

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par : MOUSSAOUI Nassima

NASRI Kahina

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Complexes d'oxo-vanadium(IV) avec des bases de Schiff : synthèse, caractérisation et pouvoir antioxydant

Soutenu le : 30/06/2015

Devant le jury composé de :

| Nom | Prénom | Département d'affiliation | Qualité |
|---------|---------|---------------------------|-----------|
| DJIRADA | Farida | Chimie | Président |
| TOUATI | Djahida | Chimie | Examineur |
| BELAID | Sabrina | Chimie | Encadreur |

2014-2015

Remerciements

Nous tenons à exprimer nos plus vifs et sincères remerciements à M^{me} BELAID Sabrina, maître de conférence à l'université de Bejaia, pour avoir été patiente avec nous tout au long de la réalisation de notre travail, pour son aide et son orientation qui nous ont été très précieuses.

Nous tenons à remercier Mme D. Touati pour nous avoir orientés dans l'interprétation des diffractogrammes, ainsi que pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Nous remercions vivement Mme F.Djerada pour avoir accepté de présider ce jury.

Un grand merci à M^{elle} RADJDAL Wafa, doctorante au laboratoire de physico-chimie des matériaux et catalyse, qui nous a aidé et soutenu durant toute cette période.

Dédicaces

*Ce travail est dédié à nos deux familles
MOUSSAOUI et NASRI ainsi qu'à nos amis.*

Kahina et Nassima ☺.

Liste des figures

| <i>N° de figure</i> | <i>Titre de la figure</i> | <i>N° de page</i> |
|---------------------|--|-------------------|
| 01 | Assemblage métal-ligand | 2 |
| 02 | Les sphères de coordination | 3 |
| 03 | Exemple des complexes polymétalliques | 5 |
| 04 | Exemple d'agrégats | 4 |
| 05 | Géométrie cis-trans | 6 |
| 06 | Complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: configuration $3d^1$ | 9 |
| 07 | Tableau périodique des éléments | 10 |
| 08 | Formation des bases de Schiff | 13 |
| 09 | Réaction de formation de base de Schiff | 14 |
| 10 | Exemple d'une base de Schiff monodentate | 14 |
| 11 | Exemples de bases de Schiff bidentates (NNdonneurs) | 15 |
| 12 | Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs | 15 |
| 13 | Base de Schiff tridentate (ONO donneurs) | 15 |
| 14 | Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs) | 16 |
| 15 | Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) | 16 |
| 16 | Base de Schiff pentadentate (N_2O_3 donneurs) | 16 |
| 17 | Base de Schiff pentadentate (N_3O_2 donneurs) | 17 |
| 18 | Exemple d'une base de Schiff hexadentate | 17 |
| 19 | Base de Schiff heptadentate (N_4O_3 donneurs) | 17 |
| 20 | H_2L^1 | 20 |
| 21 | Mécanisme de formation de H_2L^1 | 21 |
| 22 | H_2L^2 | 21 |
| 23 | Mécanisme de la synthèse du H_2L^2 | 22 |
| 24 | H_2L^4 | 22 |
| 25 | Mécanisme de formation de H_2L^4 | 23 |
| 26 | H_2L^3 | 23 |
| 27 | Spectre IR de H_2L^1 | 25 |

| | | |
|----|--|----|
| 28 | Spectre IR de H ₂ L ² | 26 |
| 29 | Spectre UV-visible du ligand H ₂ L ¹ (0,19. 10 ⁻³ mol/l) | 27 |
| 30 | Spectre UV-visible du ligand H ₂ L ² (1,57. 10 ⁻³ mol/l) | 28 |
| 31 | Spectre UV-visible du ligand H ₂ L ² (0,19. 10 ⁻³ mol/l) | 28 |
| 32 | Diffractogramme des ligands H ₂ L ¹ et H ₂ L ² | 30 |
| 33 | Formation des complexes [VOH ₂ L ¹] et [VOH ₂ L ²] | 31 |
| 34 | Formation des complexes [VOH ₂ L ^{1*}] et [VOH ₂ L ^{2*}] | 32 |
| 35 | Synthèse du complexe [VOH ₂ L ³] | 33 |
| 36 | Synthèse du complexe [VOH ₂ L ⁴] | 33 |
| 37 | Spectre IR du ligand H ₂ L ¹ et ses complexes | 35 |
| 38 | Spectre IR du du ligand H ₂ L ² et ses complexes | 36 |
| 39 | Spectre IR du complexe [VOH ₂ L ³] | 38 |
| 40 | Spectre IR du complexe [VOH ₂ L ⁴] | 38 |
| 41 | Spectre UV du complexe [VO H ₂ L ¹] (C = 10 ⁻³ M) | 40 |
| 42 | Spectre UV du complexe [VO H ₂ L ¹] (6,25.10 ⁻⁵ mol/l) | 40 |
| 43 | Spectre UV du complexe [VO H ₂ L ^{1*}] (C=10 ⁻³ mol/l) | 41 |
| 44 | Spectre UV du complexe [VO H ₂ L ^{1*}] (C=1,56.10 ⁻⁵ mol/l) | 41 |
| 45 | Spectre UV du complexe [VO H ₂ L ²] (C=10 ⁻³ mol/L) | 42 |
| 46 | Spectre UV du complexe [VO H ₂ L ²] (C=1,56.10 ⁻⁵ mol/L) | 43 |
| 47 | Spectre UV du complexe [VO H ₂ L ^{2*}] (C=10 ⁻²) | 43 |
| 48 | Spectre UV du complexe [VO H ₂ L ^{2*}] (C=5.10 ⁻⁴ mol/l) | 44 |
| 49 | Spectre UV-visible du complexe [VO H ₂ L ³] (C=10 ⁻² mol/l) | 45 |
| 50 | Spectre UV-visible du complexe [VO H ₂ L ⁴] (C=10 ⁻² mol/l) | 45 |
| 51 | Diffractogramme du ligand H ₂ L ¹ et les complexes [VO H ₂ L ¹] et [VO H ₂ L ^{1*}] | 47 |
| 52 | Diffractogramme du ligand H ₂ L ¹ et les complexes [VO H ₂ L ²] et [VO H ₂ L ^{2*}] | 48 |
| 53 | Diffractogramme du complexe [VO H ₂ L ³] | 48 |
| 54 | Diffractogramme du complexe [VO H ₂ L ⁴] | 49 |
| 55 | Formule chimique du DPPH | 55 |
| 56 | Formule chimique du DMSO | 56 |
| 57 | Pourcentage de l'activité antioxydante des ligands et des complexes. | 58 |

Liste des tableaux

| <i>Numéro du tableau</i> | <i>Titre du tableau</i> | <i>Numéro de page</i> |
|--------------------------|--|-----------------------|
| 01 | Propriétés physico-chimiques du vanadium | 12 |
| 02 | Bandes d'absorption des ligands | 29 |
| 03 | les données cristallographiques de H_2L^1 | 30 |
| 04 | Rendement des complexes | 34 |
| 05 | Principales bandes IR de ligand H_2L^1 et ses complexes | 36 |
| 06 | Principales bandes IR de ligand H_2L^2 et ses complexes | 37 |
| 07 | Principales bandes IR des complexes | 39 |
| 08 | Valeurs du spectre UV-visible des complexes | 46 |
| 09 | Les absorbances des différents composés à différentes concentrations | 57 |
| 10 | Le pourcentage de l'activité antioxydante des complexes | 58 |

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction | 1 |
| Chapitre I : Mise au point bibliographique | 2 |
| I. Formation des complexes métalliques | 2 |
| 1. Définitions..... | 2 |
| 2. Classification des complexes | 3 |
| 3. Classification des ligands | 4 |
| 4. Nomenclature et formule..... | 5 |
| 5. Isomérie..... | 6 |
| 6. Stabilité des complexes | 7 |
| 7. Les propriétés des complexes..... | 8 |
| II. Les métaux de transition..... | 9 |
| 1. Généralités..... | 9 |
| 2. Le vanadium..... | 11 |
| III. Les bases de Schiff..... | 13 |
| 1. Classification des bases de Schiff | 14 |
| 2. L'importance des complexes base de Schiff..... | 18 |
| Chapitre II :Partie expérimentale | 20 |
| I. Synthèse des ligands | 20 |
| 1. Synthèse de « salophen » : H_2L^1 | 20 |
| 2. Synthèse de« Salen » : H_2L^2 | 21 |
| 3. Synthèse de H_2L^3 | 22 |

| | |
|---|----|
| 4. Synthèse de H_2L^4 | 23 |
| II. Synthèse des complexes | 31 |
| 1. Synthèse du complexe $[VO H_2L^1]$ et $[VO H_2L^2]$ | 31 |
| 2. Synthèse des complexes $[VOH_2L^{1*}]$ et $[VOH_2L^{2*}]$ <i>in situ</i> | 32 |
| 3. Synthèse du complexe $[VO H_2L^3]$ et $[VO H_2L^3]$ | 32 |
| Chapitre III : Le pouvoir antioxydant | 50 |
| I. Notions fondamentales | 50 |
| 1. Les radicaux libres..... | 50 |
| 2. L'auto-oxydation..... | 51 |
| 3. Les facteurs affectant l'oxydation..... | 52 |
| 4. Les antioxydants | 53 |
| 5. Le stress oxydatif | 54 |
| II. Etude de cas | 55 |
| 1. Définition | 55 |
| 2. Mode opératoire | 56 |
| 3. Résultats | 57 |
| 4. Discussion | 59 |
| Conclusion | 60 |

Introduction générale

Introduction :

A travers le temps, l'environnement est voué à divers changements, de ce fait la nature s'adapte et ce grâce au rôle de la chimie et la biologie, ces deux disciplines sont en parfaite harmonie. Etant à la croisée de nombreuses industries et de nombreux secteurs ; la chimie organique d'hier s'étend aujourd'hui aux molécules biologiques, aux molécules inorganiques ainsi qu'aux macromolécules ^[1].

