



Mémoire de Master

Présenté par :

- Laidaoui Saliha
- Ouehnia Tassadit

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

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

**Complexes des métaux de transition avec une
base de Schiff : synthèse, caractérisation et
pouvoir antioxydant**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} BARKA Fatiha	Chimie	Examineur
Mr ZIDANE Youcef	Chimie	Examineur
M ^{me} BELAID Sabrina	Chimie	Encadrant

2020-2021

Remerciements

En préambule à ce mémoire nous remerciant ALLAH qui nous aide et Nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude

Pour réaliser ce travail, nous avons été aidés, conseillé et soutenu par de nombreuses personnes que nous aimerons remercier.

Nous tenons à remercier Mme Belaid Sabrina, pour son encadrement, pour nous avoir orienté, aidé, en nous faisant bénéficier de ses connaissances, de son soutien constant et de ses conseils qu'elle nous a prodigué tout au long de ce travail. Qu'elle trouve ici nos sentiments De gratitude et de profonde reconnaissance.

Nous remercions vivement les membres du jury d'avoir accepté de lire et de juger ce travail.

Nous désirons aussi remercier tous le personnel du laboratoire de chimie, ainsi que le laboratoire de génie des procédés.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragé au cours de la

Réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à : mes chers parents, qui tiennent une place immense dans mon cœur. Papa, Maman vous resterez toujours une vraie école de la vie, je ne cesse d'apprendre tous les jours avec vous.

Vous avez toujours été là pour moi, et à aucun moment vous n'avez cessé de me couvrir de votre tendresse.

*Pour votre patience dans les moments difficiles et votre amour constant, recevez ce mémoire en guise de remerciement et témoignage de ma plus
Profonde gratitude.*

*A ma chèresœur Mounia, mon cher frère Bachir
A ma chère tante Reguia et ses enfants ines, adam, yasser
A toute ma famille*

*A toute mes amies surtout ma chère copine Radia, ainsi que à mon
Binôme Tassadit*

*A tous ceux qui me sont chers
A tous ceux qui m'aiment
A tous ceux que j'aime*

Salîha

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma précieuse offre du dieu, mes très cher parents, source de vie, d'amour et d'affection qui n'ont jamais cessé de me conseiller, encouragé et soutenir tout au long de mes études.

A toi ma chère grand-mère que j'adore énormément, que dieu te donne une longue et joyeuse vie.

A mes sœurs et leurs enfants et à mon précieux frère, source d'espoirs et de motivation.

A mon soutien moral et source de joie et de bonheur, mon cher « Moumen », je te remercie tu étais toujours à mes coté.

A ma binôme « Salîha » et mes amis...

Au nom de l'amitié qui nous réunit,

Et au nom de nos souvenirs inoubliables

A tous ceux qui me sont chers.

Tassadit

Sommair

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction.....1

Chapitre I : Mise au point bibliographique

I.1. Introduction.....2

I. 2. Généralit sur les complexes.....2

I.3. Formation et structure des complexes.....4

I.3.1.1. La théorie de la liaison de valence (Pauling).....4

I.3.1.2. La théorie de champ cristallin.....4

I.3.1.3 .La théorie des orbitales moléculaires.....5

I.3.2. Structure géométrique des complexes.....5

I.3.3. Classification des complexes.....5

I.3.4. Facteur influençant la stabilité d'un complexe.....6

I.4. Aperçu sur les métaux de transition.....6

I.4.1. Les propriétés des métaux de transition.....7

I.4.2. Utilisation des métaux de transition.....7

I.4.3. Aperçu sur les métaux utilisés.....8

I.4.3.1. Le cuivre.....8

I.4.3.2. Le nickel.....8

I.4.3.3. Le cobalt.....8

I.5. Aperçu sur les ligands.....9

I.5.1. Définition d'un ligand.....9

I.5.2. Les différents types des ligands.....9

I.5.2.1. Ligands ambidentés.....9

I.5.2.2. Les ligands pontants.....10

I.5.2.3. Les ligands chélatants.....10

I.5.2.4. Les ligands macrocycle.....11

I.6. Aperçu sur les bases de Schiff.....	12
I.6.1. Définition d'une base de Schiff.....	12
I.6.2. Synthèses de base de Schiff.....	13
I.6.3. Les propriétés des bases de Schiff.....	14
I.6.4. Classification des bases de Schiff.....	14
I.6.4.1. Base de Schiff monodentate.....	14
I.6.4.2. Base de Schiff bidentate.....	14
I.6.4.3. Base de Schiff tridentates.....	16
I.6.4.4. Base de Schiff tétradentates.....	17
I.6.4.5. Base de Schiff pentadentate.....	18
I.6.4.6. Base de Schiff hexadentate.....	18
I.6.5. Ligands bases de Schiff.....	19
I.6.6. Application des bases de Schiff et leurs complexes.....	19
I.7. Méthode de caractérisation.....	20
I.7.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).....	20
I.7.2. Spectroscopie UV-Visible.....	21

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Synthèse du ligand.....	23
II.2. Synthèse des complexes M-Ligand.....	24
II.3. Caractérisation par spectrométrie infra-rouge.....	25
II.3.1. Spectre IR du ligand Sapho.....	25
II.3.2. Spectre IR des complexes métal-Sapho.....	26
II.4. Caractérisation par spectrométrie UV-Visible.....	29
II.4.1. Complexe de Cu-Sapho.....	29
II.4.2. Complexe du Ni-Sapho.....	30
II.4.3. Complexe du Co/Sapho.....	31

Chapitre III : Etude du pouvoir antioxydant

III.1. Introduction	33
III.2. Les radicaux libres.....	33

III.3.Stress oxydant.....	33
III.3.1.Les cause de stress oxydant.....	34
III.3.2.Les maladies causées par le stress oxydant.....	34
III.4.Les antioxydants.....	34
III.4.1.Origines des antioxydants	34
III.4.2.Application des antioxydants.....	35
III.5.Activité antioxydant.....	35
III.6.Définition du DPPH.....	35
III .7.Test au DPPH.....	36
III .8.Discussion.....	38
Conclusion.....	39
Références bibliographiques.....	40

Liste des figures :

Figure I.1 : Les deux principales géométries en coordinence 4.....	3
Figure I.2 : Les deux isomères de MA_2B_2 des géométries planes carrées.....	3
Figure I.3 : La géométrie octaédrique Dans l'octaèdre.....	4
Figure I.4 : Exemple de complexe monométallique.....	5
Figure I.5 : Exemples de complexes(Trimétallique, Bimétallique).....	6
Figure I.6 : Tableau périodique des éléments.....	7
Figure I.7 : Ligands ambidentate.....	10
Figure I.8 : Ion complexe avec un ligand pontant.....	10
Figure I.9 : complexe avec ligand chélate.....	11
Figure I.10 : Ether couronne : le 18-crown-6.....	11
Figure I.11 : Structure d'une base de Schiff.....	12
Figure I.12 : Mécanisme de la réaction de formation d'une base de Schiff.....	14
Figure I.13: Exemple d'une base de Schiff monodentate.....	15
Figure I.14: Exemples d'une base de Schiff bidentates.....	15
Figure I.15 : Exemple de base de Schiff bidentates à (NO) donneurs.....	16
Figure I.16 : Base de Schiff tridentates (ONO donneurs.....	16
Figure I.17 : Base de Schiff tridentates (NON donneurs).....	16
Figure I.18 : Exemple d'une base de Schiff tétradentates (NNOO donneurs).....	17
Figure I.19: Bases de Schiff tétradentates (NNNO donneurs).....	17
Figure I.20: Bases de Schiff pentadentate (N_2O_3 donneurs).....	18
Figure I.21: Base de Schiff pentadentate (N_3O_2 donneurs).....	18
Figure I.22: Exemple d'une base de Schiff hexadentate.....	18
Figure I.23 : Dispositif de l'infrarouge.....	20
Figure I.24: Principe de l'UV-visible.....	22
Figure II.1 : Schéma structural de Sapho.....	23
Figure II.2: mécanisme de la synthèse du Sapho.....	23
Figure II.3 : Synthèse des complexes.....	24
Figure II.4 : Spectre IR de Sapho.....	25

Figure II.5: Spectre IR du complexe Cu/Sapho.....	26
Figure II.6: Spectre IR du complexe Co/Sapho.....	27
Figure II.7: Spectre IR du complexe Ni/Sapho.....	27
Figure II.8: Spectre UV-Visible du complexe de Cu / Sapho.....	29
Figure II.9 : Spectre UV-Visible du complexe de Cu / Sapho.....	30
Figure II.10: Spectre UV-Visible du complexe Ni/Sapho.....	31
Figure II.11 : Spectre UV-Visible du complexe Co/Sapho.....	31
Figure II.12: Spectre UV-Visible du complexe Co/Sapho.....	32
Figure III.1 : formule chimique du DPPH.....	35
Figure III.2 : Spectre d'absorption du DPPH dans le DMS.....	36
Figure III.3 : pourcentage de l'activité antioxydant du ligand et des complexes.....	38

Liste des tableaux :

Tableaux I: principales bandes d'absorption IR du ligand et ces complexes.....	28
Tableau II: Principals bandes d'absorption UV-Visible des complexes de cuivre, cobalt et Nickel.....	32
Tableau III : Les absorbances des différents composés à différentes concentrations.....	37
Tableau IV : Le pourcentage des activités antioxydants des différents composés.....	37

Introduction

Introduction:

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches, parmi elles, celles concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques comme les bases de Schiff [1-2].

L'étude des composés bases de Schiff (imines) a connu un essor considérable durant les trois dernières décennies. Ainsi, leurs complexes de métaux de transition continuent à attirer l'attention de nombreuses équipes de recherche dans le monde que ce soit les universitaires ou les industriels suite à la mise en évidence de leurs diverses applications dans plusieurs domaines [3-5].

Les bases de Schiff 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. Par ailleurs, ces complexes ont Beaucoup d'applications, notamment en biologie, car ils servent de modèles pour mimer des Systèmes biologiques naturels [6-8].

Nous rapportons dans ce mémoire la synthèse d'un ligand base de Schiff tétradentate de formule $C_{20}N_2O_2H_{16}$ « Sapho » et de ses complexes avec des métaux de transitions Cu(II), Ni(II) et Co(II).

Cette étude comporte la synthèse et la caractérisation par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie ultra-violet-visible ainsi que l'évaluation de l'activité antioxydante.

- Le premier chapitre rappelle les travaux bibliographiques sur les bases de Schiff et leurs complexes, ainsi qu'un aperçu sur les méthodes de caractérisation (IR et UV-Visible).
- Le deuxième chapitre regroupe la synthèse expérimentale du ligand de base de Schiff et de ses complexes les métaux de transition Cu (II), Ni (II) et Co (II) et leur caractérisation par les méthodes d'analyse.

Enfin le troisième chapitre est consacré à l'étude du pouvoir antioxydant du ligand et des complexes formés.

Chapitre I

Mise au point bibliographique

I.1. Introduction :

Alfred Werner (1866-1919) prix Nobel en 1913 est un chimiste Alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zurich. Il est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination [9]. La chimie des complexes a fait l'objet de recherche et les complexes les plus étudiés sont ceux des métaux de transition grâce à leurs larges domaines d'applications biologique et environnementale. L'étude des complexes de métaux de transition a attiré l'attention de nombreux chercheurs [10]. Ces complexes ont retenu beaucoup d'attention à cause de leur rôle dans le développement de la chimie inorganique [11].

I.2. Généralité sur les complexes :

I.2.1. Définition d'un complexe :

Un complexe est constitué par un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou chargées négativement appelées ligand.

Les complexes sont des entités chimiques qui peuvent être électroniquement neutres, chargées positivement ou négativement, donc un atome ou un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination [12].

D'après la théorie d'Alfred Werner [13], la position centrale dans les molécules des composés complexes est occupée par l'ion positif appelé ion central, à son voisinage immédiat se trouvent les coordinats ou ligands des ions négatifs ou des molécules.

Les atomes ou ions métalliques constituant le cœur du complexe sont les métaux de transition des groupes III à X de la classification périodique des éléments chimiques. Les métaux de transition sont caractérisés principalement par l'existence de la sous couche d partiellement remplie.

I.2.2. Formule générales d'un complexe :



- **M** : atome central (métal).
- **L** : ligand ou coordinat qui peut être soit un ion ou une molécule ayant au moins un doublet libre.
- **n** : indice de coordination (nombre de ligand **L**).
- **q** : la charge du complexe qui est la somme des charges apportées par **M** et **L**.

Si la charge n'est pas nulle le complexe est un ion qui est automatiquement associé à un contre ion.

I.2.3. Définition des liaisons de coordination :

La liaison de coordination s'établit entre les ligands et l'ion central d'un complexe. Elles sont différentes des autres liaisons classiques, ionique et covalente ...

Le ligand fournit un doublet libre et l'atome central (cation) le reçoit dans une case quantique vide de sa couche de valence.

I.2.4. Indice de coordination :

La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination. Ce dernier est égal au nombre de liaisons formées par l'ion central et le ligand, Les valeurs habituelles varient entre 2, 4 et 6 [12,13]. Les coordinences les plus importantes sont 4 et 6 [14].

- **Coordinnence 4 :**

La coordinnence 4 regroupe deux géométries différentes(**Figure I.1**) :

- **Les géométries tétraédriques :** Sont celles prédites par la théorie de la V.S.E.P.R et sont favorisées par des gros ligands et des métaux qui présentent des énergies de stabilisation du champ cristallin (ESCC) faibles.

- **Les géométries planes carrées :** Sont en général associées à une configuration électronique d^8 . Les complexes plans carrés qui sont entourés de deux types de ligands peuvent présenter des isoméries Cis-trans(**Figure I.2**).



Figure I.1 : Les deux principales géométries en coordinnence 4.

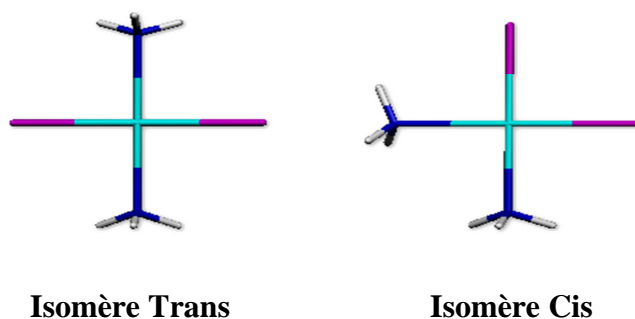


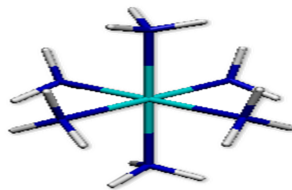
Figure I.2 : Les deux isomères de MA_2B_2 des géométries planes carrées.

