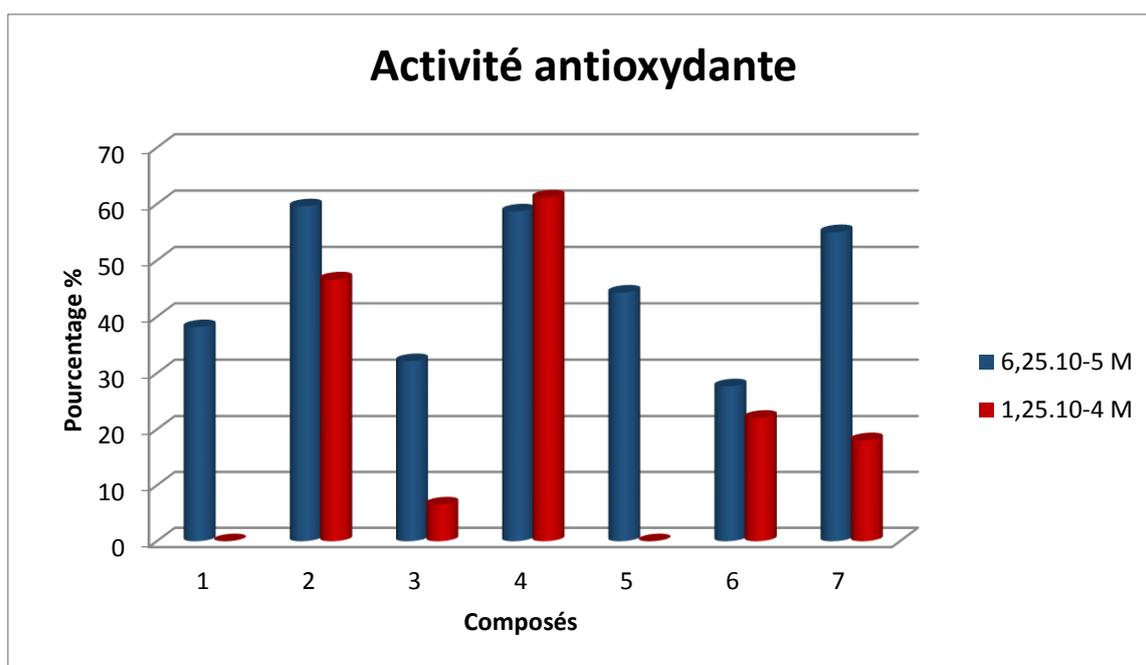


Figure 33 : Pourcentage de l'activité anti-oxydante des composés

Où :

1	2	3	4	5	6	7
L ¹	CuL ¹	CoL ¹	L ²	CuL ²	CoL ²	NiL ²

Chapitre III : Etude de pouvoir antioxydant

II-4- Discussion des résultats :

Tous les composés testés sont actifs et ont un pouvoir anti oxydant vis-à-vis du DPPH mis à part le complexe NiL^1 .

Une activité anti-oxydante moyenne pour L^1 qui augmente lors de sa complexation avec le cuivre et diminue avec le cobalt.

Une activité anti-oxydante importante pour L^2 qui diminue lors de sa complexation avec les métaux.

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

Nous avons comparé nos résultats à ceux rapportés pour le ligand N, N'-bis (salicylidène)-orthophénylène diamine [3] regroupés dans le tableau ci-après afin de voir l'effet de l'atome de brome. Nous avons constaté que nos composés sont plus actifs montrant ainsi que le brome a favorisé le pouvoir antioxydant, ce qui prouve aussi qu'il participe au mécanisme de réaction avec le DPPH.

Tableau IV : le pourcentage des activités anti-oxydantes du ligand N, N'-bis (salicylidène)-orthophénylène et des complexes.

Composé	Activité anti-oxydante %	
	$6,25 \cdot 10^{-5}$ M	$1,25 \cdot 10^{-4}$ M
Salophen	11,44	12,24
Cu /Salophen	40,19	41,71
Cu/Salophen /KSCN	3,08	24,67

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion :

Durant ce travail, on a synthétisé, caractérisé et évalué le pouvoir antioxydant de deux ligands bases de Schiff et leurs complexes avec les métaux de transition cuivre, nickel et cobalt.

La condensation de l'ortho-phenylène diamine avec le 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde nous a permis de synthétiser deux bases de Schiff, dont la réaction avec les métaux de transition permet la formation de différents complexes.

La caractérisation des composés synthétisés a été réalisée par deux méthodes spectroscopiques : l'infrarouge et l'UV-Visible.

La spectroscopie infrarouge a confirmé la formation des ligands et des complexes, elle nous a permis de déterminer les atomes donneurs, et d'identifier les liaisons métal-ligand formées.