La chimie s'est révélée être un outil indispensable ; l'utilisation des complexes organométalliques est devenue primordiale pour la synthèse des molécules plus en plus élaborées. Donc nous pouvons dire que de nombreuses réactions n'auraient pas vu le jour sans la chimie de coordination.

Les complexes des bases de Schiff ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années à cause de leurs larges applications dans plusieurs domaines.

Ces ligands sont fréquemment utilisés en médecine afin de traiter plusieurs maladies ^[2], en biologie ^[3] ainsi qu'en industrie dans la lutte contre la corrosion ^[4]. Elles peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux ^[5] grâce à leur grande capacité à complexer les métaux de transition, ainsi que dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs que les déchets nucléaires contiennent.

Dans le présent travail, on se propose d'étudier les complexes de Vanadium(IV) avec une série de bases de Schiff, et d'évaluer leur pouvoir antioxydant.

Nous avons scindé notre travail en trois chapitres distincts : le premier donne un aperçu bibliographique sur la chimie de coordination, bases de Schiff et métaux de transition. Dans le deuxième, sont présentés les résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse des complexes d'oxo vanadium(IV) avec les bases de Schiff tétradentates. Le troisième est consacré à la présentation du pouvoir antioxydant de nos composés.

Chapitre I :

Mise au point bibliographique

Les cations métalliques n'existent pratiquement jamais seuls, ils sont toujours environnés d'anions ou de molécules neutres.

Ces associations font apparaître des entités appelées complexes de coordination, et la discipline qui les traite est la chimie de coordination.

I. Formation des complexes métalliques :

1. Définitions :

On appelle « complexe » un composé qui contient un atome central ; soit un cation métallique, sur lequel sont fixés des molécules neutres ou des ions appelés ligands éventuellement en nombre supérieur à celui qui résulte de la valence ou du degré d'oxydation usuel de l'atome central ^[6].

L'idée de cette coordination suivant une disposition géométrique fut émise en 1893 par Alfred Werner (chimiste Alsacien 1866-1919, prix Nobel 1913) ^[7], une géométrie qui est assurée par des liaisons de coordination (ion-dipôle ou ion-ion). Celles-ci sont formées entre l'ion métallique et les ligands. Cette géométrie est représentée dans la figure ci-dessous.

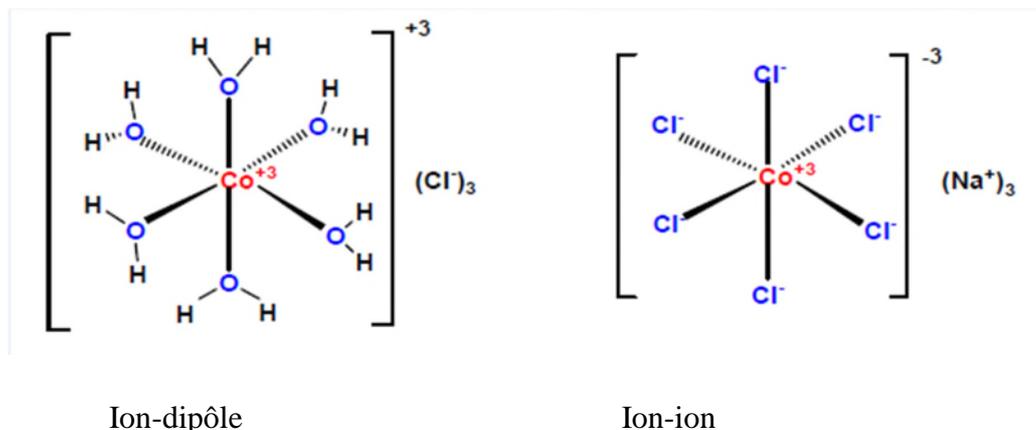


Figure01 :Assemblage métal-ligand^[8].

Lorsqu'un métal forme un ion complexe, le nombre maximum de ligands fixés est le nombre de coordination de l'ion métallique. Ce complexe peut présenter plusieurs nombres de coordination caractéristiques selon : la taille de l'atome central, les interactions entre les ligands ainsi que les interactions électroniques.

On appelle ligand monodenté, un coordinaat fixé en un seul point à l'ion métallique tel que l'eau, l'ammoniac et les ions halogénure. Les molécules organiques ou les ions contenant plusieurs groupes donneurs sont qualifiés de bi-,tri-, tetra-,... ou plus généralement polydenté^[9].

La substitution de ce coordinaat peut être facile ou difficile, dans le premier cas on parle d'un complexe labile et dans le deuxième on parle d'un complexe inerte.

Il existe deux sphères de coordination, la première comporte les molécules directement liées au métal. Ces molécules sont généralement des solvants et parfois des anions. Par contre la deuxième est composée des molécules liées de façon non covalente aux ligands, elles sont dirigées par le champ électrostatique du cation.

L'interaction entre ces deux sphères implique généralement des liaisons hydrogènes. Une troisième zone non influencée par le cation métallique peut exister, celle-ci représente le reste du solvant. Ces trois zones sont présentées dans la figure suivante :

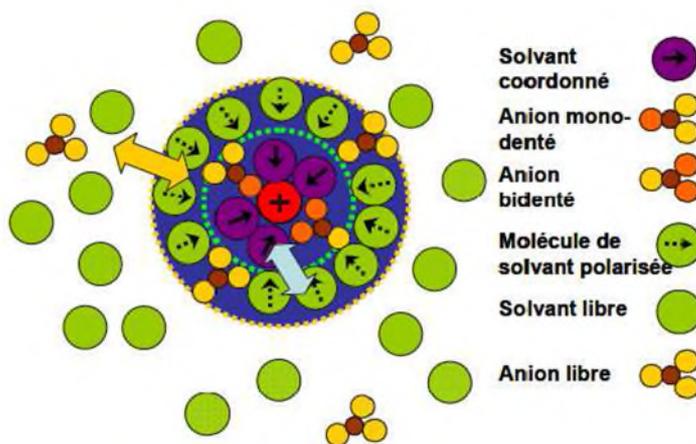


Figure02 :Les sphères de coordination^[10].

2. Classification des complexes :

Les complexes sont classés selon le nombre d'ions métalliques. On parle d'un complexe monométallique (mononucléaire) lorsqu'il contient un seul ion métallique. Par contre si un complexe contient deux ou plusieurs ions métalliques on parle de bimétallique, trimétallique et polymétallique.

Le premier type permet déjà d'accéder à des propriétés originales mais l'association de deux métaux au sein d'un complexe élargit encore les possibilités d'interaction et donc leurs propriétés physico-chimiques. Ce type de complexe est représenté dans la figure suivante :

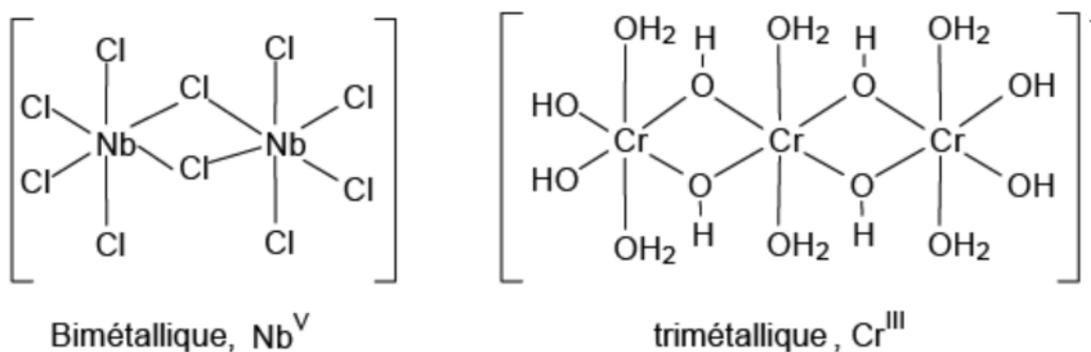


Figure03 :Exemple des complexes polymétalliques^[11].

Il se peut que la distance entre les métaux diminue, cela provoquera la formation des liaisons métal-métal, le complexe obtenu est appelé « agrégat », comme le montre la figure ci-dessous :

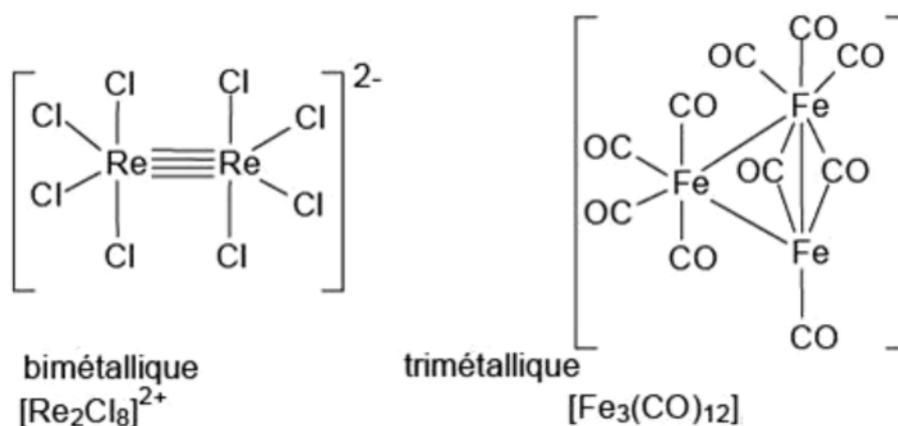


Figure04 : Exemple d'agrégats^[12].

3. Classification des ligands :

Pour mettre en évidence de façon simple les analogies et les différences entre les complexes neutres ou chargés, il est nécessaire de classer les ligands selon le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec cet ion métallique. On distingue :

a. Les ligands chélatants :

Les molécules qui portent plusieurs sites de coordinations sont appelées ligands polydentés ou bien ligands chélatants.

b. Les ligands pontants :

Les ligands qui sont liés à deux centres métalliques en même temps sont appelés ligands pontants, car ils forment un pont entre deux ions métalliques (Figure 3).

c. Les ligands ambidentés :

Les ligands ambidentés possèdent plusieurs sites donneurs d'électrons sur lesquels un métal de transition peut se coordiner. Par exemple, le ligand thiocyanato SCN^- peut se lier à un métal par l'atome de soufre ou l'atome d'azote.