- **Coordinance 6 :**

La géométrie la plus courante est la géométrie octaédrique (**Figure I. 3**).

Les ligands se situent au centre des faces d'un cube, le métal se trouvant au centre de ce cube.

La géométrie octaédrique peut présenter des isoméries si la nature des ligands est différente.



Octaèdre O_h

Figure I.3 : La géométrie octaédrique dans l'octaèdre.

I.3. Formation et structure des complexes :

La description de la nature des liaisons entre le ligand et le cation métallique a fait l'objet de plusieurs théories, énumérée ci-après :

I.3.1.1. La théorie de la liaison de valence (Pauling) :

Dans cette théorie, la formation du complexe met en jeu une réaction entre les ligands qui apportent des doublets électroniques et le métal qui possède des orbitales vides, d'où formation d'une liaison covalente de coordination.

Le modèle utilise l'hybridation des orbitales nd , $(n+1)s$, $(n+1)p$ et $(n+1)d$ de l'ion de transition pour rendre compte des propriétés magnétiques observées dans les complexes.

Cette théorie ne permet pas d'expliquer les propriétés optiques des complexes, c'est à dire leur couleur.

I.3.1.2. La théorie de champ cristallin :

Cette théorie due à Bethe (1929) est fondée sur l'interaction purement électrostatique, connue sous le nom loi de Coulomb entre le métal (M) central et les ligands(L), c'est-à-dire une interaction ionique (atome central=charge positive ; ligand avec doublet libre=charge négative).

Ce modèle suppose que les ligands sont présentés par des charges ponctuelles négatives ou par des dipôles orientés avec la paire libre (charge négative partielle) vers l'atome central. Ces charges négatives interagissent avec les électrons des orbitales d et la répulsion entre les entités de charge identique conduit à une répulsion et à une déstabilisation des orbitales.

La conséquence sur la déstabilisation de l'ion central est la levée de dégénérescence et le dédoublement des 5 orbitales atomiques en deux séries d'orbitales atomiques.

I.3.1.3. La théorie des orbitales moléculaires :

Dans cette théorie, les liaisons se forment par l'échange d'électrons. Elle est la base des méthodes modernes de calcul des liaisons dans les complexes de coordination.

I.3.2. Structure géométrique des complexes :

La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination qui est égal au nombre de liaisons σ entre le ligand et l'atome central. Le nombre de liaisons métal-ligand dépend de la taille, de la charge et de la configuration électronique de l'ion métallique.

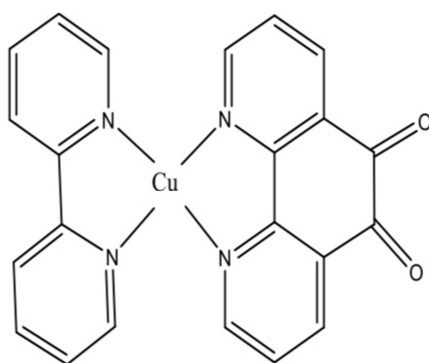
La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes. En fonction de la disponibilité des sous couches de l'ion central(s, p, d), plusieurs hybridations sont possibles, correspondant à diverses géométries. Ainsi on distingue :

- sp^3 : Tétraédrique.
- dsp^2 : plan carré.
- sp^3d^2 : Octaédrique.

I.3.3. Classification des complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. Si l'entité complexe comporte un seul ion central, on dit que ce sont des complexes monométalliques (mononucléaires) (**Figure I.4**).

Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques, on la désigne par les termes bimétallique ou binucléaire, trimétallique ou trinucléaire, polymétallique ou polynucléaire [15] (**Figure I.5**).



Monométallique [16]

Figure I.4 : Exemple de complexe monométallique

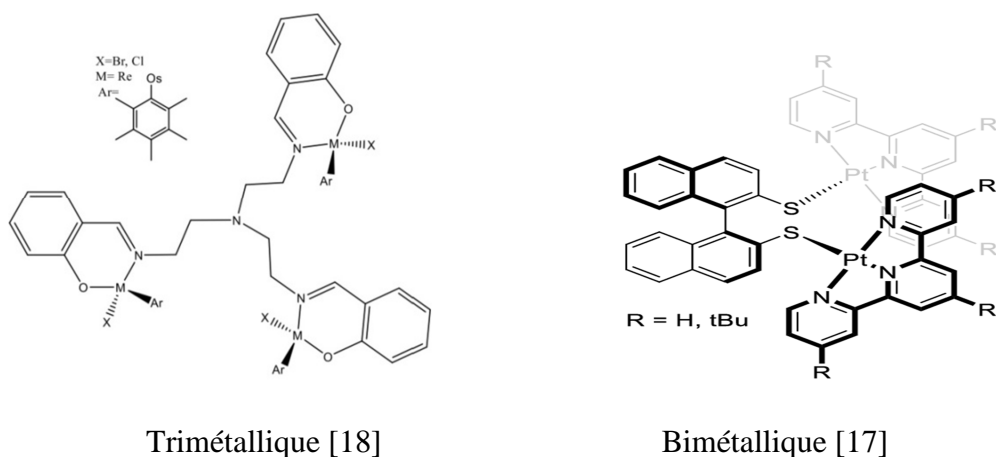


Figure I.5 : Exemples de complexes (Trimétallique, Bimétallique).

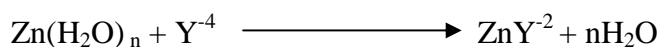
1.3.4. Les Facteur influençant la stabilité :

Il est difficile de prévoir à priori la stabilité d'un complexe car celui-ci dépend de plusieurs facteurs :

Un même cation métallique formera des liaisons plus ou moins stables avec des ligands différents. Les paramètres qui influent sur la stabilité des liaisons formées sont :

I. L'encombrement stérique du ligand, l'accessibilité de son doublet et la répulsion électrostatique dans l'édifice formé. Par exemple, les ions cyanure forment en général des complexes très stables car ils disposent d'une géométrie favorable et d'un doublet libre facilement accessible permettant d'obtenir un recouvrement important avec les orbitales atomiques du cation central.

II. Un autre facteur, d'origine thermodynamique intervient dans le cas où les complexes contiennent des ligands polydentés. Par exemple, dans le cas de la réaction de complexation des ions Zn(II) hydratés avec l'EDTA (Y^{4-}) (l'acide éthylène diamine tétra acétique) qui s'écrit :



Dans ce cas, la coordination d'un seul ligand fait déplacer 4 molécules d'eau à la fois, ce qui augmente le désordre moléculaire, et contribue à la stabilisation du complexe.

I.4. Aperçu sur les métaux de transition :

Les métaux de transition sont les éléments qui forment un ou plusieurs ions stables avec des orbitales d incomplètes. Ils sont caractérisés par le remplissage progressif des couches internes. Ce sont les éléments des groupes IIIB, IVB, VB, VIIB, VIIIB du bloc « d ». Ils tiennent ce nom de leur situation dans le tableau périodique (**Figure I.6**) placé entre les éléments du bloc s et ceux du bloc p [19].

Sym
e⁻ n^o
Nom
Masse atomique
Inconnu

■ Métaux alcalins
 ■ Métaux alcalino-terreux
 ■ Métaux de transition
 ■ Métaux pauvres
 ■ Lanthanides
 ■ Actinides
 ■ Métalloïdes
 ■ Non-métaux
 ■ Halogènes
 ■ Gaz rares

Figure I.6 : Tableau périodique des éléments.

Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p. Ceci s'explique par le fait que ces éléments de transition possèdent des petits ions, très chargés avec des orbitales vides et des énergies possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportés par d'autres groupes appelés ligand ou coordinats.

Il est bien connu que les métaux de transition tels que le cuivre (Cu), le cobalt (Co), et le nickel (Ni). Sont utilisés dans la synthèse chimique des complexes [20].

I.4.1. Les propriétés des métaux de transition :

- les éléments de transition ont une faible électronégativité (caractère électropositif donc caractère réducteur potentiel redox).
- Rayons covalents, métallique, ionique qui varient peu $r(M^{2+}) = 0,75 \text{ \AA}$.
- Température de fusion élevée (sauf Zn) $> 1000^\circ\text{C}$ ($T_f = 3400^\circ\text{C}$ pour W).
- Métaux durs et conducteurs (Cu).
- Complexe en coordination 6 ou 4.
- Degré d'oxydation les plus courants +1 et +3.

I.4.2. Utilisation des métaux de transition :

Les métaux de transition étaient et sont encore utilisés à grande échelle pour toutes sortes d'applications :

- Matériaux de construction (zinc, plomb, cuivre).
- Protection de la surface de métaux (galvanisation, chromage, nickelage).
- Batteries (accumulateurs au plomb, zinc, cadmium, nickel, mercure).
- Pigments (plomb, zinc, cadmium, etc.).
- Catalyseurs (entre autres nickel, cobalt, molybdène et vanadium).
- Conservation du bois (arsenic, cuivre, chrome, également du mercure dans le passé).

- Protection des cultures (arsenic, mercure, cuivre) [21].

I.4.3. Aperçu sur les métaux utilisés :

I.4.3.1. Le Cuivre :

Élément chimique (symbole : Cu, numéro atomique $Z=29$, masse molaire : 63.55 g/mol, structure électronique : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$).

Le nom cuivre vient du latin cuprum, l'île de chypre, parce que le minerai de cet élément provenait de ce lieu, l'île de cyprès.

Le cuivre est un métal rougeâtre, malléable et ductile, qui conduit bien la chaleur et l'électricité.

Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés [22].

I.4.3.2. Le Nickel :

Élément chimique (symbole : Ni, numéro atomique $Z= 28$, masse molaire =58.69 g/mol, structure électronique : $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ ou $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$).

Le nom nickel provient du suédois koppar nickel, ce qui signifie « faux cuivre » et de l'allemand kupfernickel, pour « cuivre du diable » [21].

Le nickel est un métal peu réactif car il s'oxyde facilement et l'oxyde le protège de réactions ultérieures. Il est l'un des éléments qui sont ferromagnétiques au voisinage de la température ambiante, les trois autres étant le fer, le cobalt et le nickel. L'ion le plus répandu est l'ion Ni^{2+} de couleur verte. C'est l'élément de transition qui forme de nombreux complexes le plus connu est l'hexa aqua nickel (II) $[\text{Ni} (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [23].

I.4.3.3. Le Cobalt :

Élément chimique (symbole : Co, numéro atomique : $Z= 27$, mass molaire =58.93 g/mol, structure électronique : $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$).

Ce nom cobalt vient de l'allemand kobold. Découvert en 1735 par le chimiste suédois George Brandt qui extrait d'un minerai un "semi-métal" qu'il nomme cobalt.

Le cobalt est un élément du métal pur, blanc-gris à reflets, dur, assez malléable de faible densité 8,8 et une température de fusion vers 1450°C. Il est extrait des minerais de cuivre et nickel. C'est un élément central de ce qu'on appelle la triade de fer (les ferromagnétiques) [24].

I.5. Aperçu sur les ligands :

I.5.1. Définition d'un ligand :

Le mot ligand vient du verbe latin "ligare" qui veut dire lier. C'est un ion ou une molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes (comme les ions halogénure : Cl^- , Br^- , I^-), des molécules neutre (comme l'eau H_2O , ou l'ammoniac NH_3) ou des ions moléculaires (organiques : comme l'acétate CH_3COO^- ou minéraux comme l'ion phosphate).

I.5.2. Les différents types des ligands :

Les ligands sont classés selon le nombre de liaisons qu'ils peuvent former avec l'ion métallique. Parmi les différents types des ligands, on trouve :

-Les monodentés: ceux qui forment une seule liaison avec le centre métallique (comme les molécules d'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3), des anions (comme les chlorures Cl^- , les cyanures CN^- , l'hydroxyde OH^-) [25].

- Les ligands bidentés : ceux qui forment deux liaisons avec le centre métallique.

- Les ligands tridentés : ceux qui forment trois liaisons avec l'ion métallique.

- Les ligands tétradentés : ceux qui forment quatre liaisons avec l'ion métallique.

- Les ligands pentadentés : ceux qui forment cinq liaisons avec l'ion métallique.

- Les ligands hexadentés : ceux qui forment six liaisons avec l'ion métallique.

- Les ligands polydentés : ceux qui forment plus de six liaisons avec l'ion métallique [26].

Il existe d'autres classements pour les ligands :

I.5.2.1.Ligands ambidentés :

Un ligand qui possède plusieurs atomes donneurs est appelé "ligand ambidenté". C'est un ligand qui a la capacité de se lier à l'atome central via des atomes différents. Habituellement, les ligands monodentate relèvent de cette catégorie de ligands. On peut citer comme exemple l'ion thiocyanate (NCS^-) qui peut se fixer à l'atome métallique ou bien par l'atome N pour donner les complexes isothiocyanato, ou bien par l'atome S pour complexes thiocyanato [27], (**Figure1.7**).

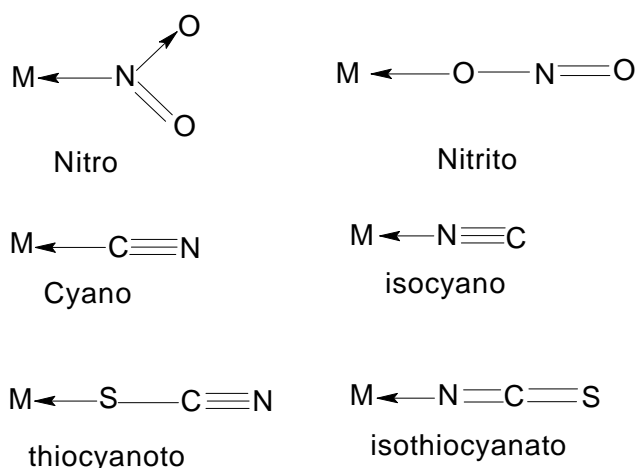


Figure 1.7 : Ligands ambidentate.

I.5.2.2. les ligands pontants :

Dans les complexes bimétalliques, certains ligands peuvent être « un pont », c'est-à-dire se lier simultanément aux deux centres métalliques. Ces ligands peuvent être atomiques ou polyatomiques, les plus courants sont : OH^- , O^{2-} , S^{2-} , NH_2^- , les halogénures [28].

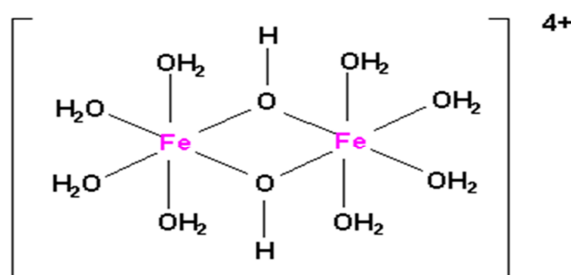


Figure I.8 : Ion complexe avec un ligand pontant.