Le pouvoir antioxydant des ligands et des complexes a été évalué en effectuant un test au DPPH.

L'étude a montrée que tous les composés sont actifs vis-à-vis du DPPH sauf le complexe NiL¹.

L'activité antioxydante du ligand L¹ augmente lors de sa complexation avec le cuivre et diminue avec le cobalt, par contre celle du ligand L² est importante et diminue après sa complexation avec les différents métaux.

L'étude a montré aussi que l'atome de brome favorise le pouvoir antioxydant et participe au mécanisme réactionnel avec le DPPH.

Bibliographie

Liste des références

- [1] R. Radfard and A. Abedi, "Synthesis and Characterization of New Schiff Bases of Ethylenediamine and Benzaldehyde Derivatives , Along with Their Iron Complexes," *J. Appl. Chem. Res.*, vol. 9, pp. 59–65, 2015.
- [2] R. Maheswari and J. Manjula, "Synthesis , Characterization and Biological Applications of Benzohydrazide derivatives," *Int. J. Appl. Res.*, vol. 1, no. 2394–7500, pp. 587–592, 2015.
- [3] W.Redjda, "synthèse, caractérisation et pouvoir antioxydant des complexes Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec une base de schiff et l'ion thiocyanate ", *Mémoire master "Anal. Chim"*, Univ Bejaia. 2014.
- [4] N. K. MOUSSAOUI Nassima, "Complexes d'oxo-Vanadium (IV) avec des bases de Schiff: synthèse, caractérisation et pouvoir antioxydant," *Mémoire master " Chim. des matériaux,"* Univ Bejaia. 2015.
- [5] O. D. BOUZERA Safia, "Synthèse, caractérisation et pouvoir antioxydant de complexes de lanthanides avec des bases de Schiff tétradentés," *Mémoire master " Anal. Chim"*, Univ Bejaia . 2014.
- [6] Sidney F.A. Kettle, *physico-chimie inorganique*, De Boeck. Belgique, 1999.
- [7] E. W. Richard Manduit, *chimie générale*, Dunod. Paris, 2008.
- [8] Y. Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes*, Ecole polytechnique, 2003.
- [9] A. Ringdom, *les complexes en chimie analytique*, Dunod. Paris, 1967.
- [10] P. Goel, D. Kumar, and S. Chandra, "Schiff 's Base Ligands and Their Transition Metal Complexes as Antimicrobial Agents," *J. Chem. , Biol. Phys. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 1946–1964, 2014.
- [11] M. Usharani, E. Akila, P. Jayaseelan, and R. Rajavel, "Structural Elucidation of Newly Synthesized Potentially Active Binuclear Schiff Base Cu(II), Ni(II), Co(II) and Mn(II) Complexes Using Physicochemical Methods," *Int. J. Sci. Eng. Res.*, vol. 4, no. 7, pp. 1055–1064, 2013.
- [12] N. Glinka, *Chimie Générale*, Masson. 1981.
- [13] "Généralités sur les éléments de transition," pp. 10–12.
- [14] Janiak Christoph, "Engineering coordination polymers towards applications," *R. Soc. Chem. Trans.*, pp. 2781–2804, 2003.
- [15] A. Prakash and D. Adhikari, "Application of Schiff bases and their metal complexes-A review," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 3, no. 4, pp. 1891–1896, 2011.
- [16] Shalin Kumar, Durga Nath Dhar, and P. N. Saxena, "Applications of metal complexes