4. Nomenclature et formule :

- Pour écrire la formule on note dans l'ordre :

L'atome central (métal).

Les ligands dans cet ordre : Ligands anioniques, ligands neutres puis ligands cationiques.

Par ordre alphabétique dans chaque classe, et si le ligand est polyatomique, il est noté entre parenthèses.

Le tout est noté entre crochet avec la charge indiquée en exposant.

Le contre ion (facultatif) est noté :avant le complexe si c'est un cation et après si c'est un anion.

- Pour nommer le complexe:^[13]

On nomme les ligands par ordre alphabétique (indépendamment de la charge).

Le nombre de ligands est donné par un préfixe : di, tri, quadri, penta ou bis-, tris,....

Le nom du ligand se termine par le suffixe « O » lorsqu'il est chargé négativement.

Exceptions : Pour un ligand neutre, le nom est celui de la molécule sauf dans les cas suivants :

H_2O : aqua ;

NH_3 : ammine ;

NO : nitrosyle ;

CO : carbonyle ;

CS : thiocarbonyle.

On rajoute le suffixe “-ate” au nom de l’ion métallique lorsque le complexe est chargé négativement.

On note le degré d’oxydation en chiffre romain et entre parenthèse sans espace avec le métal.

Pour des complexes polymétalliques, certains ligands peuvent être liés à plusieurs métaux. On parle alors de ligands pontants, ils sont indiqués par μ . Exemple : si le ligand pontant est le chlore, on note : μ -chloro.

Exemples :

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ion hexaamminecobalt(III).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ chlorure d’hexaamminecobalt(III).

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}$ chlorure de dichlorotétraamminecobalt(III).

$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ tétrachloroplatinate(II) de potassium.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$: chlorure de tétraamminediaquacobalt(III).

5. Isomérisation:^[14]

Les échanges de ligands interviennent le plus souvent en solution, c’est pour cela que l’isomérisation joue un rôle important dans la chimie de coordination.

Les complexes isomères sont des composés qui ont la même formule brute mais des structures différentes, on distingue alors :

a. Isomérisation géométrique :

Elle résulte de la position des ligands autour de l’atome central, on parle d’isomérisation cis lorsque les ligands de même type sont sur des sommets adjacents, et de trans s’ils sont sur des sommets opposés.

Exemple : $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ diamminedichloroplatine(II).

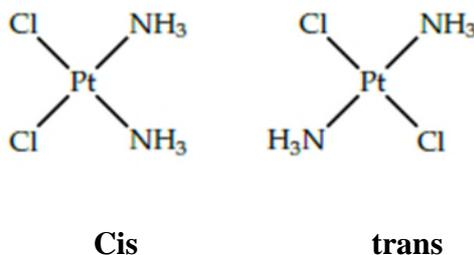


Figure05 : géométrie cis-trans.

b. Isomérisation de position :

On parle de cette isomérisation lorsqu'on a au moins deux centres métalliques. Il s'agit d'une différence dans la distribution des ligands entre ces deux centres.

c. Isomérisation de coordination :

Elle a lieu quand deux ions qui forment un sel sont complexes, un échange de ligands est produit entre eux. Exemple : $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6] [\text{Cr}(\text{CN})_6]$. Comme c'est possible d'avoir des cas intermédiaires : $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] [\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ et $[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_4] [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$.

d. Isomérisation d'ionisation :

C'est l'échange de ligands entre la sphère de coordination et les contre-ions. Exemple : $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5] \text{SO}_4$ de couleur violet et $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5] \text{Br}$ de couleur rouge.

e. Isomérisation d'enchaînement :

Il s'agit des ligands ambidentés, leur pouvoir de se lier par plusieurs atomes donneurs provoque des changements de couleur. Exemple : $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$ de couleur jaune et $[\text{CoCl}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^+$ de couleur rouge.

f. Isomérisation de ligand :

Elle concerne les ligands isomères, tels que leurs complexes correspondants sont aussi isomères.

g. Isomérisation optique :

On parle de cette isomérisation lorsqu'un complexe peut être représenté par deux structures asymétriques différentes, l'une étant l'image de l'autre dans un miroir. Les deux structures sont non superposables et dites des énantiomères.

6. Stabilité des complexes :

L'enthalpie et l'entropie sont deux facteurs essentiels pour l'étude et la vérification de la stabilité des complexes. La chélation qui est un effet entropique, entraîne une augmentation du nombre de particules indépendantes en solution, alors que les réactions de substitution par des ligands monodentés ne le font pas. L'importance pratique de cet effet est considérable : la majorité des réactifs utilisés en analyse complexométrique sont des ligands multidentés (ex : EDTA)^[15]; dans les biomolécules, la plupart des sites de fixation des cations métalliques sont des ligands chélatants ou macrocycliques.

La constante de formation :

En solution, un complexe ML_n donne lieu à l'équilibre suivant : $M + nL \leftrightarrow ML_n$

La constante de dissociation K_d est :
$$K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$$

La constante de stabilité ou de formation $K_f = 1/K_d$.

Plus K_f est grande, plus le complexe est stable.

La valeur de K_f dépend essentiellement de deux facteurs :

- **La nature du métal :**

Plus le pouvoir polarisant du cation métallique est important, plus la liaison est forte et le complexe est stable et cela selon le rapport q/r^2 tel que q est le degré d'oxydation du métal et r son rayon ionique.

La stabilité des complexes avec les ions métalliques M^{2+} suit l'ordre : $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{3+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$.

La stabilité augmente lorsque la taille des cations diminue.

- **La nature du ligand :**^[16]

-L'effet chélate est un effet thermodynamique stabilisant dû à la formation d'un cycle de chélation qui est propre au ligand polydenté.

- L'effet macrocycle est un effet thermodynamique très stabilisant propre aux ligands cycliques pouvant contenir le métal au sein de leur cycle.

7. Propriétés des complexes :

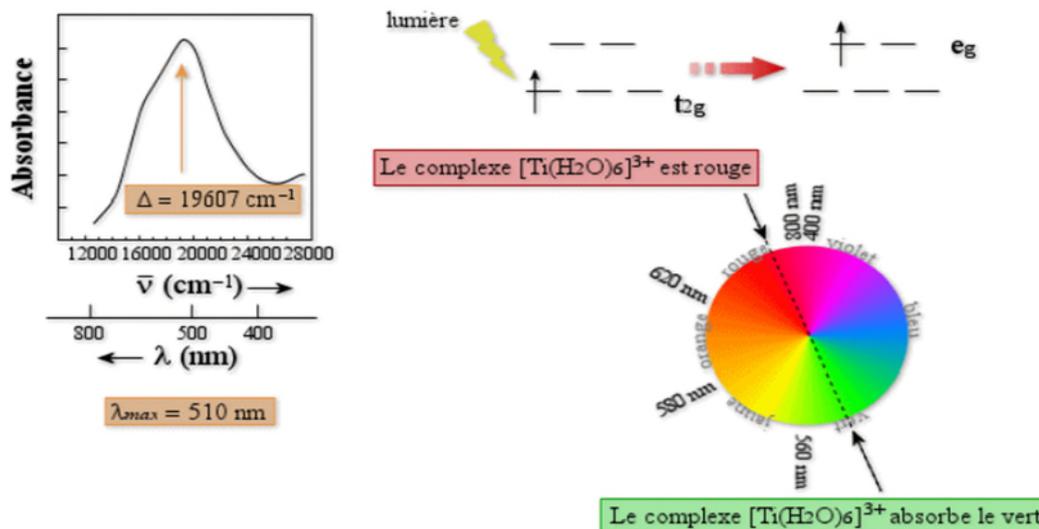
Les complexes de métaux de transition, avec leur sous couche d incomplète possèdent des propriétés optiques et magnétiques qui dépendent de la nature de la liaison dans le complexe.

Les propriétés optiques :^[17]

La coloration des complexes est provoquée par l'absorption dans le domaine du visible, ce qui provoque des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des orbitales d (transition d-d).

L'intensité des transitions d-d est faible car ce sont des transitions interdites par la règle de symétrie.

Exemple :



Δ : Energie de stabilité du complexe.

Figure06 : Complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: configuration $3d^1$ ^[18]

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en solution aqueuse présente une bande large centrée à 510 nm (soit 19607cm^{-1}), attribuée à la transition de l'électron d du niveau t_{2g} au niveau e_g .

II. Les métaux de transition :

1. Généralités :

Les métaux de transition sont appelés ainsi car ils assurent la transition entre les éléments à caractère métallique et les non-métaux. Ils ont une sous couche d incomplète, ce qui permet d'avoir des transitions électroniques.

Les métaux de transition de même rangée présentent des propriétés chimiques analogues, alors qu'elles varient d'un groupe à l'autre.^[19]

La plupart de ces métaux sont colorés et se caractérisent par des masses volumiques et des points de fusion élevés.

L'abondance naturelle de ces métaux de transition est très variable. Le fer et le titane sont omniprésents : ils interviennent comme le nickel, le chrome, le cuivre et le tungstène dans la plupart des alliages qui constituent les matériaux de diverses infrastructures et jouent un rôle fondamental dans la technologie moderne, tandis que le rhénium et le hafnium sont rares.

Les métaux précieux tels que l’or, le platine et l’argent servent de matériaux de joaillerie comme sont utilisés dans les circuits électroniques de haute performance.