I.5.2.3. Les ligands chélatants :

La chélation (d'un mot grec signifiant « pince ») est un processus au cours duquel est formé un complexe, entre un ligand dit chélateur, et un cation (ou atome) métallique dit chélaté.

Le chélate se distingue du simple « complexe » par le fait que le cation métallique est fixé au ligand chélateur par au moins deux liaisons de coordination. Le métal est ainsi pincé entre les fonctions chimiques du ligand. Le nombre de liaisons métal-ligand d'une molécule de ligand définit la « denticité » : on parle de coordinats ou ligands bidentés, tridentés, tétradentés...etc. Grâce à cet effet, les chélates sont des complexes plus stables que les complexes de ligands monodentés comportant le même fonctionnement chimique [29].

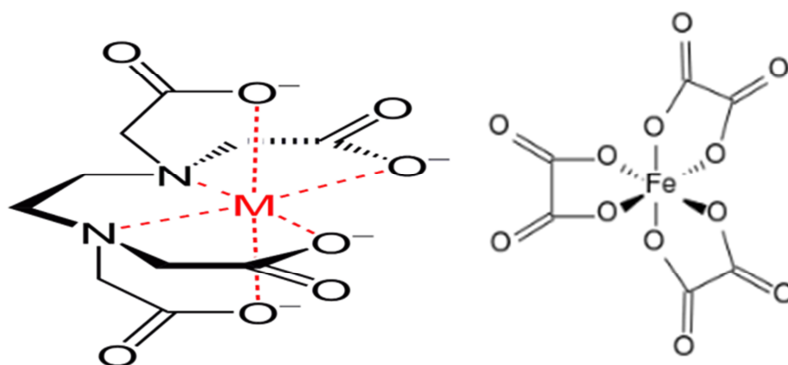


Figure I.9 : complexe avec ligand chélate.

I.5.2.4. Les ligands macrocycle :

Les ligands macrocycle sont des ligands polydentés contenant leurs atomes donneurs incorporés à un squelette cyclique. Ils contiennent au moins trois atomes donneurs et le cycle macrocyclique doit être constitué d'un minimum sept atomes. L'un des macrocycles les plus connus est le « 18-crown-6 » (**Figure I.10**) qui fait partie de la famille des éthers couronnes [30].

Les macrocycles sont très utilisés car ils forment des complexes très stables. Certains cryptands sont même appelés sépulcrales. Ce sont des cercueils pour le métal. Ils sont plus stables que leurs homologues polydentates à chaînes ouvertes : on parle d'effet macrocycle [31].

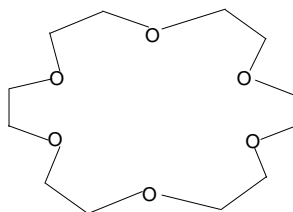


Figure I.10 : Ether couronne : le 18-crown-6.

I.6. Aperçu sur les bases de Schiff :

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Hugo Schiff. C'est ainsi que ces composés ont pris leur nom comme (bases de Schiff) [32].

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques de transition représentent une classe importante de chélates dans la chimie de coordination [33]. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts considérables ont été déployés pour développer les méthodes de synthèse de ces composés.

Par exemple les ligands porphyrines et leurs complexes de métaux de transition ont suscité une attention particulière chez beaucoup de chercheurs, dans le domaine biologique, médicinal, pharmaceutique, catalytique, magnétique ainsi que dans le domaine industriel [34].

Des études récentes, ont montré que les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie de coordination. Ils forment facilement des complexes stables avec des ions de métaux de transition [35].

I.6.1 Définition d'une base de Schiff :

Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde [36]. Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $RCH=NR'$, dont les radicaux R_1 , R_2 et R_3 peuvent être des groupements alkyles, cyclo-alkyles ou des noyaux aromatiques. Le plus souvent, R_1 ou R_2 est un atome d'hydrogène [37]. Le groupement imine $C=N$ est lié à travers l'atome d'azote à un groupement aryle ou alkyle et non pas à un hydrogène : ce sont des imines secondaires (**Figure I.11**) [38].

Les bases de Schiff obtenues à partir des aldéhydes aliphatiques sont relativement moins stables [39].

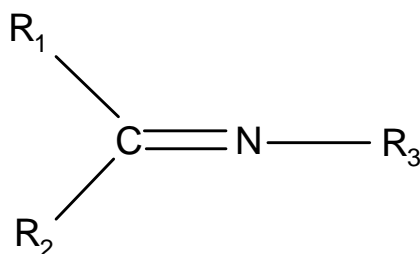


Figure I.11 : Structure d'une base de Schiff [38].

I.6.2. Synthèse de base de Schiff :

Une base de Schiff est le produit de la réaction entre une amine primaire et un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) accompagnée de l'élimination d'une molécule d'eau. Il y a plusieurs processus réactionnels pour synthétiser les bases de Schiff. Le plus commun, dans des conditions de catalyse acide, est une réaction de condensation d'amine avec l'aldéhyde ou la cétone, généralement réalisée dans un milieu alcoolique et souvent sous reflux.

La première étape dans cette réaction, est l'attaque nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbone de carbonyle, et dont le résultat est un intermédiaire normalement instable d'amino-alcool. La réaction se poursuit par une déshydratation qui produit la fonction imine $C=N$. On note dans cette réaction que l'élimination d'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imine (**Figure I.I2**).

Durant la synthèse, de nombreux facteurs influencent cette réaction de condensation, par exemple le pH, ainsi que les effets stérique et électronique du composé carbonyle et de l'amine. Dans les solutions acides, l'amine est protonée rapidement, par contre, dans un milieu fortement basique la réaction est gênée car les protons ne sont pas disponibles suffisamment pour catalyser l'élimination du groupe hydroxyde de l'amino-alcool.

Généralement les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones dans les réactions de condensation.

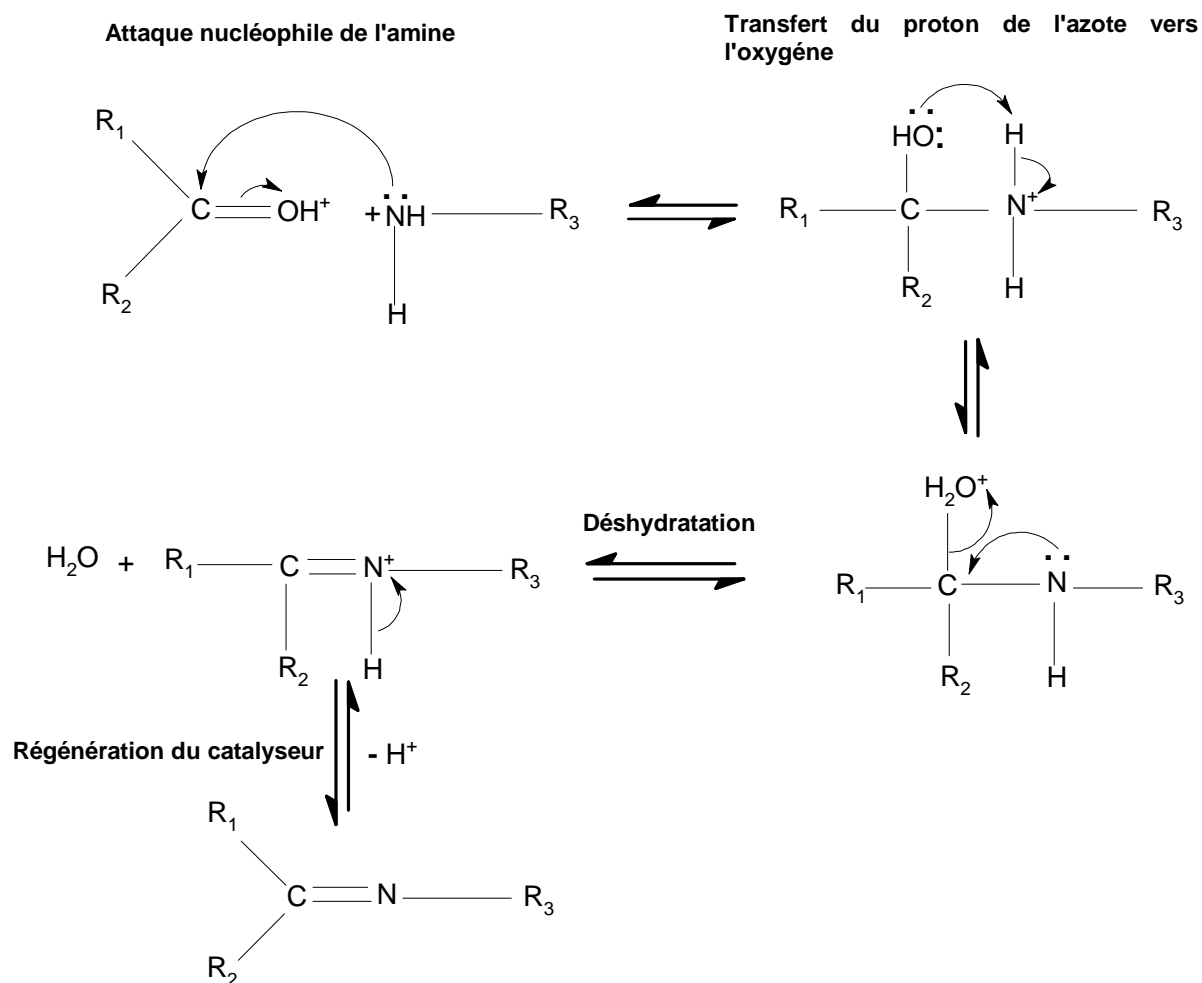


Figure I.12 : Mécanisme de la réaction de formation d'une base de Schiff [39].

I.6.3. Les propriétés des bases de Schiff :

Les bases de Schiff suscitent beaucoup d'intérêts pour plusieurs raisons :

-Généralement, les bases de Schiff peuvent contenir des groupes donneurs supplémentaires (O, S, P, N), et cela fait de ces bases de bons candidats pour la complexation de l'ion métallique et pour mimer des systèmes biologiques [40].

-Elles peuvent être fonctionnalisées en insérant des groupes appropriés dans la chaîne aliphatique.

-Les bases de Schiff peuvent engendrer des réactions de décomplexation quand elles sont traitées avec des réducteurs appropriés pour donner en conséquence des dérivés des polyamines correspondantes moins sensibles à l'hydrolyse et plus flexibles. Ces composés réduits contiennent le groupe NH , qui peut être fonctionnalisé en suite par les procédures synthétiques appropriées.

II. Propriétés spectroscopiques :

- En infrarouge, les bases de Schiff sont caractérisées facilement par les bandes de vibration du groupement azométhine (C=N) comprises entre $1603-1680\text{ cm}^{-1}$, selon la nature des différents substituons sur les atomes de carbone et d'azote. Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une technique d'identification de groupement imine [41].

- Après complexation, La bande de vibration de la liaison C=N subit souvent un léger déplacement allant de $10\text{ à }15\text{ cm}^{-1}$ vers les basses fréquences par rapport à l'état libre [26].

I.6.4. Classification des bases de Schiff :

Sur la base des sites de coordination, on peut classer les ligands base de Schiff selon plusieurs structures : mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadentate comme suit :

I.6.4.1. Base de Schiff monodentate :

Dans ce type de ligands, il ya un seul atome d'azote (N) comme donneur d'électron qui cède au métal un doublet non liant avec création d'une liaison dative. Un exemple (**Figure I.13**) est la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation.

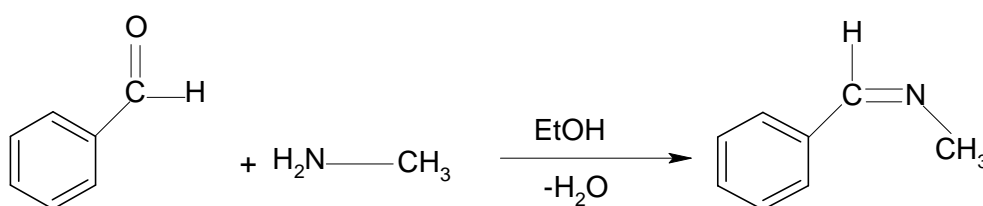


Figure I.13: Exemple d'une base de Schiff monodentate [42].

I.6.4.2. Base de Schiff bidentate :

On trouve plusieurs types de base de Schiff bidentate et on peut citer quelques exemples (**Figure I.14**) [43] :

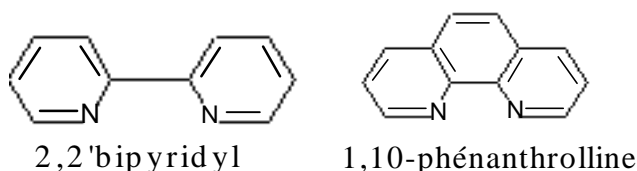


Figure I.14 :Exemples d'une base de Schiff bidentates.

De plus, on peut trouver des ligands bases de Schiff contenant des sites N,O donneurs (**FigureI.15**) .

- N,O donneurs [44]:

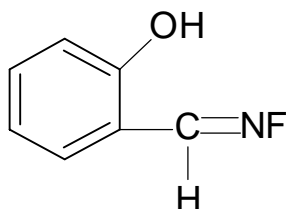


Figure I.15 : Exemple de base de Schiff bidentates à (NO) donneurs.

I.6.4.3. Base de Schiff tridentates :

L'utilisation des ligands tridentates, fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition [45] et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [46].

- Site (ONO) donneurs [47] :

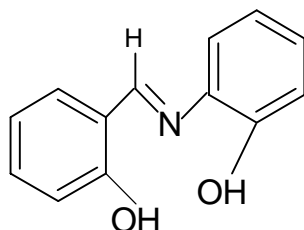


Figure I.16 : Base de Schiff tridentates (ONO donneurs).

On peut trouver également une base de Schiff tridentate (NON) [48] qui peut être formée par la réaction du salicyaldéhyde avec l'éthylène diamine (**Figure I.17**).

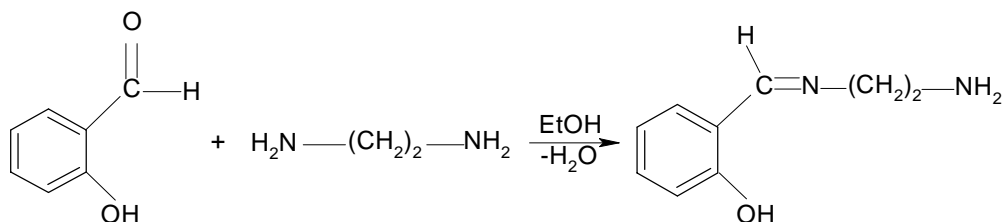


Figure I.17 : Base de Schiff tridentate (NON donneur).

I.6.4.4. Base de Schiff tétradentates:

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques. Les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leurs structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérivent de l'acétophénone, du salicyaldéhyde ou d'autres composés apparentés [49].