Liste des références

- of Schiff bases-A review,” vol. 68, pp. 181–187, 2009.
- [17] B. L. Stanley T. Crooke, *Antisense Research and Applications*, Illustrée. 1993.
- [18] D.R.Browning, *Méthodes spectroscopiques*, Masson. 1974.
- [19] R. Nicolas, *chimie organique, Généralités, Etudes des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques*, 2^{ème} édition. Bruxelles, 2011.
- [20] P. R.Lorry, Taylor, Richard, B.Popp, D.Bruce, *Instrumental methods for déterming elements sclection and applications*. VCH, 1994.
- [21] E.Biémont, *Spectroscopie moléculaire*, De Boeck. Belgique, 2008.
- [22] E. M. MEILIA INNES KURNIAWAN, ZULFI ABDULLAH, AYU RAHMADANI, RAHMIANA ZEIN, “Isotherm and Kinetic Modeling of Pb(II) and Cu(II) Uptake by *Annona muricata* L. Seeds,” *Asian J. Chem.*, vol. 26, no. 12, pp. 3588–3594, 2014.
- [23] Rosenani A. Haque and M.A. Salam, “Synthesis, spectroscopic properties and biological activity of new mono organotin(IV) complexes with 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde-4, 4-dimethylthiosemicarbazone,” *Inorg. Chem.*, vol. 1, pp. 1–11, 2015.
- [24] P. E. Aranha, M. P. Santos, S. Romera, and E. R. Dockal, “Synthesis , characterization , and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium (III) complexes,” *Polyhedron*, vol. 26, no. 7, pp. 1373–1382, 2007.
- [25] Chandra Sulekh and K. Anil, “Electronic , epr and magnetic studies of Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with thiosemicarbazone (L 1) and semicarbazone (L 2) derived from pyrole-2-carboxyaldehyde,” *Spectrochim. Acta Part A*, vol. 67, pp. 697–701, 2007.
- [26] “Tabele des friquences de vibration caracteristiques en IR,” *Univ. Mohammed V-Agdal/Faculté des Sci.*, pp. 1–5.
- [27] Y. Harinath, D. H. Kumar, B. N. Kumar, C. Apparao, and K. Sessaiah, “Synthesis , spectral characterization and antioxidant activity studies of a bidentate Schiff base , 5-methyl thiophene-2-carboxaldehyde-carbohydrazone and its Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Zn (II) complexes,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 101, pp. 264–272, 2013.
- [28] S. Ö. Nurşen Sari, “synthesis , characterization and selectivity studies of poly (acrylamide) incorporating schiff bases,” *Chinese J. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 5, pp. 675–683, 2009.
- [29] Y. Fang, S. Yang, and G. Wu, “Free Radicals, Antioxidants, and Nutrition,” *Nutrition*,

Liste des références

- vol. 18, no. 2, pp. 872–879, 2002.
- [30] J. O. Defraigne and J. Pincemail, “STRESS OXYDANT ET ANTIOXYDANTS : mythes et réalités,” *Med Liège*, no. 1, pp. 10–19, 2008.
- [31] A. R. B. Jacques, *Biochimie métabolique*, ellipses. 2004.
- [32] J. B. D. Jacques, *Radicaux libres et stress oxydant, aspect biologiques et pathologiques*, Lavoisier. 2005.
- [33] D. Mercon, “Le Stress Oxydatif,” Unilabs. 2010.
- [34] J. Haleng, J. Pincemail, J. O. Defraigne, C. Charlier, and J. P. Chapelle, “Le stress oxydant,” *Rev Med Liege*, vol. 62, no. 10, pp. 628–638, 2007.
- [35] P. L. C. Boulanger, *Biologie et pathologie de cœur et des vaisseaux*, John Libbey Eurotext. 2007.
- [36] B. Cardey, “Étude Théorique Des Mécanismes D ’ Oxydation De Thiols En Milieu D ’ Intérêt Biologique,” Thèse de Doctorat, Chimie. 2007.
- [37] B. Garait, “Le stress oxydant induit par voie métabolique ou par voie gazeuse et effet de la glisodin,” Thèse de Doctorat, Biologie cellulaire. 2006.
- [38] A. Favier, “Le stress oxydant Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique,” *Actual. Chim.*, pp. 108–115, 2003.
- [39] J. O. Defraigne and J. Pincemail, “Stress oxydant et antioxydants : mythes et réalités,” *Med Liège*, no. 1, pp. 10–19, 2008.
- [40] Y. Bossé, D. R. Joannisse, and M. R. Boulay, “Modulations rédox de la contraction musculaire,” *Mov. Sport Sci.*, no. 5, pp. 7–31, 2003.
- [41] J. W. Hilton and D. Ph, “Les antioxydants roles , types et necessites dans les aliments pour animaux de compagnie,” *nutrition*, vol. 30, pp. 834–837, 1989.
- [42] K. Arab and O. Bouchenak, “Évaluation de l’activité biologique des feuilles de l’olivier sauvage et cultivé,” *Afrique Sci.*, vol. 9, no. 3, pp. 159–166, 2013.
- [43] C. Popovici and I. Saykova, “Evaluation de l ’ activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH,” *Rev. génie Ind.*, vol. 4, pp. 26–39, 2009.

Résumé :

Deux ligands bases de Schiff ont été synthétisés par condensation entre le 5-bromo-2-hydroxybenzaldéhyde avec l'ortho phénylène diamine. Leurs complexes avec le Cu(II), Co(II) et Ni(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 de Cu(II), Co(II) et Ni(II), DPPH.

Abstract:

The condensation of 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde with ortho phenylene diamine gave the Schiff base, which is used as ligand to coordinate the Cu (II), Co (II) and Ni (II) chlorides leading to complexes. All the compounds are characterized by two spectroscopic methods: infrared spectra and UV-Vis spectroscopy.

Afterwards, the compound's antioxidant power evaluated using a DPPH test.

Keywords: Schiff base, Copper (II), Cobalt (II) and Nickel (II) comple