Tous ces métaux sont regroupés par Mendeleïev dans un tableau appelé « Tableau périodique des éléments chimiques ».

| d Elements : transition | | | | | | | | | |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 44,956 | 47,867 | 50,942 | 51,996 | 54,938 | 55,845 | 58,933 | 58,693 | 63,546 | 65,39 |
| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| 88,906 | 91,224 | 92,906 | 95,94 | 98,906 | 101,07 | 102,91 | 106,42 | 107,87 | 112,41 |
| Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
| 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 |
| 138,91 | 178,49 | 180,95 | 183,84 | 186,21 | 190,23 | 192,22 | 195,08 | 196,97 | 200,59 |
| La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |
| 57 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 |

Figure 07 : Tableau périodique des éléments

Les lanthanides et les actinides sont appelés les métaux de transition interne, les premiers sont qualifiés de terres rares parce qu’on pensait autrefois qu’ils n’existaient qu’en très faibles quantités ; par contre les deuxièmes, sont des éléments radioactifs dont la plupart ne se rencontrent pas à l’état naturel mais sont produits au cours de réactions nucléaires.

Par ailleurs, les éléments de la triade du fer (Fe, Co, Ni) ont des propriétés magnétiques remarquables utilisées industriellement^[20].

Les métaux de transition sont aussi présents dans les peintures (titane et chrome), les convertisseurs catalytiques des systèmes d’échappement des automobiles (platine et rhodium), les pièces de monnaie (cuivre, nickel et zinc) et les piles électroniques (manganèse, nickel, cadmium et mercure)^[21].

Leur rôle biologique est aussi important, le fer sous sa forme d'ion Fe^{2+} est présent dans l'hémoglobine qui transporte l'oxygène dans le sang. Le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium et le phosphore sont généralement présents sous forme d'ions : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} à l'état de traces qui peuvent être requis par des plantes ou animaux.

2. Le vanadium :

Le vanadium est un métal mou gris argenté, utilisé principalement sous forme d'alliage. Il a été découvert par Sefström en 1830, son nom est dérivé de vanadis ; divinité scandinave^[22].

On l'ajoute aux aciers sous forme de ferro-vanadium pour donner des aciers spéciaux tels que les aciers inoxydables durs et résistants pour les couteaux ou les instruments chirurgicaux. Allié au fer et au chrome il donne les aciers chrome-vanadium très utilisés pour l'outillage. Enfin les alliages avec le titane, présentent le meilleur rapport robustesse/légèreté et sont essentiels en construction aéronautique ou spatiale. Ces utilisations de haute technologie en font un métal coûteux.

L'oxyde de vanadium V_2O_5 appelé pentoxyde de vanadium de couleur jaune orangé est le composé le plus important du vanadium, utilisé comme oxydant et comme catalyseur d'oxydation dans le procédé de contact pour la fabrication de l'acide sulfurique^[23].

Oxovanadyl(IV) de sulfate VOSO_4 est un composé inorganique, un solide bleu qui est l'une des sources les plus courantes de vanadium dans le laboratoire, en raison de sa grande stabilité et ce grâce à l'ion vanadyle VO^{+2} , qui est connu comme l'ion diatomique le plus stable. On obtient ce composé lors de l'extraction de vanadium à partir de résidus du pétrole, une source commerciale importante du vanadium.

Il est généralement obtenu par la réaction suivante :



A cause de l'étendue de la gamme de leurs couleurs, qui comprend le bleu de l'ion vanadyle VO^{2+} , les composés de vanadium sont utilisés industriellement pour les glaçures des céramiques. Beaucoup de complexes contiennent cet ion, où le vanadium est au degré d'oxydation (+4).

Le vanadium est aussi un composant de certaines enzymes dans notre organisme, c'est ainsi qu'il intervient dans de nombreuses fonctions. La quantité nécessaire pour ces fonctions est apportée par l'alimentation, qui est largement suffisante.

On le trouve par exemple dans le sarrasin, les graines de soja, huile d'olive, huile de tournesol, les pommes, les œufs, les algues, les plantes, les poissons,...

Le vanadium est un oligoélément qui améliore l'utilisation de l'insuline. Il est actuellement à l'étude pour le traitement du diabète, car il possède des propriétés insulino-sensibilisantes supérieures à celles des molécules médicamenteuses actuellement employées (sulfonyl-urée, metformine), avec des effets indésirables réputés minimes^[24]. Ceci dit, le vanadium contribuerait aussi à normaliser le taux de cholestérol et à la croissance des globules rouges et interviendrait dans les fonctions thyroïdiennes.

a. Propriétés du vanadium :

Tableau 01 : Propriétés physico-chimiques du vanadium

| P. physiques | P. chimiques |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - Le vanadium pur est un métal argenté grisâtre ; - Mou et malléable ; - Excellente caractéristiques mécaniques et peut se travailler à froid et à chaud ; - De petites quantités d'impuretés, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène le rendent dur et cassant ; - solide à 298 K ; - Disponible sous plusieurs formes comprenant le clinquant, les granules, la poudre et les tiges. | <ul style="list-style-type: none"> - Réaction du vanadium avec de l'air : à température ambiante, le vanadium ne s'oxyde pratiquement pas à l'air, mais réagit avec l'oxygène excessif à partir de 660 ° C. $4V(s) + 5O_2(g) \rightarrow 2V_2O_5(s)$ [jaune-orange] - Réaction du vanadium avec des halogènes : (lors du chauffage) $2V(s) + 5F_2(g) \rightarrow 2VF_5(l)$ [sans couleur] Par élévation de température, il entre en réaction avec le chlore, en formant VCl_4. - Réaction du vanadium avec de l'eau : La surface du métal de vanadium est protégée par une couche d'oxyde et ne réagit pas avec de l'eau dans des conditions normales. - Réaction du vanadium avec des acides ou des bases : Il résiste bien aux acides non oxydants, mais est fortement attaqué par l'acide nitrique ou l'eau régale. Il fixe facilement l'hydrogène. |

b. Effet du vanadium :**• Sur la santé :**

Le vanadium peut avoir plusieurs effets sur la santé lorsque l'absorption est trop élevée. Quand cette absorption se fait par l'air, elle peut provoquer des bronchites et des pneumonies.

Les effets aigus du vanadium sont : une irritation des poumons, de la gorge, des yeux et des cavités nasales.

Les autres conséquences de la prise de vanadium peuvent être : maladies cardiaques et vasculaires, inflammation de l'estomac et des intestins, dommage du système nerveux,...

• Sur l'environnement :

Le vanadium est fortement bio accumulé dans les moules et les crabes, ce qui peut mener à des concentrations très grandes par rapport à celle trouvées dans la mer. Le vanadium peut provoquer l'inhibition de certains enzymes chez les animaux, ce qui a plusieurs effets neurologiques. Le vanadium peut provoquer aussi des désordres respiratoires, des paralysies et des problèmes au foie et aux reins. Les tests en laboratoire sur les animaux ont montré que le vanadium peut endommager le système reproductif des animaux mâles et qu'il s'accumule dans le placenta des femelles. Le vanadium peut provoquer une altération de l'ADN dans certains cas, mais il ne peut pas provoquer de cancer chez l'animal^[25].

III. Les Bases de Schiff:

Une base de Schiff est le produit de la réaction entre un composé carbonylé et une amine primaire, elle comporte une double liaison C=N.

Les premières synthèses des composés imines sont réalisées par Hugo Schiff en 1864, c'est ainsi que les composés obtenus ont pris son nom (bases de Schiff).

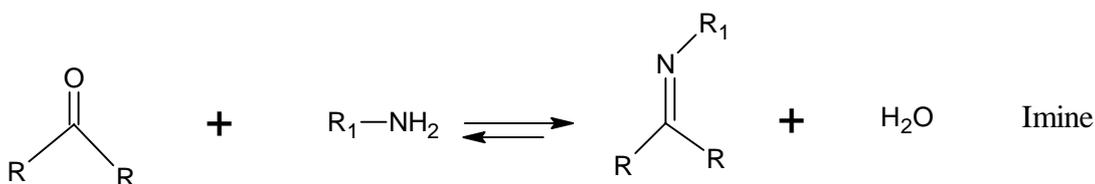


Figure 08: Formation des bases de Schiff ^[26]

La formation des bases de Schiff se fait selon le schéma suivant :

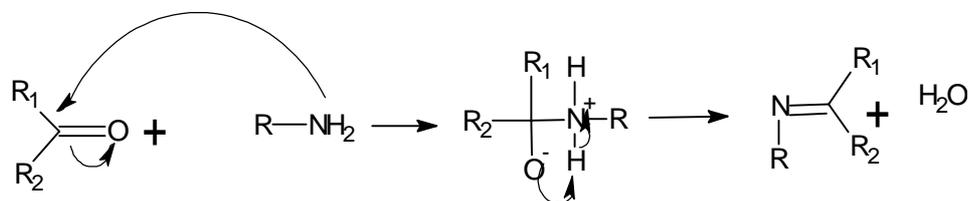


Figure09 : Réaction de formation de base de Schiff ^[27]

Pour favoriser la formation des bases de Schiff, l'élimination de l'eau est nécessaire.

1. Classification des bases de Schiff:

En se basant sur leurs sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, comme suit:

a. Base de Schiffmonodentate :

C'est un ligand avec un seul site de fixation à l'atome central, son doublet non liant lui permet de créer une liaison avec le métal.