- Type NNO donneurs [50]

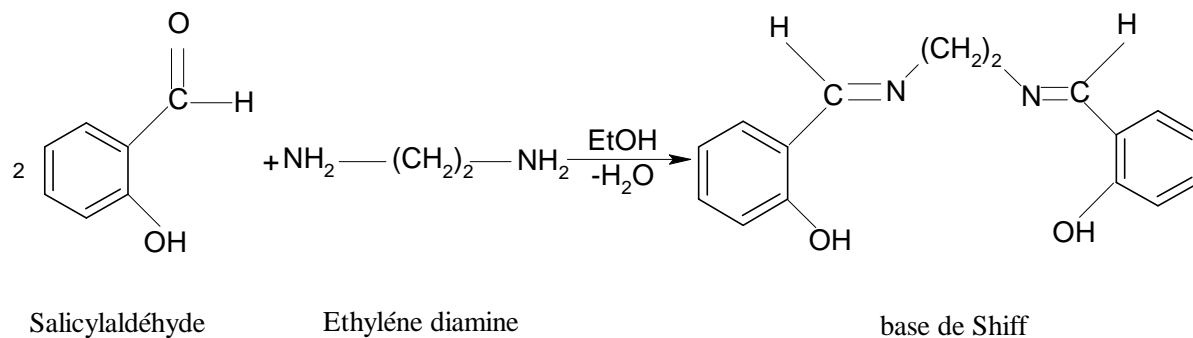


Figure I.18 : Exemple d'une base de Schiff tétradentates (NNOO donneurs).

- Type NNNO donneurs [51] :

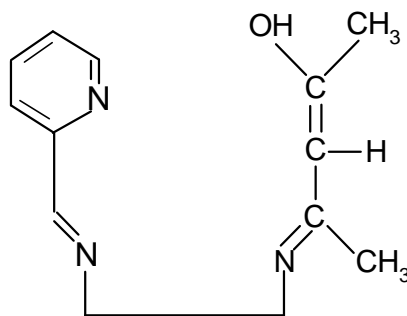
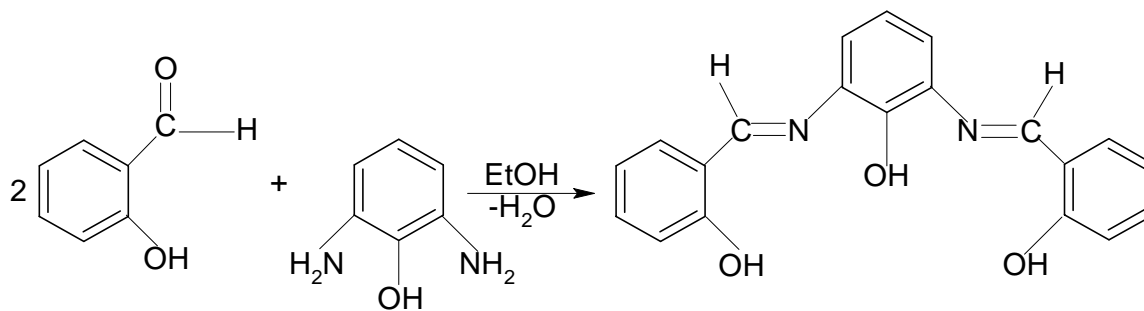
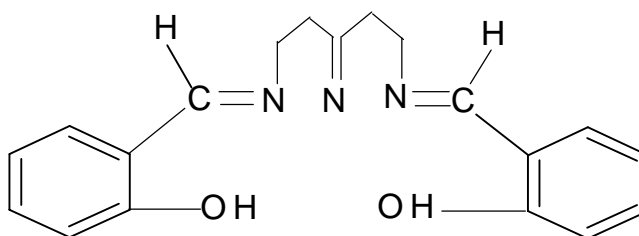


Figure I.19: Bases de Schiff tétradentates (NNNO donneurs).

I.6.4.5. Base de Schiff pentadentate :

III. Type N_2O_3 (NNOOO donneurs) [52] :Figure I.20 : Bases de Schiff pentadentate (N_2O_3 donneurs).IV. Type N_3O_2 donneurs [53] :Figure I.21 : Base de Schiff pentadentate (N_3O_2 donneurs).

I.6.4.6. Base de Schiff hexadentate :

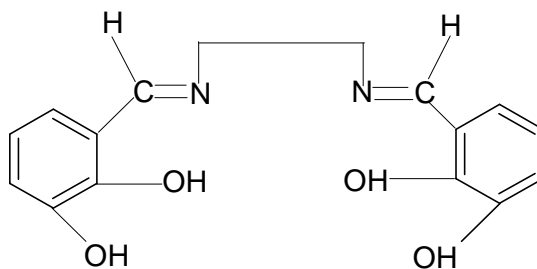


Figure I.22 : Exemple d'une base de Schiff hexadentate [54-55].

I.6.5. Ligands bases de Schiff :

Les ligands base de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort et permet d'attaquer facilement les centres actifs de faibles densité électronique, tels que l'atome de carbone du groupement carbonyle et les ions des métaux de transition Zn, Cu, Cd, Ni, Coetc. [56].

I.6.6. Application des bases de Schiff et leurs complexes :

Les bases de Schiff trouvent des applications dans différents domaines :

- Dans les traitements des maladies : Accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer [57-58].

L'effet des agents complexes sur l'environnement et le traitement des eaux grâce à leur grande capacité de complexation des métaux de transition, notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires [59].

- En biologie : Ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leurs application comme antimicrobien ; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec le Co et le Fe montrent une activité bactériostatique vers *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus 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 : antifongique, antivirale, insecticide, anti-flammatoires, anti-tumorale [60].

- En chimie : Titration, précipitation et séparation des métaux dans les mélanges [61], Protection contre la corrosion pour protéger les différents métaux comme l'acier, L'aluminium et le cuivre [62].

- En polymères : Ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényle et vinyle [63].

- En catalyse : Les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employés dans plusieurs types de réaction, on cite par exemple : des réactions de peroxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition. Des complexes de Co(II) avec la base de Schiff sont utilisés dans la peroxydation d'oléfines. Certains complexes de cuivre, attachés à des acides aminés, augmentent le taux d'hydrolyse (10 à 50 fois) plus que l'ion de cuivre (II) seul [64].

I.7. Méthode de caractérisation des bases de Schiff

I.7.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) :

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons, largement utilisée pour la caractérisation et l'identification de la plus part des molécules existante. Elle est ainsi un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative de nombreuses espèces moléculaires [65].

V. Principe :

Pour obtenir un spectre IR, une petite quantité d'échantillon d'un composé est placé dans un appareil muni d'une source de radiation infrarouge (**Figure I.23**).

Les radiations sont caractérisées par leur fréquence ou leur nombre d'onde en cm^{-1} : $\bar{\nu} = 1/\lambda$

Les analyses ont été effectuées entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [66] :

- **Proche infrarouge** : $0,7\mu\text{m} < \lambda < 3 \mu\text{m}$ ($4000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$).
- **moyen infrarouge** : $3\mu\text{m} < \lambda < 25\mu\text{m}$ ($500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).
- **lointain infrarouge** : au-delà de $25 \mu\text{m}$ ($10 - 500 \text{ cm}^{-1}$).

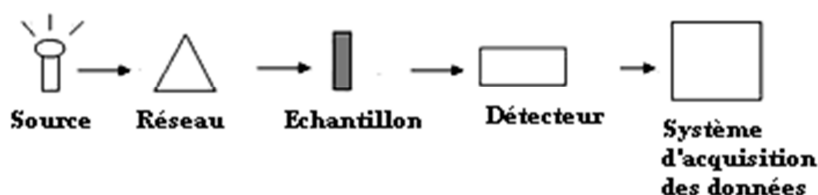


Figure I.23 : Dispositif de l'infrarouge.

VI. Application :

C'est une technique d'analyse utilisée pour :

- L'identification des groupements fonctionnels d'un produit inconnu (alcool, aldéhyde, cétone, acide.....).
- Le suivi d'un processus par l'observation de la disparitions ou de l'apparition des bandes caractéristiques d'un groupement fonctionnel.

I.7.2. Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible ou la spectrophotométrie correspond à l'étude des variations de grandeurs photométriques spectrales ou de leur équivalent énergétique résultant de l'interaction du rayonnement avec une substance placée sur faisceau lumineux (**Figure I.24**).

Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 200 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm.

Les applications analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent la molécule en solution, elles peuvent être qualitatives ou (et) quantitatives, dans les deux cas, elles font appel à la loi de Beer-Lambert qui établit la relation existante entre l'intensité transmise (I) et l'intensité incidente (I_0).

Il a été démontré que :

$$I = I_0 e^{-KCL}$$

-I: intensité transmise.

- I_0 : intensité incidente.

-K : constante de proportionnalité.

-C : constante de la solution en solution absorbable.

- L : épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux.

Le phénomène d'absorption ne peut être évalué que par le rapport entre intensité incidente I_0 et intensité transmise I du faisceau transmis dans la même direction.

L'absorbance (A) ou densité optique se définit par :

$$A = \log_{10} (I_0/I) = \epsilon Cl$$

- ϵ : coefficient d'absorption ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

- C : concentration de la solution analysée (mol/L).

-l : épaisseur de la cuve (1 cm).

VII. Spectre UV- Visible :

Le spectre UV-visible d'une molécule en solution se définit comme la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (λ) de la lumière incidente, un spectre est enregistré à partir d'une solution de concentration donnée dans un solvant déterminé, déposée dans une cuve en quartz (le quartz n'absorbe pas dans l'UV). [67]

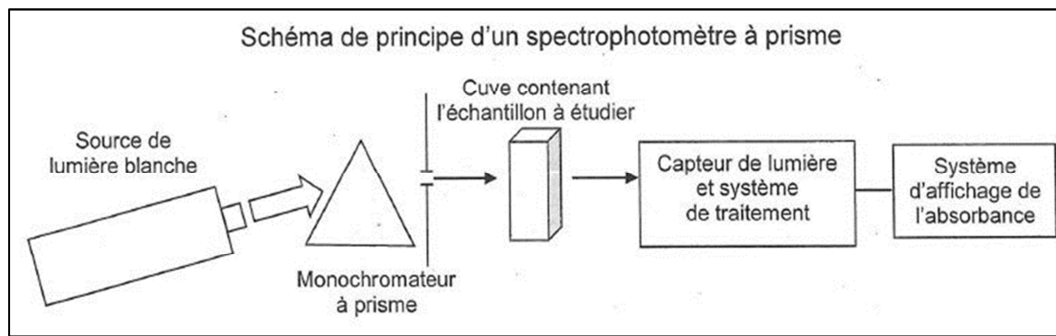


Figure I.24 : Principe de l'UV-visible.

Chapitre II

Partie expérimentale

Généralement les bases de Schiff les plus étudiées, sont obtenues par condensation de salicylaldehyde ou de ses dérivés avec une diamine.

II. Ligand Sapho

Le N, N'-bis (salicylidène) orthophénylène diamine est un ligand base de Schiff symétrique tétradenté (**Figure II.1**) synthétisée à partir de l'orthophénylène diamine et le salicylaldehyde sous reflux pendant 4 heures.

II.1.Synthèse du ligand :

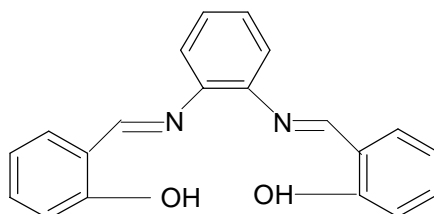


Figure II.1: Schéma du ligand

- **Mode opératoire :**

Dans un ballon de 250ml, on met 2 mmoles de salicylaldehyde (0,244g), puis on ajoute 1 mmole d'orthophénylène diamine (0,108g), le tout est dissout dans 30 ml de méthanol et on laisse sous reflux pendant 4 heures. Après refroidissement à température ambiante et filtration sous vide, on a obtenu un précipité sous forme d'une poudre cristalline orange.

Le Schéma ci-dessous montre le mécanisme de formation du ligand Sapho (**Figure II.2**).

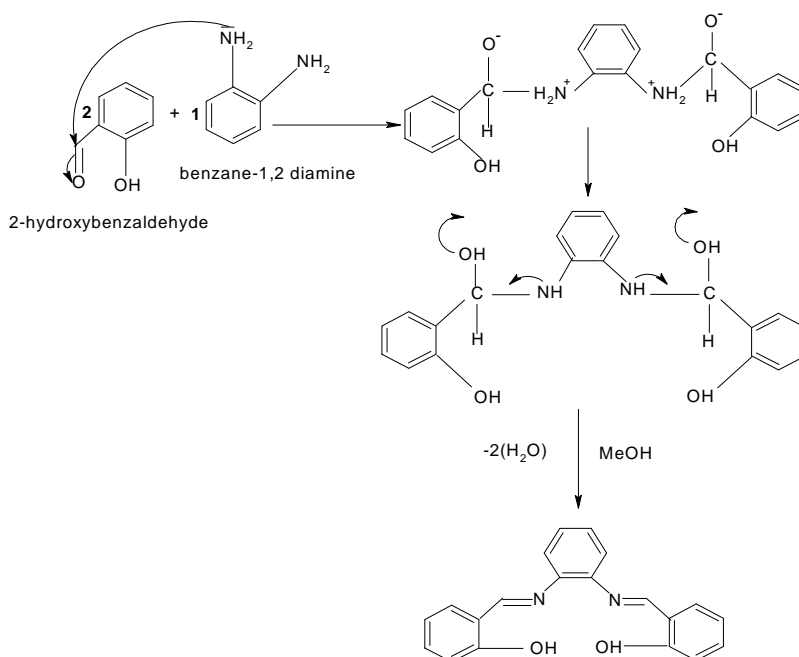


Figure II.2: mécanisme de la synthèse du Sapho.

II. 2. Synthèse des complexes métal-ligand :

- **Mode Opérateur :**

Une quantité de 1 mmole du ligand (0,158g) est dissoute dans un volume de 60 mL de méthanol dans un bécher puis maintenue à 45 minutes sous agitation. A ce mélange est ajoutée une quantité de 1mmole de nitrate métallique $[M(NO_3)_2, 6H_2O]$: (0,146g) pour Ni, (0,128g) pour Cu et (0,145g) pour Co, dissoute dans 15mL de méthanol.

Le mélange est porté à reflux pendant 3 heures.

- Dans le cas du Ni : l'apparition d'un précipité d'une couleur rouge.
- Dans le cas du Cu : l'apparition d'un précipité d'une couleur verte.
- Dans le cas du Co : l'apparition d'un précipité d'une couleur marron.

Enfin après un refroidissement ces précipités ont été récupérés par filtration, ensuite lavés avec du méthanol et laissés sécher sous vide.

Ces synthèses peuvent être représentées par ce schéma (**Figure II.3**) :

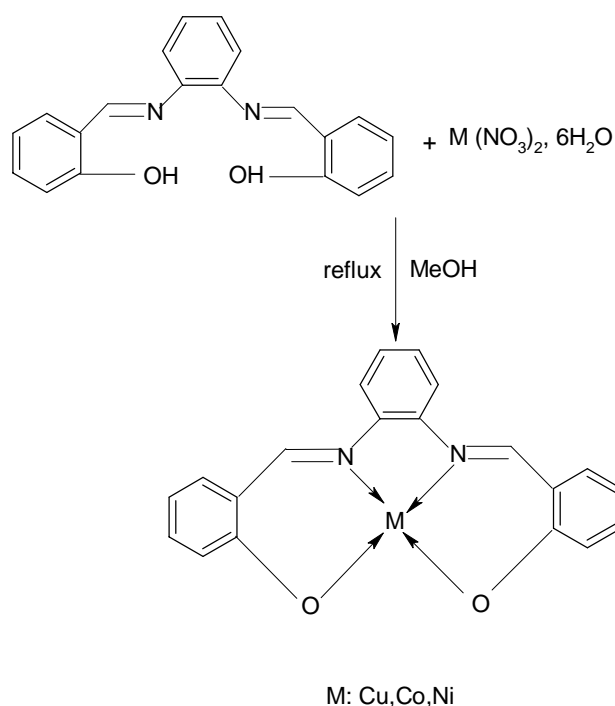


Figure II.3 : Synthèse des complexes.

II. 3. Caractérisation par spectrométrie infra-rouge :

La technique de spectroscopie infrarouge nous a permis de déterminer les différents groupements fonctionnels présents dans nos produits.

Les spectres IR du ligand et des complexes présentent diverses bandes dans la région de 400 à 4000 cm^{-1} [68].

II. 3.1. Spectre IR du ligand (Sapho) :

Le spectre IR du ligand est représenté sur la (Figure II.4), l'analyse de ce spectre a montré les principales bandes d'absorption suivantes [69] :

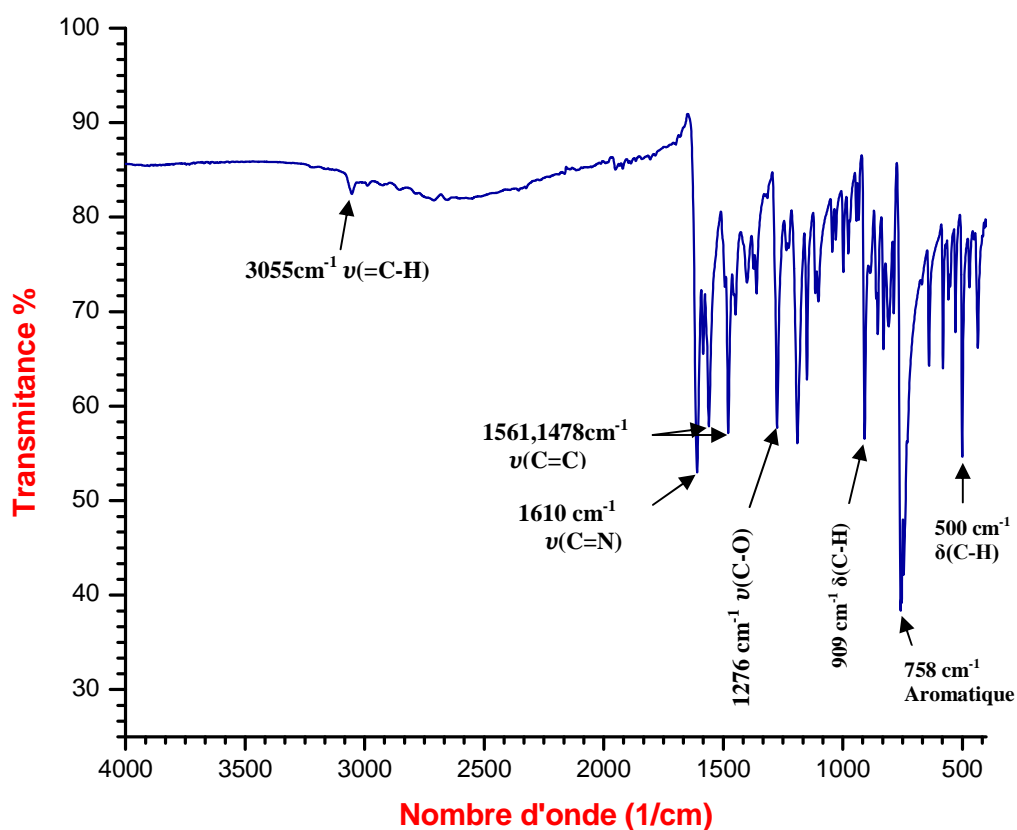


Figure II.4: Spectre IR du ligand (Sapho).

- Un pic apparaît à 3055 cm^{-1} , attribué à la vibration d'élongation de la liaison aromatique.
- l'apparition d'un pic intense à 1610 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation de la liaison (C=N), confirme la formation du ligand.

- La bande de vibration de la liaison (C-O) est obtenue à 1278 cm^{-1} .
- Entre 1478 cm^{-1} et 1278 cm^{-1} apparaissent des bandes attribuées aux vibrations des liaisons (C=C) aromatiques.
- Aucune bande de la liaison (O-H) n'est observée vers 3500 cm^{-1} à cause des fortes liaisons hydrogènes entre les atomes d'azote du groupement imine et les atomes d'hydrogène des groupements OH [68].
- Les bandes de vibration de déformation de la liaison (C-H) aromatique hors du plan qui apparaissent dans l'intervalle $909\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ [70].
- Une bande très intense apparaît à 758 cm^{-1} est montrée qu'il y a 4 H adjacents sur le cycle [70].

II. 3.2. Spectre IR des complexes métal/Sapho:

Les spectres infrarouges des trois complexes M-L (M=Cu, Co, Ni) sont représentés sur les (Figure II.5), (Figure II.6), (Figure II.7):

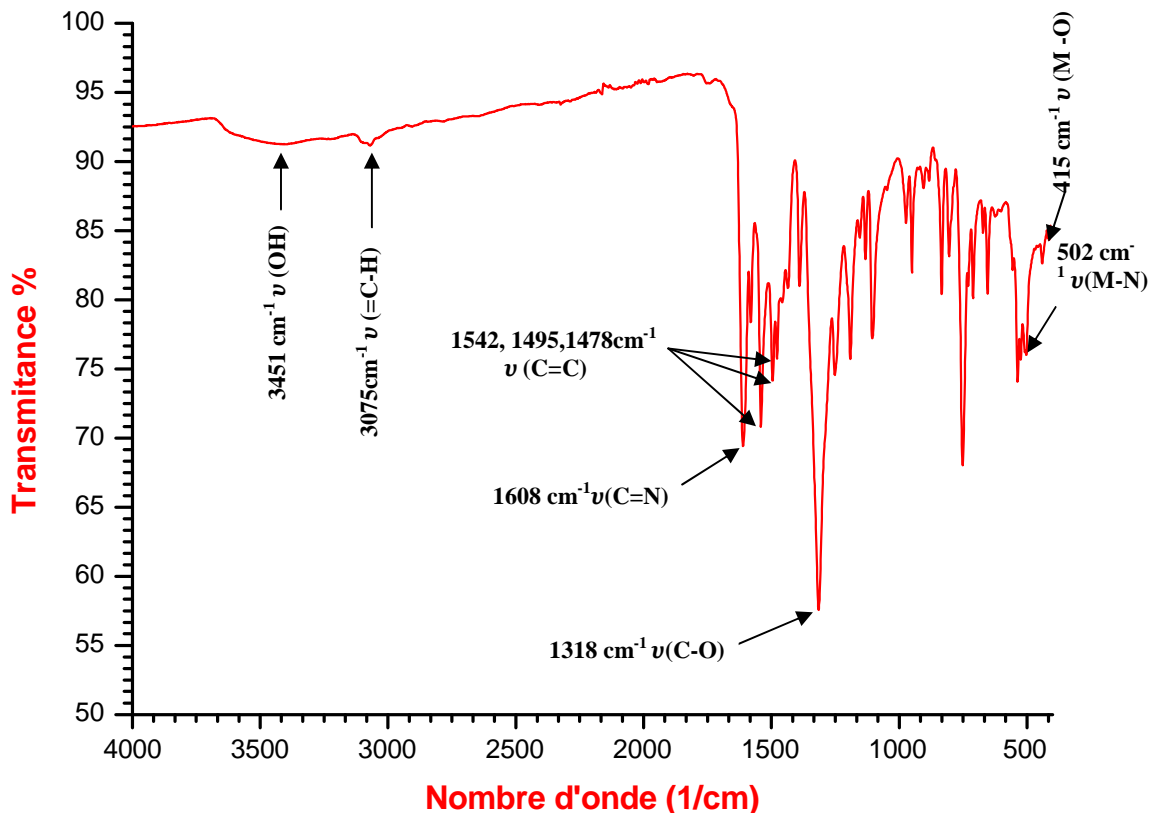


Figure II.5: Spectre IR du complexe Cu/(Sapho).

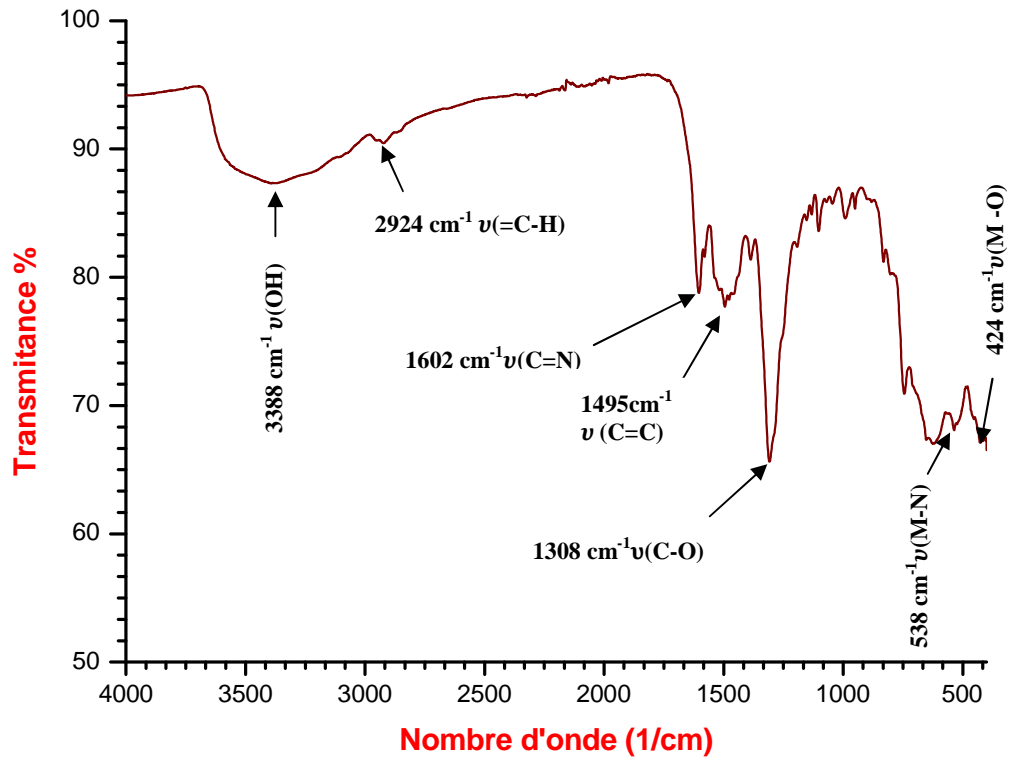


Figure II.6: Spectre IR du complexe Co/(Sapho)

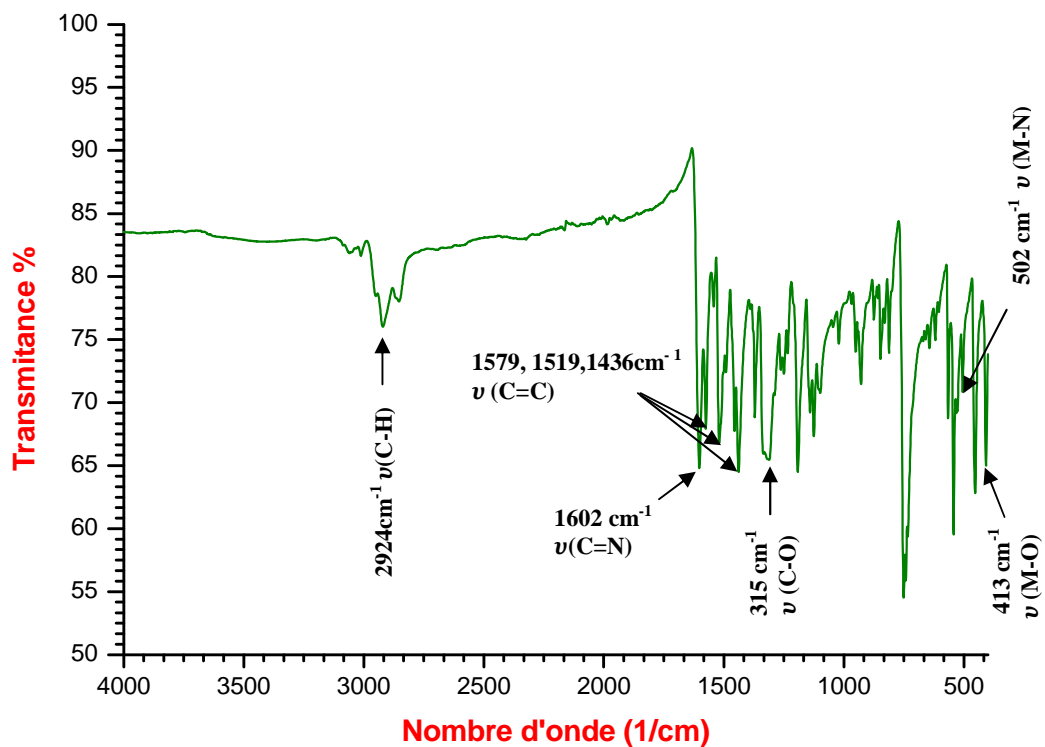


Figure II.7: Spectre IR du complexe Ni/(Sapho).

- Des larges bandes d'absorption correspondant à l'élongation du groupement (O-H) sont observés à 3451 cm^{-1} , et 3388 cm^{-1} pour les complexes Cu, Co, montrant la présence de molécules d'eau d'hydratation ou de coordination.

- La vibration d'élongation du groupement (=C-H) aromatique se présente vers 3075 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} respectivement pour les trois complexes de Cu, Co et Ni [73].