Une réaction de la méthylamine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation peut illustrer la formation de cette base:

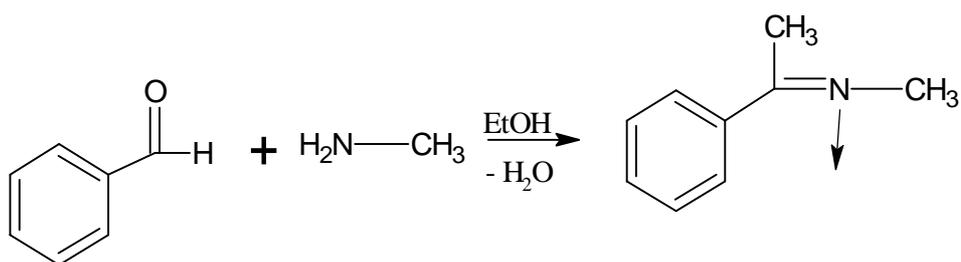


Figure10: Exemple d'une base de Schiffmonodentate

b. Base de Schiffbidentate :

Ce genre de base de Schiff peut exister sous plusieurs formes :

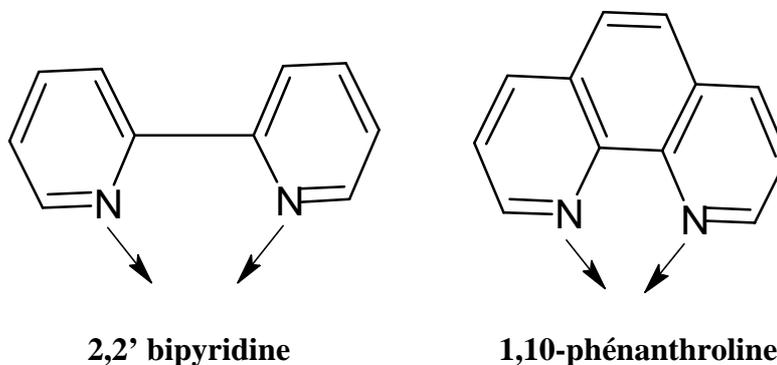


Figure 11 : Exemples de bases de Schiffbidentates (NNdonneurs)^[28]

Des sites N,O donneurs peuvent exister dans d'autres ligands bases de Schiff :

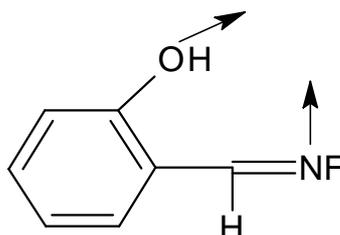


Figure12 : Exemple de base de Schiffbidentate NO donneurs^[29]

c. Base de Schifftridentate :

Pour une stabilisation des métaux de transition et les éléments donneurs, l'utilisation des ligands tridentates est nécessaire, les sites donneurs (ONO) par exemple donnent des cycles stables.

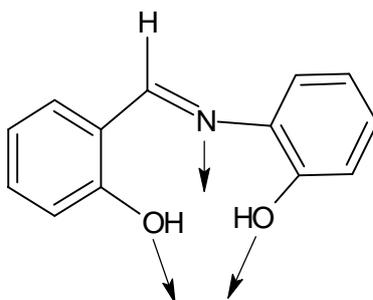


Figure13: Base de Schifftridentate (ONO donneurs) ^[30].

d. Base de Schifftétradentate :

Les bases de Schifftétradentates sont les plus étudiées à cause de leur stabilité accrue induite par l'effet chélatant. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou autres composés apparentés.

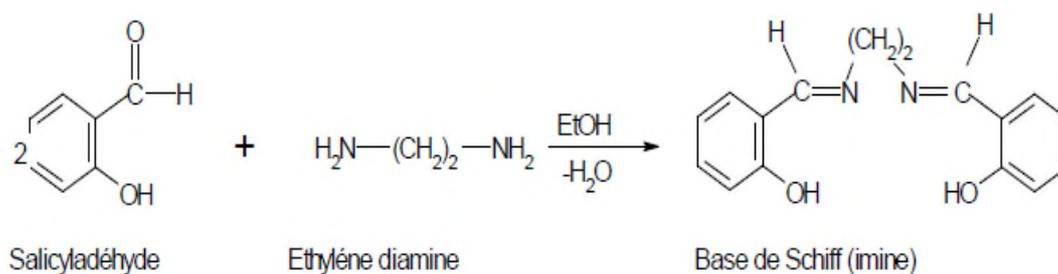
➤ **Type NNOO (N₂O₂) donneurs :**

Figure14 : Exemple d'une base de Schifftétradentate (NNOO donneurs)^[31].

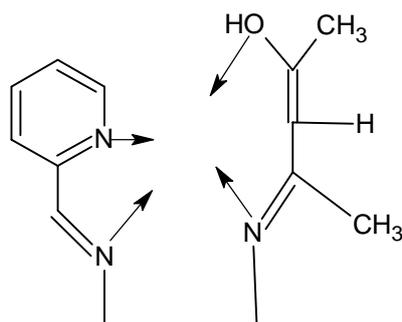
➤ **Type NNNO (N₃O) donneurs :**

Figure15: Base de Schifftétradentate (NNNO donneurs)^[32].

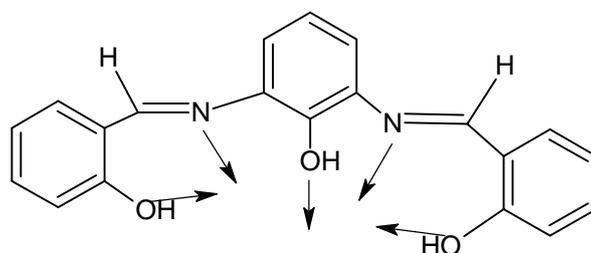
e. Base de Schiffpentadentate :➤ **Type NNOOO donneurs (N₂O₃) :**

Figure16: Base de Schiffpentadentate (N₂O₃ donneurs)^[33].

➤ Type N_3O_2 donneurs :

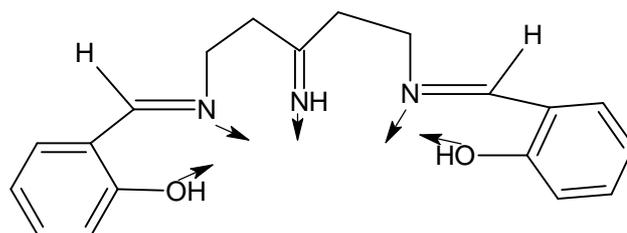


Figure17: Base de Schiffpentadentate (N_3O_2 donneurs)^[34]

f. Base de Schiffhexadentate:

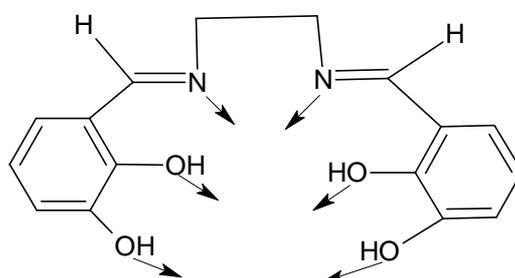
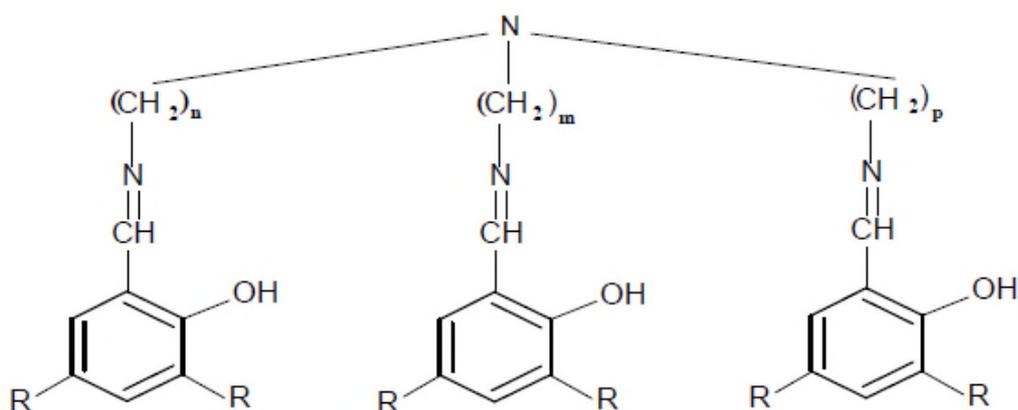


Figure 18 : Exemple d'une base de Schiffhexadentate^[35]

g. Base de Schiffheptadentate (N_4O_3 donneurs):



(a): $R=t\text{-Bu}$, $n=m=p=3$.

(b): $R=t\text{-Bu}$, $n=m=3$, $p=2$.

(c): $R=t\text{-Bu}$, $n=m=p=2$.

(d): $R=H$, $n=m=p=3$

(e): $R=H$, $n=m=3$, $p=2$.

(f): $R=H$, $n=m=p=2$;

Figure19: Base de Schiffheptadentate (N_4O_3 donneurs)^[36]

2. L'importance des complexes base de Schiff :

Les complexes bases de Schiff ont pu acquérir une très grande importance dans le domaine de chimie de coordination ^[1]et cela grâce à leurs différentes possibilités d'application telles que : la catalyse homogène et hétérogène, l'activité biologique comme agents antibactériens et antifongiques,...

- **Activité antibactérienne :**

L'augmentation du taux de mortalité associé à des maladies infectieuses est directement liée à plusieurs bactéries présentant une résistance aux antibiotiques. Le manque de traitements efficaces est la principale cause de ce problème. Le développement de nouveaux agents antibactériens avec des mécanismes d'action plus efficaces est sans aucun doute un besoin médical urgent.

Les bases de Schiff ont été présentées comme agents antibactériens prometteurs, par exemple, le N-(salicylidène)-2-hydroxyaniline est efficace contre la tuberculose mycobactérienne ^[37].

- **Activité antifongique :**

Les infections fongiques sont de plus en plus résistantes aux traitements utilisés, le développement de nouveaux agents antifongiques est donc nécessaires, et fait l'objet de beaucoup d'études ^[38]. Plusieurs complexes de bases de Schiff sont décrits pour leur pouvoir antifongique important ^[39].

- **Activité antitumorale :**

Certains dérivés bases de schiff sont étudiés depuis quelque temps en clinique, comme agents antitumorales, mais de façon assez limitée à cause de la crainte d'une certaine genotoxicité et de leurs effets secondaires comme l'hypokaliémie ^[40]. Les recherches, dirigées vers une plus grande activité antitumorale et/ou une moindre toxicité ont données le jour à une nouvelle génération de dérivés en vue d'études cliniques, et afin de mieux comprendre le mécanisme d'action ^[41].

- **Autres activités :**

Les bases de Schiff jouent un rôle important en chimie grâce à un grand nombre de réactions qu'ils subissent ^[42]. Ils ont une large utilisation dans l'industrie en raison de leurs activités pharmacologiques intéressantes.