- L'absorption de la fonction imine (C=N) pour les complexes du Cu, Co, Ni apparaissent respectivement à (1608 cm^{-1} , 1602 cm^{-1} , 1602 cm^{-1}). Ces valeurs se sont déplacées vers de faibles nombres d'ondes et cela est dû à la formation de liaisons entre l'azote et l'ion métallique, ce qui est confirmé par l'apparition des bandes vers les faibles nombres d'onde (502 cm^{-1} pour Cu, 538 cm^{-1} pour Co et 502 cm^{-1} pour le Ni).

- Entre 1436 cm^{-1} et 1579 cm^{-1} apparaissent des bandes intenses attribuées aux vibrations de la liaison (C=C) aromatiques.

- La bande de vibration d'élongation de la liaison (C-O) s'est déplacée vers les grands nombres d'onde (1318 cm^{-1} pour Cu, 1308 cm^{-1} pour Co, et 1315 cm^{-1} pour le Ni). Ce qui montre que le ligand s'est lié par l'atome d'oxygène, ce qui est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes vers 400 cm^{-1} (415 cm^{-1} pour Cu, 424 cm^{-1} pour Co et 413 cm^{-1} pour le Ni) dues à la liaison (M-O) [71]. Le tableau I regroupe les principales bandes d'absorption du ligand et des complexes.

Tableaux 1 : Principales bandes d'absorption du ligand et ces complexes.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	(O-H)	(C=N)	C=C)	(C-O)	(=C-H)	(M-N)	(M-O)
Ligand	-	1610	1561,1478	1276	3055	-	-
Cu-ligand	3451	1608	1542,1495,1478	1318	3075	502	415
Co-ligand	3388	1602	1495	1308	2924	538	424
Ni-ligand	-	1602	1579,1519,1436	1315	2924	502	413

II.4. Caractérisation par spectrométrie UV-Visible :

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution est la courbe représentant son absorbance en fonction de la longueur d'onde (λ). Il représente des bandes d'absorption caractérisées par une longueur d'onde d'absorption maximale noté λ_{\max} , les bandes correspondant aux transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ sont relativement intenses. Elles sont généralement localisées dans l'UV.

II.4.1. Complexe Cu/Sapho :

Le spectre d'absorption du complexe de cuivre montre deux bandes d'absorption dans le domaine du visible : Une vers 425 nm attribuée à la transition ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$ et l'autre à 600 nm due à la transition ${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2B_{2g}$.

Ces bandes sont caractéristiques d'une géométrie octaédrique autour du Cu (II) [72]. Ce qui suggère que le ligand s'est lié d'une manière tétradentate par le groupement N_2O_2 et que la sphère de coordination est complète par deux molécules de H_2O .

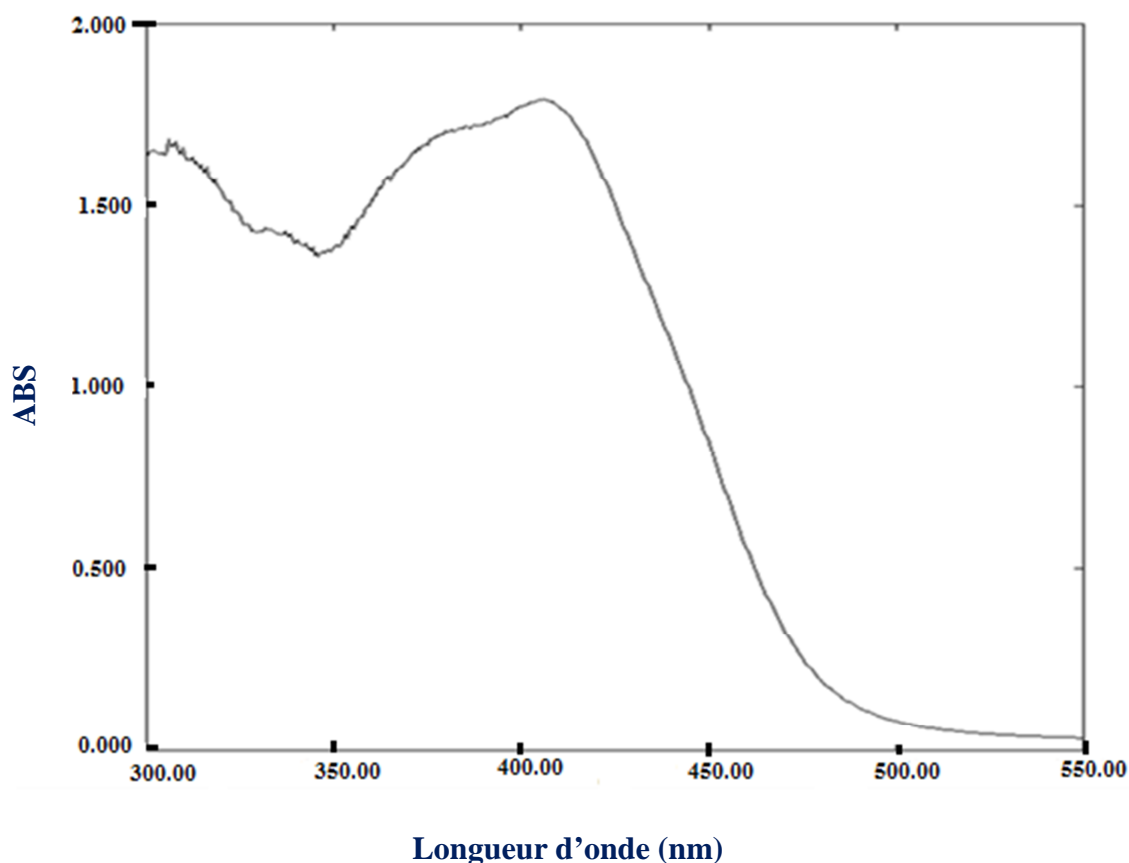


Figure II.8: Spectre UV-Visible du complexe de Cu / Sapho ($10^{-4}M$).

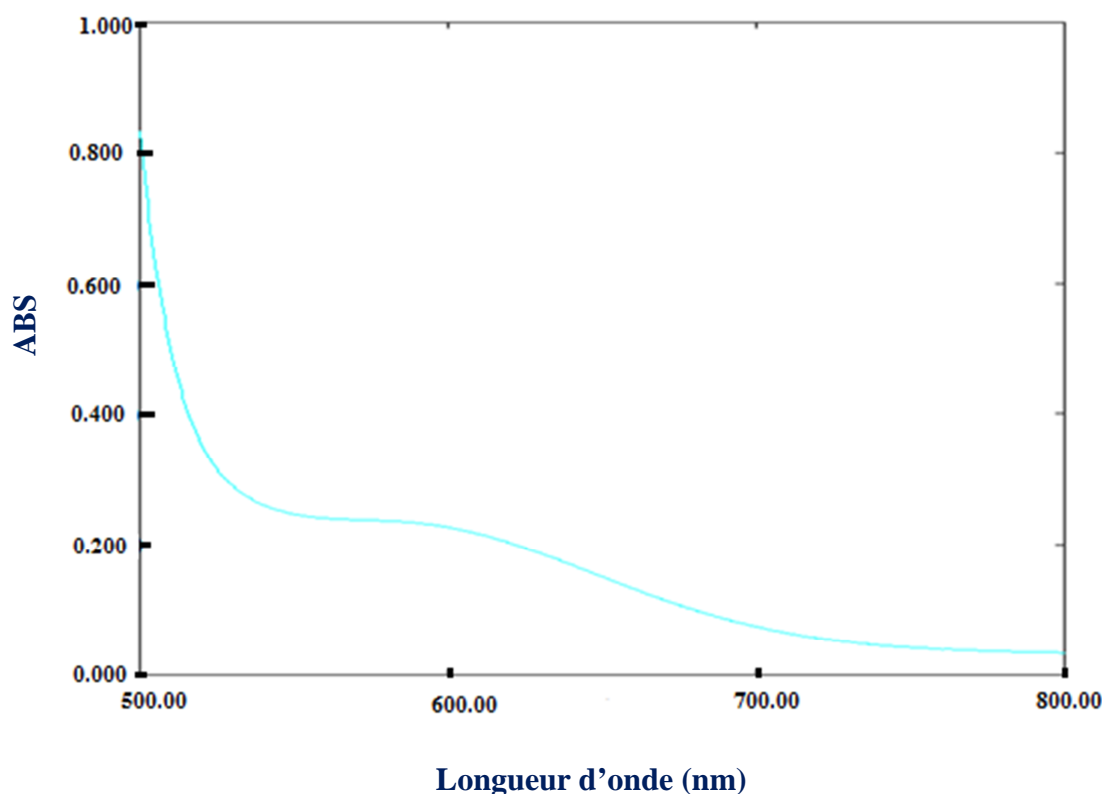


Figure II.9: Spectre UV-Visible du complexe de Cu / Sapho(10^{-3} M).

II.4.2. Complexe du Ni /Sapho :

Le spectre d'absorption du complexe de nickel (**figure II.10**) présente deux bandes d'absorption dans domaine de l'UV : une vers 320 nm attribué à la transition intra-ligand $\pi \longrightarrow \pi^*$ et l'autre vers 372 nm due à la transition ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$, et la troisième bande dans le domaine visible vers 485 nm due à la transition ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}$.

La couleur du complexe de nickel et la position des bandes d'absorption électronique sont caractéristiques d'une géométrie plan carrée : le ligand s'est lié par le groupement N_2O_2 , les spectres IR confirment l'absence de molécules de H_2O .

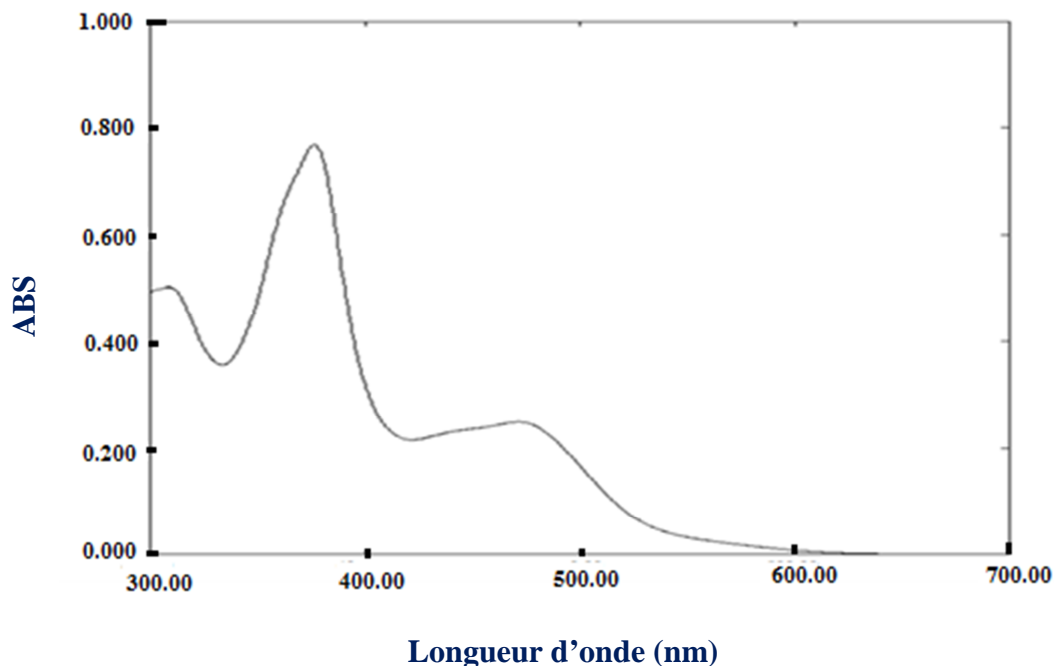


Figure II.10: Spectre UV-Visible du complexe Ni/Sapho.

II.4.3.Complexe du Co/Sapho :

Le spectre d'absorption UV-Visible du complexe Co/Sapho présente une bande d'absorption dans l'UV vers 375 nm caractérisé d'une géométrie octaédrique autour du cobalt (**Tableau II**). Les autres bandes n'apparaissent pas dans le visible à cause de la faible solubilité de ce complexe dans tous les solvants usuels.

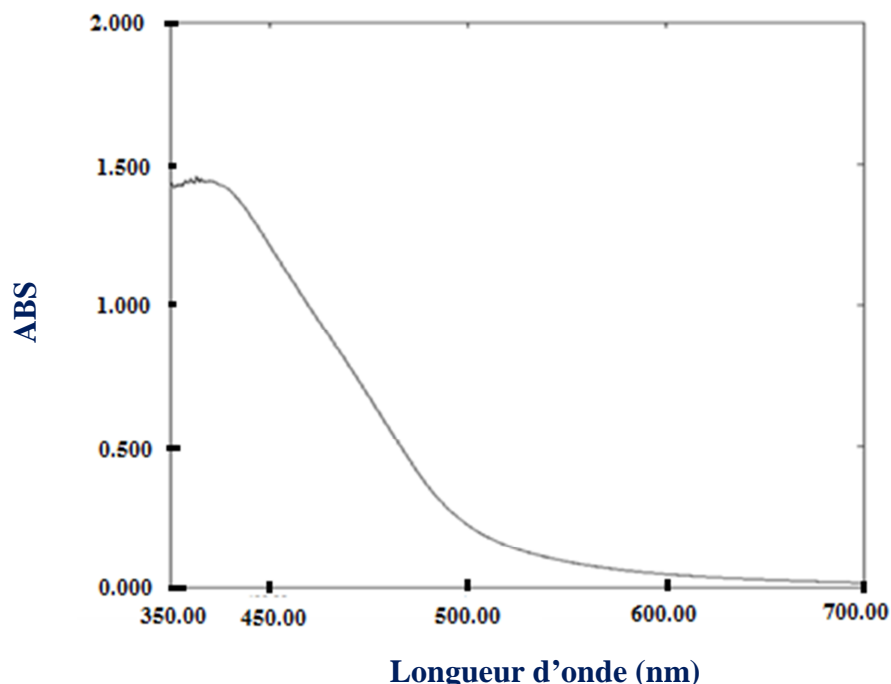


Figure II.11: Spectre UV-Visible du complexe Co/Sapho(10^{-4} M).