Aussi, l'un des domaines les plus importants de la chimie des complexes de métaux de transition est l'électrocatalyse. Les propriétés particulières de ces complexes telles que la stabilité de plusieurs états redox, la stabilité d'espèces à 18 et 16 électrons, la flexibilité de la sphère de coordination sont des facteurs privilégiés pour en faire des catalyseurs homogènes ou hétérogènes.

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

- L'électroréduction de O_2 en H_2O ;
- L'époxidation des oléfines ;
- L'oxydation énantiosélective de sulfure en sulfoxyde ;
- L'addition asymétrique de cyanure de triméthylesilyle sur des aldéhydes.

Chapitre II :

Partie expérimentale

Ces dernières années, la chimie du vanadium a suscité l'intérêt des chimistes pour sa structure spéciale et ses effets biologiques ^[43]. Pour mieux comprendre sa structure, sa fonction et ses propriétés, il est nécessaire d'étudier les coordinations du vanadium ce qui fait l'objet de ce chapitre.

I. Synthèse des ligands :

1. Synthèse de N, N'-bis (salicylidène)orthophénylène diamine « salophen »:H₂L¹

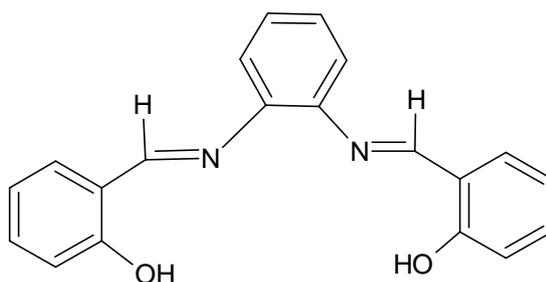


Figure 20:Schéma structural de H₂L¹

- **Mode opératoire**^[44] :

On introduit dans un ballon de 250 ml, 20 mmol (2,09 ml) de salicyaldéhyde dissous dans 10 ml d'éthanol, auxquels on ajoute 10 mmol (1,08 g) d'orthophénylène diamine dissous dans 20 ml d'éthanol. Une couleur orange apparaît immédiatement, le mélange est maintenu sous chauffage à reflux pendant 4 h.

Après refroidissement, un précipité orange apparaît, il est récupéré par filtration et lavé plusieurs fois avec de l'éthanol et enfin séché sous vide dans un dessiccateur.

Le rendement de cette réaction est de 85,98 %.

- **Le mécanisme :**

Le schéma ci-dessous montre le mécanisme de formation du ligand H₂L¹ :

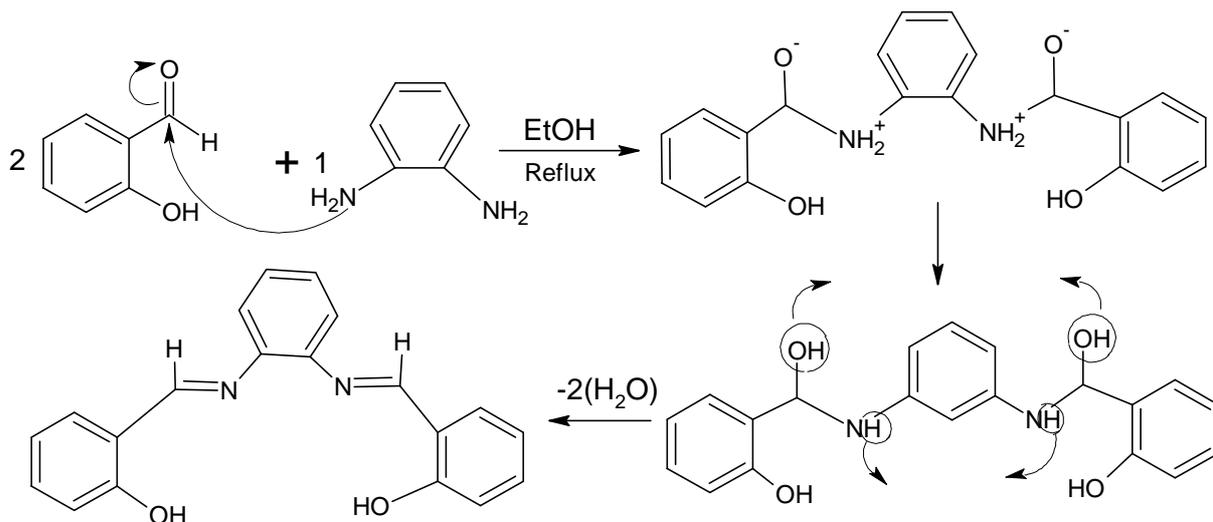


Figure 21: Mécanisme de formation du ligand H_2L^1 .

2. Synthèse de N, N'-bis (salicylidène) éthylène diamine « Salen » : H_2L^2

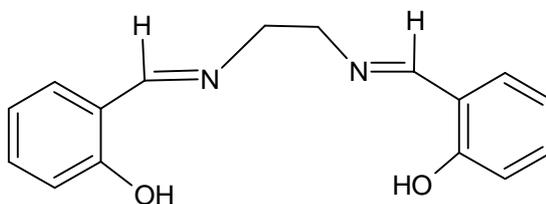


Figure 22: Schéma structural de H_2L^2

- **Mode opératoire** ^[45] :

On introduit dans un ballon de 250 ml, 20 mmol (2,09 ml) de salicylaldéhyde dissous dans 20 ml d'éthanol, on ajoute goutte à goutte 10 mmol (0,7 ml) d'éthylène diamine dilué dans 20 ml d'éthanol. Un précipité jaune apparaît, le mélange est maintenu sous chauffage à reflux pendant trois heures

Le précipité est récupéré par filtration ensuite lavé plusieurs fois avec l'éthanol et enfin séché sous vide dans un dessiccateur.

Le rendement de cette réaction est 92,25%.

- **Le mécanisme :**

Le schéma ci-dessous montre le mécanisme de formation du ligand H_2L^2 :

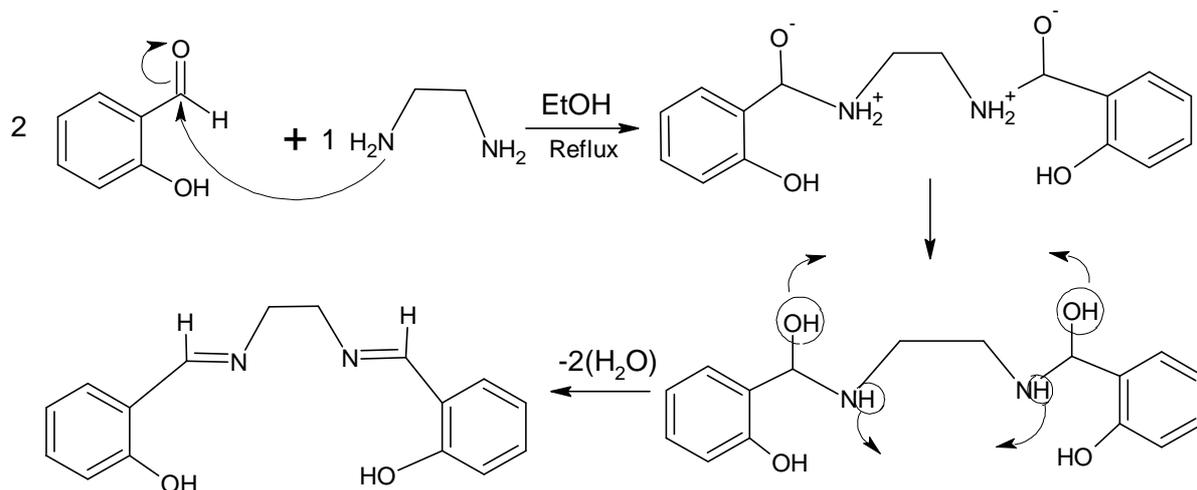


Figure 23: Mécanisme de la synthèse du ligand H_2L^2

3. Synthèse de 2-pyridine carboxaldéhyde + orthophénylène diamine: H_2L^3

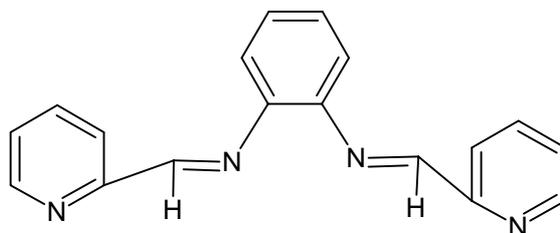


Figure 24 : Schéma structural de H_2L^3

- **Mode opératoire** ^[46,47] :

Nous avons dilué 20 mmol (2,2 ml) de 2-pyridine carboxaldéhyde dans 10ml de méthanol absolu, auxquels on a rajouté 10 mmol (1,08g) d'ortho-phénylène diamine dissous dans 5ml de méthanol absolu (99,7%). Une coloration orange foncée est apparue. Le mélange est maintenu sous chauffage à reflux pendant 6h, une coloration plus foncée est observée mais pas précipitation. Nous avons ensuite évaporé le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Une solution huileuse est obtenue, à laquelle nous avons rajouté goutte à goutte 20 ml de méthanol chaud ainsi que 15 ml d'eau distillée chaude, le mélange est maintenu sous agitation pendant quelques minutes et ensuite refroidis dans un bain de glace. Aucun précipité ne s'est formé comme pourtant cela est décrit dans la littérature^[46,47].

Pour des raisons techniques, nous n'avons pas pu purifier la solution huileuse obtenue pour récupérer notre ligand.

- **Le mécanisme :**

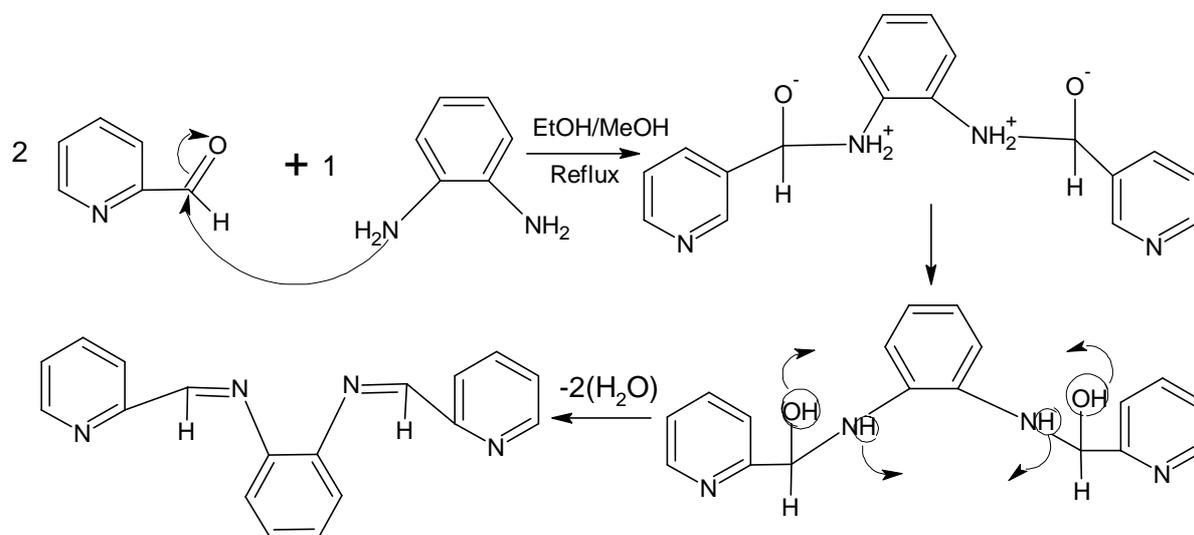


Figure 25: Mécanisme de formation de H_2L^3

4. Synthèse de 2-pyridine carboxaldéhyde + énylène diamine: H_2L^4

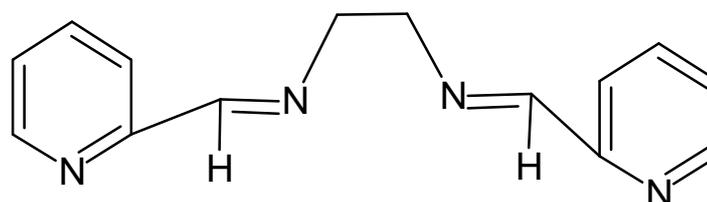


Figure 26 : Schéma structural de H_2L^4

Nous avons suivi le même mode opératoire que pour H_2L^4 mais nous n'avons pas réussi à faire précipiter le ligand.

- **Caractérisation des ligands :**

- a. Spectrométrie IR :**

La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible, qui mesure la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence les groupements fonctionnels présents.

Les spectres IR des produits synthétisés ont été réalisés à l'aide d'un appareil SHIMADZU série 2000 (FTIR). Nos échantillons sont mélangés au KBr et maintenus sous pression de 90 kN.

Les spectres IR des ligands H_2L^1 et H_2L^2 sont représentés sur les figures 27 et 28 respectivement.

L'analyse de ces spectres montre l'apparition d'une bande large d'intensité moyenne vers 3448 cm^{-1} , elle est due aux vibrations d'élongation du groupe hydroxyle (OH).^[48]

De faibles bandes apparaissent entre 3010 et 3053 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons (C-H) aromatique^[49].

Un pic intense apparaît à 1636 et 1615 cm^{-1} , il est attribué à la vibration d'élongation de la liaison (C=N) du groupe azométhine dans le cas des ligands H_2L^2 et H_2L^1 respectivement^[48].

Des bandes intenses entre 1585 et 1481 cm^{-1} , elles caractérisent la vibration d'élongation des liaisons (C=C) du cycle aromatique^[49].

Les bandes de vibration de déformation dans le plan de la liaison (OH) apparaissent à 1420 et 1402 cm^{-1} dans le cas des ligands H_2L^2 et H_2L^1 respectivement, celles en dehors du plan sont observées entre 650 et 639 cm^{-1} pour H_2L^2 et H_2L^1 respectivement^[49].

Dans les régions $1371-1285\text{ cm}^{-1}$ et $1361-1277\text{ cm}^{-1}$, apparaissent des bandes de vibration d'élongation de la liaison (C-N) correspondant aux ligands H_2L^2 et H_2L^1 respectivement^[49].

Les bandes de vibration d'élongation de la liaison (C-O) sont obtenues entre $1247-1149\text{ cm}^{-1}$ et $1231-1150\text{ cm}^{-1}$ dans les ligands H_2L^2 et H_2L^1 respectivement^[50].

Les bandes de vibration de déformation des liaisons (C-H) aromatique hors du plan apparaissent dans l'intervalle $700\text{-}770\text{ cm}^{-1}$ [49].

Un pic très intense apparaît à 760 cm^{-1} pour H_2L^1 et à 750 cm^{-1} pour H_2L^2 montre que le cycle à 4 H adjacents sur le cycle [49].