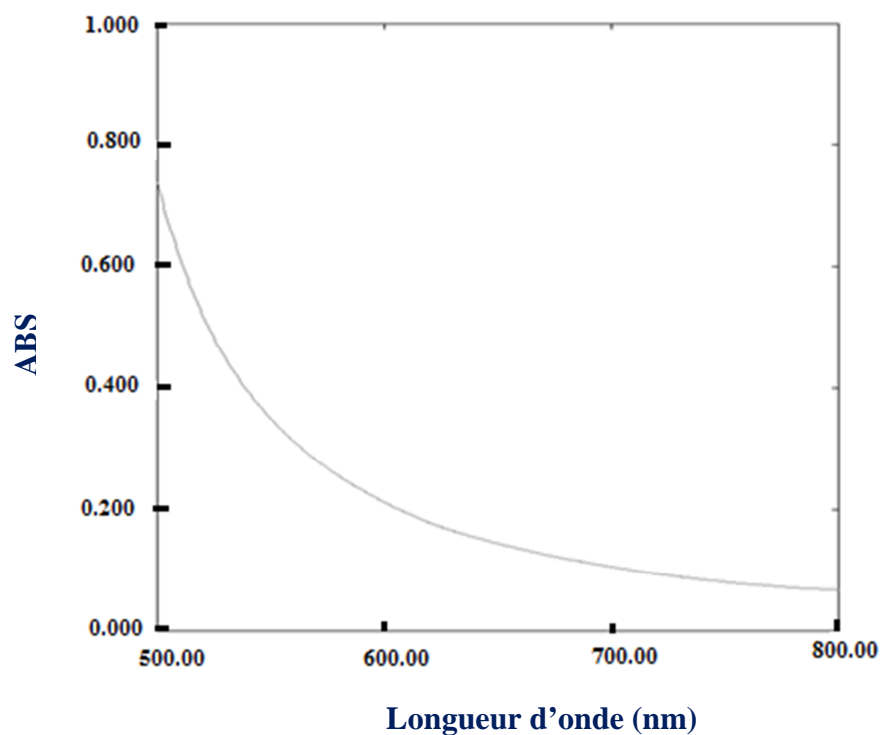


Figure II.12 : Spectre UV-Visible du complexe Co/Sapho (10^{-3}M).

Tableau II : Principales bandes d'absorption UV-Visible des complexes de cuivre, cobalt et nickel.

Composés	Longueur d'onde (nm)	Transition
Cu/Sapho	425	${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$
	600	${}^2B_{1g} \longrightarrow {}^2B_{2g}$
Ni/Sapho	320 (intra- ligand)	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	372	${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$
	485	${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}$
Co/Sapho	375	${}^2E_g \longrightarrow {}^2A_{1g}$

Chapitre III

Etude du pouvoir antioxydant

III. 1. Introduction :

L'oxygène est la source de vie pour les organismes vivant. Comme il peut être également une source d'agression de ces organismes. En effet, des dérivés hautement réactifs d'oxygène peuvent apparaître au cours des réactions enzymatiques. Les formes de l'oxygène provoquant ces troubles sont : l'oxygène singlet O et peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ; peroxydes alkyles $ROOH$ et radical superoxyde O_2^- ; les radicaux hydroxydes HO^\cdot ; peroxydes ROO^\cdot . Les conséquences au niveau de l'organisme se font ressentir sur l'ADN, les lipides et les protéines.

III.2. Les radicaux libres :

Un radical libre est un atome ou une molécule qui porte un ou plusieurs électrons non appariés (célibataires), ce qui entraîne une très haute réactivité chimique avec les éléments voisins [73], les molécules transformées deviennent à leur tour d'autres radicaux libres et initient des réactions en chaîne.

La majorité des espèces radicalaires sont dérivées de l'oxygène mais certaines peuvent être dérivées du soufre (RS^\cdot) ou de l'azote (NO).

Les principales voies qui permettent la formation des radicaux libres est la rupture homolytique d'une liaison covalente qui entraîne la formation de deux entités ayant chacune un e^- célibataire ou par une réaction d'oxydo-réduction.

- **Déférentes formes de radicaux libres :**

- **Espèces réactives de l'oxygène (ERO)**

- Radicalaire : $O^{\cdot-}$, OH^\cdot , H_2O , peroxyde RO_2
- Non radicalaire : H_2O_2 , peroxyde d'hydrogénée

- **Espèces réactives de l'azote RNS :**

- Radicalaire : NO , NON .
- Non radicalaire : NO^- , N_2O_3 , N_2O_4 .

III.3. Stress oxydatif :

Le stress oxydatif appelé aussi stress oxydant, se définit comme étant un déséquilibre profond de la balance entre les systèmes oxydants et les capacités antioxydantes de l'organisme en faveur des premiers. Ce déséquilibre peut avoir diverses origines : déficit nutritionnel en antioxydant ou surproduction de radicaux libres [74]. Il est un fonctionnement de l'organisme qui est normal tant qu'il ne dépasse pas certaines limites. En effet, tout Organisme vivant qui consomme de l'oxygène produit des radicaux libres qui sont de petites substances chimiques très oxydées par le contact avec l'oxygène.

Le stress oxydant n'est pas une maladie mais un mécanisme physiopathologique [75].

III.3.1. Les causes de stress oxydant :

Les causes essentielles de ce stress oxydant sont soit :

- D'origine nutritionnelle (cas de carences en vitamine et oligo-éléments, ou inversement de surcharges en facteur peroxydant (fer, acides gras))
- Soit d'origine accidentelle (inflammation.....etc.).
- Soit d'origine génétique.

III.3.2. Les maladies causées par les stress antioxydant :

Le stress oxydant est impliqué dans de très nombreuses maladies comme facteur déclenchant ou associé à des complications de l'évolution. La plupart des maladies induites par le stress oxydant apparaissent avec l'âge car le vieillissement diminue les défenses antioxydantes et augmente la production mitochondriale des radicaux libres [74].

En faisant apparaître des molécules biologiques anormales et en sur-exprimant certains gènes, le stress oxydant sera la principale cause initiale de plusieurs maladies (cancers, cataracte, maladies cardiovasculaires, maladie d'Alzheimer, vieillissement, diabète).

III.4. Les antioxydants :

Dès le début du XX^{ème} siècle, l'industrie s'est intéressée de près aux antioxydants ou « antioxygène » [76]. Un antioxydant est une espèce chimique plus ou moins complexe diminuant le stress oxydant au sein de l'organisme. Un antioxydant peut donc prévenir la synthèse de radicaux libres en inhibant l'initiation des chaînes réactionnelles. Ils peuvent être classés selon leurs modes d'action : systèmes enzymatique, inhibiteur d'enzymes oxydantes, chélateurs de métaux et piègeurs de radicaux libres.

De nombreux antioxydants exogènes sont également présents dans l'alimentation, comme les fruits (pomme, poire, fruits rouges...) les légumes (brocoli, oignon...) les boissons (café, thé..) ainsi que dans les épices.

III.4.1. Origines des antioxydants :

Les antioxydants peuvent être classés en deux catégories :

- Les enzymes antioxydantes directement synthétisées par l'organisme (superoxydedismutase, catalase, lipases, protéases ...).
- Les nutriments antioxydants dont les apports sont nécessaires par l'alimentation. (vitamine E, vitamine C, taurine, polyphénol...).

III.4.2. Application des antioxydants :

Les antioxydants sont utilisés dans :

- la prévention des maladies cardiovasculaires.
- Dans plusieurs médicaments comme les veinotoniques.
- La PuvAthérapie (un procédé utilisé dans le traitement de nombreuses affections de la peau et des muqueuses).
- l'industrie agro-alimentaire : pour éviter le rancissement des corps gras.
- l'industrie de teinture : pour éviter l'oxydation des colorants au soufre ou des colorants de cuve lors de la teinture.
- l'industrie chimique : pour éviter le durcissement du caoutchouc en métallurgie, r protéger les métaux de l'oxydation, etc.

III.5. Activité antioxydante :

Les antioxydants sont des composés qui peuvent empêcher l'oxydation des composés oxydables en éliminant les radicaux libres. Ils sont classés selon leur origine et leur mode d'action. Pour la détermination de l'activité antioxydante, il existe plusieurs méthodes (DPPH, ORAC, ABTS, FRAP, TRAP, TEAC) [77-78].

Dans notre travail Nous avons choisi le test DPPH (2,2-Diphényle-1-picrylhydrazyl) pour l'évaluation de l'activité de nos complexes.

III.6. Définition du DPPH :

Le DPPH signifie (2,2-Diphényle-1-picrylhydrazyl), de formule chimique $C_{18}H_{12}N_5O_6$ (**Figure III.1**) et de masse molaire $M=394.32g/mol$. C'est un radical libre stable en raison de la délocalisation de l'électron non apparié dans toute la molécule. Cette délocalisation lui confère une coloration violette qui devient jaune pâle lors de la neutralisation. Il s'agit d'un test largement utilisé car il est simple et relativement reproductible [79]. Il absorbe dans le visible à la longueur d'onde de 518nm (**Figure III.2**).

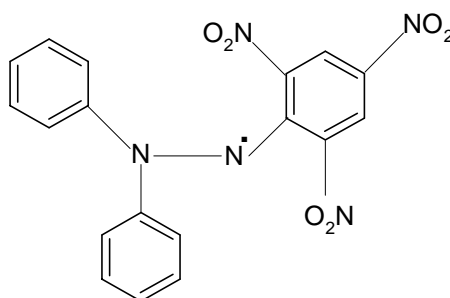


Figure III.1 : formule chimique du DPPH

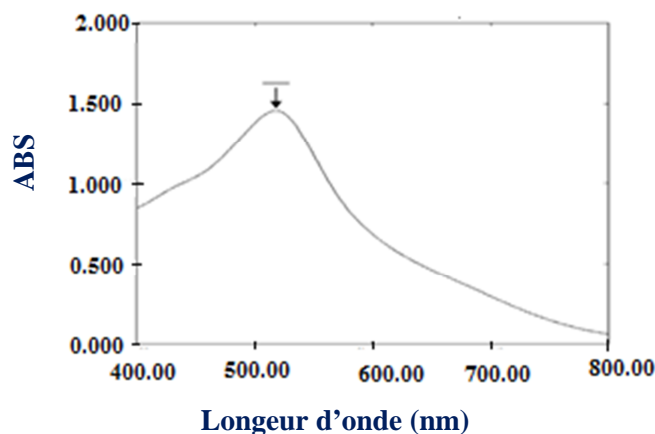


Figure III.2 : Spectre d'absorption du DPPH dans le DMSO.

III.7. Test au DPPH :

Nous avons préparé la solution de DPPH à une concentration de $0,5 \cdot 10^{-3}$ M dans le DMSO. Pour cela nous avons dissout une masse (0,00197 g) de DPPH dans 10 mL de DMSO.

Ensuite, on a préparé des solutions de nos composés (ligand, complexe) à une concentration de $0,5 \cdot 10^{-3}$ M dans le DMSO.

- Le 1^{er} mélange : 400 μ L de DPPH avec la solution du ligand à deux volumes différents (500 μ L ,1000 μ L) puis on dilue avec le DMSO jusqu'à un 4 mL.
- Le 2^{ème} mélange : 400 μ L du DPPH avec la solution du complexe de Ni à deux volumes différents (500 μ L ,1000 μ L) puis on dilue avec le DMSO jusqu'à un 4 mL.
- Le 3^{ème} mélange : 400 μ L du DPPH avec la solution du complexe de Co à deux volumes différents (500 μ L ,1000 μ L) puis on dilue avec le DMSO jusqu'à un 4 mL.
- Le 4^{ème} mélange : 400 μ L du DPPH avec la solution du complexe de Cu à deux volumes différents (500 μ L ,1000 μ L) puis on dilue avec le DMSO jusqu'à un 4 mL.

Nous avons laissé toutes les solutions à l'obscurité pendant 30 minutes, ensuite nous avons mesuré l'absorbance de chaque solution à 518 nm.

- **L'activité anti-oxydante est calculée selon la formule suivant :**

$$A(\%) = \frac{(A_c - A_t)}{A_c} \times 100$$

- **A_c** : Absorbance du contrôle (solution de DMSO).
- **A_t**: Absorbance du test (solution de ligand ou de complexe) à chaque concentration [80].

- L'absorbance du contrôle Ac = 1,456 M .

Tableau III : Les absorbances des différents composés à différentes concentrations.

Le composé	Absorbance	
	C = $6,25 \cdot 10^{-5}$ M	C = $1,25 \cdot 10^{-4}$ M
Sapho	0,585	0,671
Cu/ Sapho	1,727	0,344
Co /Sapho	1,320	2,470
Ni/Sapho	1,433	1,158

Tableau IV : Le pourcentage des activités antioxydants des différents composés.

Le composé	Activité antioxydant %	
	C= $6,25 \cdot 10^{-5}$ M	C= $1,25 \cdot 10^{-4}$ M
Sapho	59,82	53,91
Cu/Sapho	-	76,37
Co/Sapho	1,57	20,46
Ni/Sapho	9,34	-

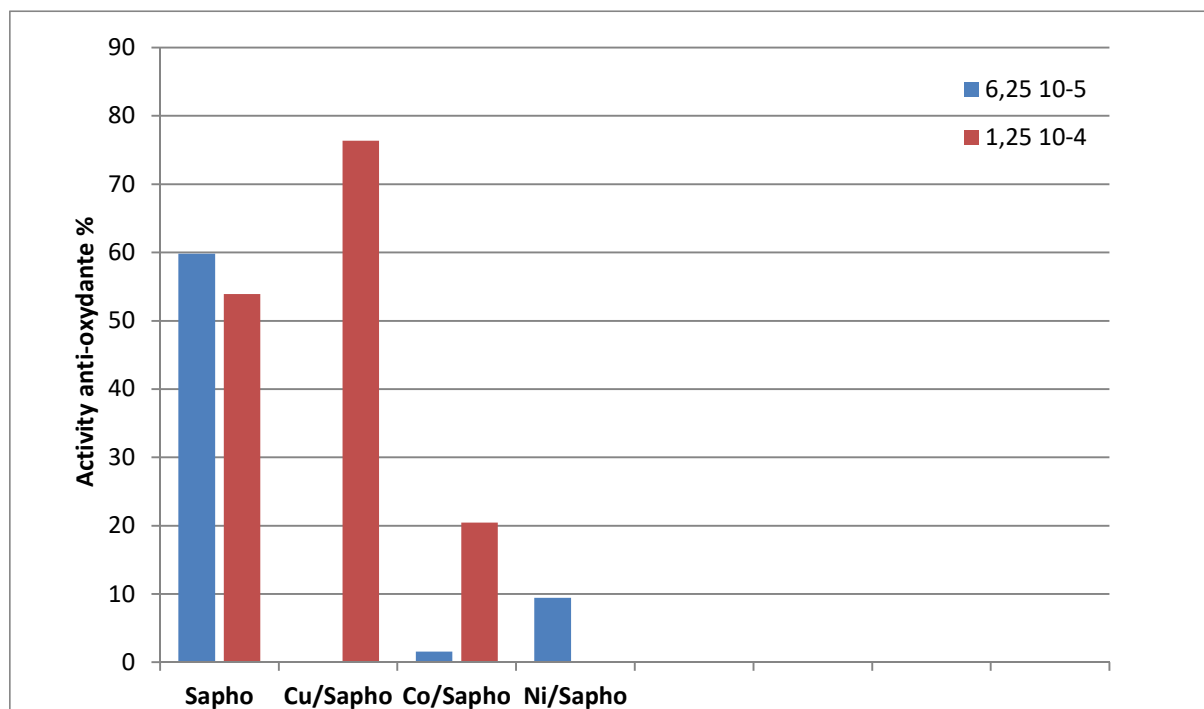


Figure III.3 : pourcentage de l'activité antioxydant du ligand et des complexes.

III.8. Discussion des résultats :

L'analyse des résultats obtenus (**Tableau IV**) a montré que :

Le ligand possède une activité antioxydant importante avec un pourcentage de 60%, celui-ci diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration.

Tandis que le complexe de Cuivre-Sapho a montré une activité importante de 76%, l'activité dans ce cas est supérieure à celle du ligand, ce qui montre que la complexation a favorisé le pouvoir antioxydant.

Le complexe Cobalt-Sapho a une faible activité de 1,57 % et celui-ci augmente à 20% avec augmentation de la concentration. Tandis que le complexe de Nickel-Sapho possède une activité de 9%.

Conclusion

Conclusion :

La réalisation du présent mémoire nous a permis de synthétiser un ligand base de Schiff par condensation de l'ortho-phénylène diamine et du salicyaldéhyde.

Ensuite, nous avons synthétisé ces complexes avec le Cu(II), le Ni(II) et le Co(II) et caractérisé par spectrométrie IR et UV-Visible.

Les résultats de la spectroscopie IR montrent une différence de propriétés spectroscopiques entre le ligand et son complexe métallique due à la formation de nouvelles liaisons entre le ligand et le cation métallique : liaison de coordination (M-L). Ce qui est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes (M-O) et (M-N) qui sont dues à la complexation du métal Co(II), Ni(II) et Cu(II) avec les atomes donneurs de notre ligand.

La géométrie autour de l'ion central a été déterminée par spectrométrie d'absorption dans le domaine du visible. Elle a montré une géométrie octaédrique pour les complexes du cuivre et du cobalt et une géométrie plane carrée autour du nickel.

L'étude d'évaluation de pouvoir antioxydant de la base de Schiff et des complexes a été réalisée par le teste du DPPH. Les résultats ont montré que le ligand possède une activité antioxydante modérée qui augmente après complexation avec le cuivre, ce qui peut s'expliquer par l'implication du cuivre dans plusieurs mécanismes de défenses naturelles. Les complexes de Nickel et de Cobalt sont peu actifs.

Il serait intéressant de poursuivre la caractérisation de ces complexes avec d'autres méthodes

Tels que la micro-analyse élémentaire, le magnétisme et la DRX, ainsi que par l'étude du mécanisme réactionnel entre le DPPH et les complexes isolés.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] R. Tabti, "synthèse, caractérisation et comportement électrochimique de complexes Métalliques préparés par condensation de composés diamines et de composés Dicarboxylés à des fins thérapeutiques", Mémoire de Magister, Université De Sétif 1, **2011**
- [2] E. P. Aranha, M. P. D. Santos, S. Romera, E. R. Dockal, *polyhedron*. Vol. 26, p. 1373, **2007**.
- [3] N. N. Gulerman, S. Rollas, H. Erdeniz, M. Kiraj, *J. Pharm. Sci.*, vol. 26, p. 1, **2001**.
- [4] S. S. Djebbar, O. B. Benali, J. P. Deloume, *J. Mol. Struct.*, vol. 569, p. 121, **2001**.
- [5] M. Wang, L. F. Wang, Y. Z. Li, Q. X. Li, Z. D. Xu, D. Q. Qu, *Trans. Met. chem.*, vol. 26, p. 307, **2001**.
- [6] P. A. Bartlett, C. K. Marlowe, P. E. Giannousis, J. E. Hanson, C. S. S. Harbo, *Quant. Biol.*, vol. 52, p. 83, **1987**.
- [7] N. K. Singh, S. B. Singh, *J. Ind. Chem.*, vol. 40, p. 1070, **2001**.
- [8] S. Chandra, J. Sangeetika, K. Singh, *J. Ind. Chem.*, vol. 81, p. 203, **2004**.
- [9] J. C. Bunzli. Chimie de Coordination, Cours destiné aux étudiants de l'école Polytechnique fédérale de Lausanne (3ème semestre bachelor), **2008**.
- [10] W. Kanda, M. Nakamura, M. Dkawa, S. Bull, *J. Soc. Chem.*, vol. 55, p. 471, **1982**.
- [11] R. P. Sharma, R. Bala, P. V. Venugopalan, *J. Chem. Cyst.*, vol. 35, p. 59, **2005**.
- [12] F. A. K. Sidney, Physico-Chimie Inorganique, une Approche Basée sur la Chimie de Coordination, 2nd ed. Belgique, **1999**.
- [13] A. Werner, *Anorg. Chem.*, vol. 3, p. 267, **1893**.
- [14] C. Desplanches, C. Mathonière, M. Tréguer, Groupe Universitaire d'Innovation Pédagogique en Chimie, "La liaison chimique dans les complexes", Université Bordeaux 1, France, **2005**.
- [15] Jean-Claude Bünzli, Chimie de coordination, Chapitre 1, p. 11, **2008**.
- [16] K. R. Rupesh, S. Deepalatha, *J. Med. Eur. Chem.*, vol. 41, p. 1494, **2006**.
- [17] X. Pan, A. Liu, *Inorg. Comm. Chem.*, vol. 14, p. 763, **2011**.
- [18] B. C. E. Makhubela, M. Meyer, *J. Organo.Chem.*, vol. 229, p. 772, **2014**.
- [19] M. Benhamida, "Propriété structurale, élastique et électronique d'alliage de nitrure Des métaux de transition", Mémoire de Master, Université de Sétif 1, **2014**.
- [20] K. Troev, T. Kisyova, A. Grozeva, G. Borisov, *J. Eur. Poly.*, vol. 29, p. 1499, **1993**.

- [21] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Chimie Inorganique*, 1nded. France, **2010**.
- [22] P. Patanaik, *Handbook, Inorg. Chem.*, vol. 1125, **2003**.
- [23] K. Charles, *Intr. Sol. Phy*, p. 449, **1996**.
- [24] G. Brandt, *Acta. Sci.*, vol. 4, p. 12, **1742**,
- [25] C. Chikhaoui, S. Madjid, “synthèse, étude spectroscopie, comportement Électrochimique et activité biologique des complexe a ligands hétérocyclique”, Mémoire de Master, Université de Tizi-Ouzou, **2017**.
- [26] W. Redjdel, “Synthèse, Caractérisation et Pouvoir Antioxydant des Complexes de Cu (II), Co (II) et (Ni) avec une Base de Schiff et l’ion Thiocynate”, Mémoire de Master, Université de Bejaia, **2014**.
- [27] F. Mathey, *J.Org. Elsev. Chem.*, vol. 88, p. 429, **1988**.
- [28] A. D. Mcunaught, A. Wilkinson, “Compendium of chemical terminology“, 2nded, Oxford, **1997**.
- [29] P. W. Atkins, D. F. Shriver, “Chimie Inorganique“, 3nded, Paris, **2001**.
- [30] J. D. Lamb, P. A. Drake, *J. Chrom.*, vol. 482, p. 367, **1989**.
- [31] R. M. Izatt, J. S. Brad, S. A. Nilsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, D. Sen, *Coord. Rev Chem.*, vol. 85. p. 271, **1985**.
- [32] H. Schiff, *Ann. Chim.* vol. 131, p. 118, Paris, **1964**.
- [33] L. Liu, Z. Yulan, X. Qian, *J. Dyes. Pigm.*, vol. 60, pp. 17, **2004**.
- [34] K. Lakhdar, “Acylation d’une amine primaire en veut de l’obtention d’un précurseur de Base de Schiff“, Mémoire de fin d’études, Université de Ouargla, **2011**.
- [35] C. Spinu, M. Pleniceanu, C. Tigae, *J. Turk. Chem.*, vol. 32, p. 487, **2008**.
- [36] P. Vogel, “Chimieorganique, méthodes et modèle“, p. 1997. **2008**.
- [37] T. Thomas, K. Tidwell, *Int. Ed. Chem.*, vol. 47, p. 1016, **2008**.
- [38] H. Schiff, *Justus Liebig. Génie Chem.*, vol. 140, p. 92, **1866**.
- [39] D. Maamar, “Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes à base de cuivre et Base Deschiff“, Thèse Doctorat, Université de Constantine 1, **2018**.
- [40] P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, p. 1717, **2004**.
- [41] R. Meriem, O. Zahra “Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Antibactériennes des basdeSchiff à base de 2-amino-5-nitro-phénols”, Mémoire De fin d’études, Université de Khmis Miliana, 2015.
- [42] R. J. Burt, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc, Chem. Comm.*, vol. 22, p. 940, **1976**.

- [44] X. Dong, L. Yunguang, L. Zuowen, C. Yongming, Z. Hailiang, *J. Inorg. Chem.*, vol. 108, p. 22, **2012**.
- [44] B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. L. Miller, *J. An. Soc. Chem.*, vol. 97, p. 3549, **1975**.
- [45] S. Dutta, A. Chakravorty, *Polyhydron.*, vol. 13, p. 1811, **1994**.
- [46] C. Y. Wong, R. M. Donald, *Inorg. Chem.*, vol. 35, p. 325, **1996**.
- [47] V. Barda, J. Varquez, F. Lopez, R. Santillan, N. Farfan, *J. Organ. Chem.*, vol. 690, p. 2351, **2005**.
- [48] R. Manchauda, Y. Hashimoto, *Coord. Rev. Chem.*, vol. 1, p. 144, **1995**.
- [59] N. L. Allinger et al., "Chimieorganique", *Edition MC Graw-Hill*, Paris, **1976**.
- [50] T. L. Sidall, N. Miyaura, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *J. Soc. Chem. Comm. Chem.*, vol. 6, p. 1185, **1983**.
- [51] M. S. Ray, R. B. Hacharya, S. Chaudhuri, L. Right, G. Mukhopadhyay, A. Ghosh, *Polyhedron*, vol. 22, p. 617, **2003**.
- [52] M. Mikuriya, A. Kawamori, *J. Lett. Chem.*, vol. 24, p. 1095, **1995**.
- [53] M. Amiras, K. J. Schenk, S. Meghdani, M. Morshedi, *Polyhedron*, vol. 25, p. 1967, **2006**.
- [54] L. Salmon Théury, E. Rivière, J. J. Gerard, M. Ephritikhine, *Comm. Chem.*, vol. 6, p. 76, **2003**.
- [55] T. Le Borgne, E. Rivière, J. Marrot, P. Thuéry, J. J. Gerard, M. Ephritikhine, *J. Chem. Eur.*, vol. 8, p. 773, **2002**.
- [56] M. G. Pasini, P. Fantucci, R. Ugo, R. D. Gillard, *Encyclopedia universalis Corpus*, **2002**.
- [57] U. Kendur, G. H. Chimmalagi, S. M. Patil, K. B. Gudasi, C. S. Frampton, C. V. Mangannavar, I. S. Muchchandi, *J. Mol. Struct.*, vol. 1153, p. 299, **2018**.
- [58] K. Dhahagani, M. P. Kesavan, G. V. Kumar, L. Ravi, G. Rajagopal, *J. Rajesh, Mater. Sci. Eng.*, vol. 90, p. 119, **2018**.
- [59] M. A. T. Gilmartin, J. P. Hart, *J. Analyst.*, vol. 120, p. 1029, **1995**.
- [60] F. Z. Chiboub Fellah, "Synthèse et détermination structurale de Complexes", Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, **2008**.
- [61] M. Orlandi, B. Rindone, G. Molteni, P. Rummakkoc, G. Brunow, *Tetrahedron.*, vol. 57, p. 371, **2001**.
- [62] K. C. Emregul, E. Duzgun, O. Atakol, *J. Corros. Sci.*, vol. 48, p. 3243, **2006**.
- [63] S. Kumar, D. N. Dhar, P. N. Saxena, *J. Sci. Ind. Research.*, vol. 68, p. 181, **2009**.

- [64] A. Nishinaga, T. Yamada, H. Fujisawa, K. Ishizaki, *J. Mol. Catal.*, vol. 48, p. 249, **1988**.
- [65] R. Poilblanc, F. Crasnier, “Spectroscopies Infrarouge et RAMN”, *éditions TEC-DOC*, France, **2006**.
- [66] A. Gratien, “Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques”, Thèse Doctorat, Université Paris-Est, France, **2008**.
- [67] A. Camut, “mis en place du contrôle terminal des préparations d’anticancéreux injectable Par spectrométrie UV-Visible-IRTF, Multispec à l’unité de pharmacie Clinique et cancérologique de l’hôpital bon secours de Metz: aspects analytiques et organisationnels”, Mémoire de fin d’études, Université Henri Poincaré, Nancy, **2009**.
- [68] R. Dualé, “les sections une collection des techniques de l’ingénieur”, *Spectrométries*, Introduction 2nd Ed. Paris, **2013**.
- [69] R. M. Issa, A. M. Khedr, H. F. Rizk, *Acta. Part. Spect.*, p. 1386, **2005**.
- [70] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, “Identification spectrométrique Decompose organiques”, *De Boeck*, **2007**.
- [71] S. S. Djebbar, O. B. Benali, J. P. Deloumeb, *J. Mol. struct.*, vol. 569, p. 121, **2001**.
- [72] D. Rashed. T. Rasheed, *J. Tech. Eng.*, vol. 30, p. 2298, 2012.
- [73] J. Delattre, J. L. Beaudeau, B. R. Dominique, “Radicaux libre et stress oxydant: Aspects Biologiques et pathologiques (broché)”, *Lavoisier*, **2007**.
- [74] C. Vergély, L. Rochette, *J. Archives des maladies du cœur, Vaisseaux-Pratique.*, Vol., 2005, p. 28, **2005**.
- [75] M. Dany, *J. Archives des maladies du cœur, Vaisseaux-Pratique.*, Vol., 141, p. 30, **2005**.
- [76] J. O. Defraigne, J. Pincemail, *Rev. Med. Liège.*, vol. 63, p. 10, **2008**.
- [77] T. Desmier, “Les antioxydants de nos jours : définition et applications”, Thèse Doctorat, Université de Limoges, France, **2006**.
- [78] G. Amandine, “plantes médicinales et antioxydants”, Thèse Doctorat, Université de Toulouse III Paul Sabatier, France, **2016**.
- [79] W. B. Williams, M. E. Cuvelier, C. Berset, *J. LWT. Food. Sci. Tech.*, vol. 28, p. 25, **1995**.
- [80] K. A. B. Benjamin, B. Daouda, K. A. Faustin, S. Drissa, A. Adjou, *J. Appl. Bio. Sci.*, vol. 153, p. 15797, **2020**.