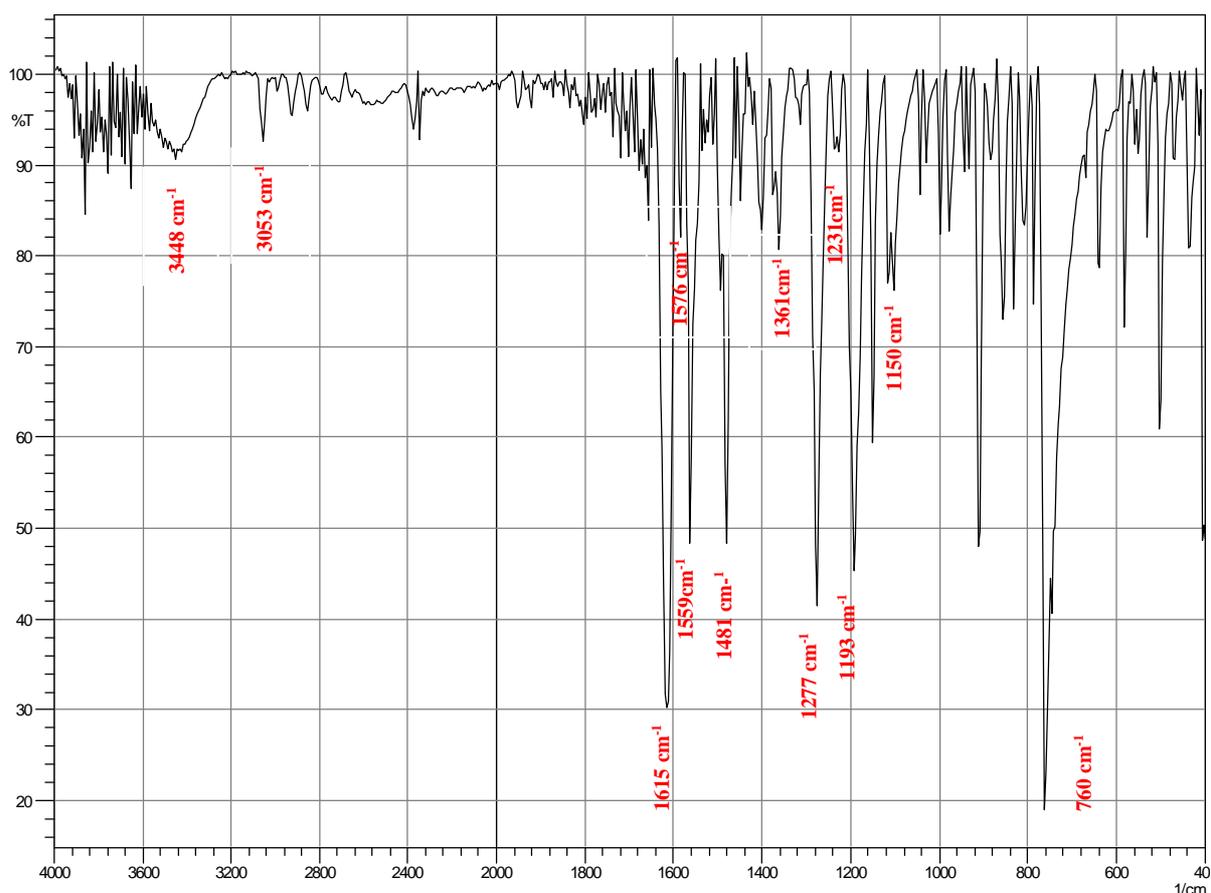


Figure 27 : Spectre IR de H_2L^1

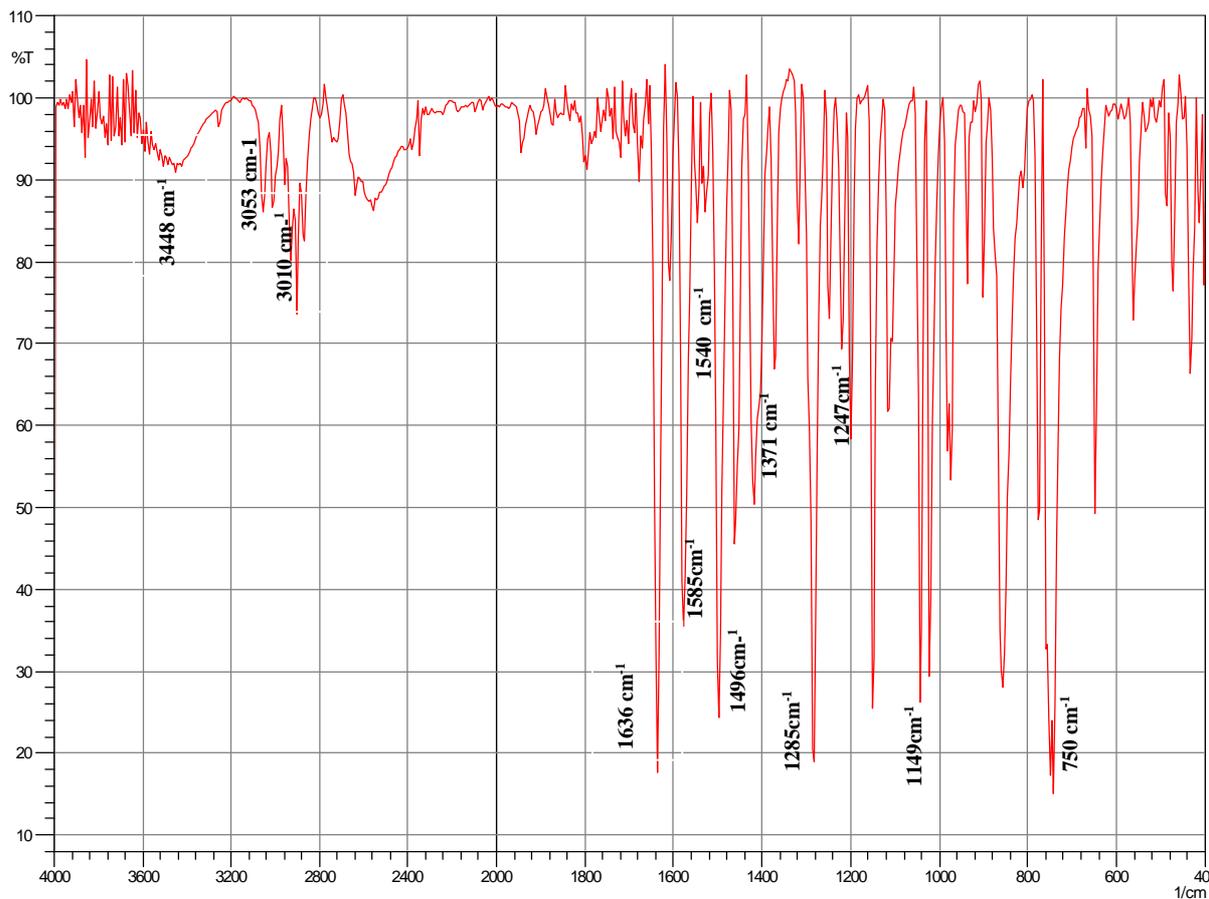


Figure 28: Spectre IR de H_2L^2

b. Spectrométrie d'absorption UV-Visible :

La spectrométrie UV-Visible repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 200-800 nm.

Lorsqu'une matière est traversée par un faisceau lumineux, celle-ci peut absorber une partie de la lumière, ce qui provoque des transitions électroniques.

Une transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante, par absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité.

Les spectres UV-Visible ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1800 SHIMADZU en utilisant le DMSO comme solvant.

Les spectres UV-Visible des ligands H_2L^1 et H_2L^2 en solution dans le DMSO sont représentés sur les figures 29 et 30-31 respectivement. Ils présentent des bandes intenses dans le domaine de l'ultraviolet, attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ [51].

Les caractéristiques de ces bandes sont regroupées dans le tableau 02.

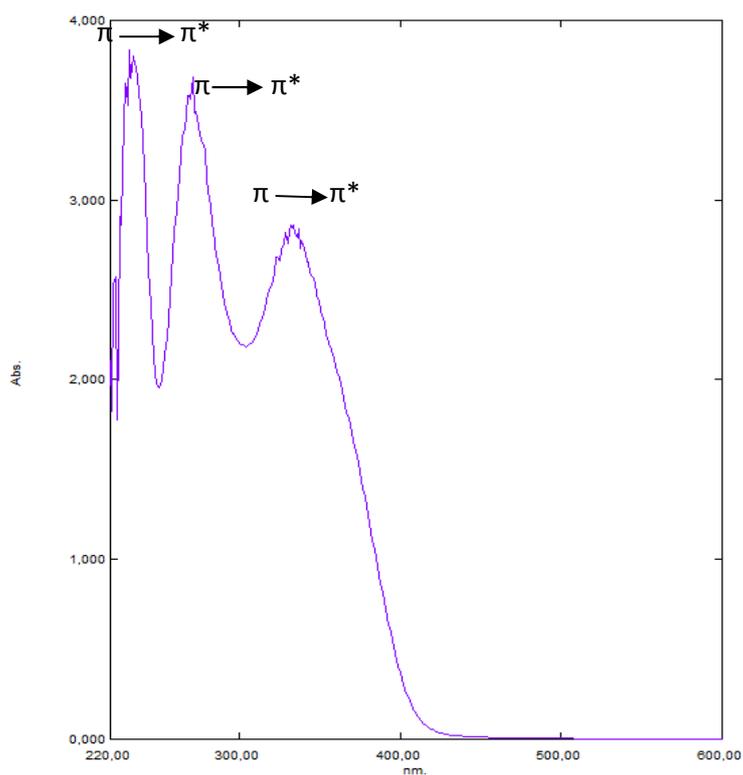


Figure 29: Spectre UV-visible du ligand H_2L^1 ($C=0,19 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

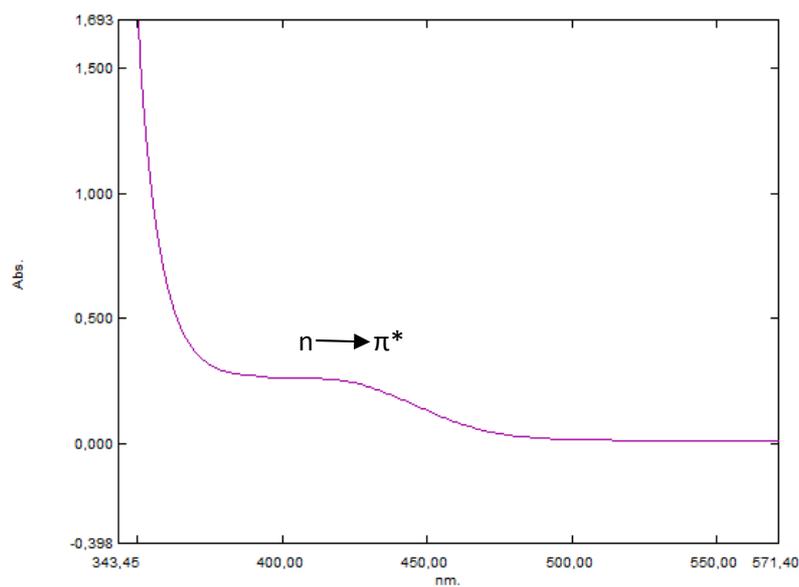


Figure 30: Spectre UV-visible du ligand H_2L^2 ($C = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$).

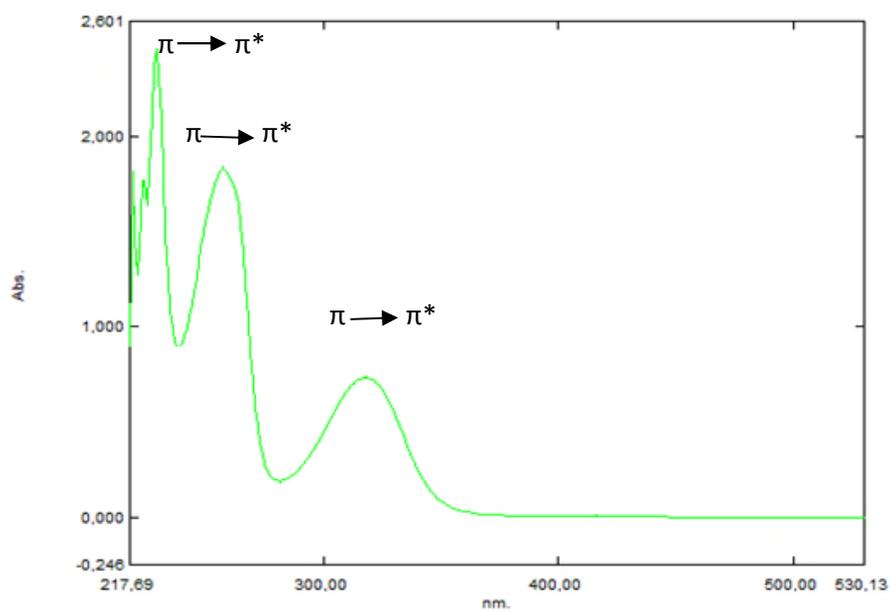


Figure 31: Spectre UV-visible du ligand H_2L^2 ($C = 0,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$).

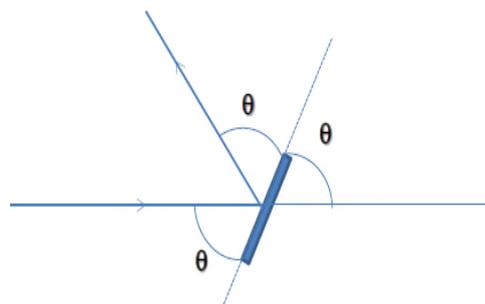
Tableau02: Bandes d'absorption des ligands.

| Composés | Longueur d'onde (nm) | Transitions | Coefficient s'absorption molaire $\epsilon(1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ |
|------------------------|----------------------|-------------------------|--|
| H_2L^1 | 234 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | $19,99. 10^3$ |
| | 271 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | $19,37. 10^3$ |
| | 332 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | $15,05. 10^3$ |
| H_2L^2 | 229 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | $12,91. 10^3$ |
| | 257 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | $9,62. 10^3$ |
| | 318 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | $3,85. 10^3$ |
| | 422 | $n \rightarrow \pi^*$ | $0,158. 10^3$ |

c. Diffraction des rayons X (DRX) :

L'importance du phénomène de diffraction d'une onde progressive sinusoïdale est mesurée par l'écart angulaire de diffraction, angle entre la direction de propagation de l'onde en l'absence de diffraction, et la direction définie par le milieu de la première extinction.

Lorsqu'on éclaire un cristal avec un faisceau incident de rayons X la lumière n'est diffractée que pour des angles bien définis. Le diagramme des raies de diffraction dépend de la nature d'échantillon utilisé ^[52].



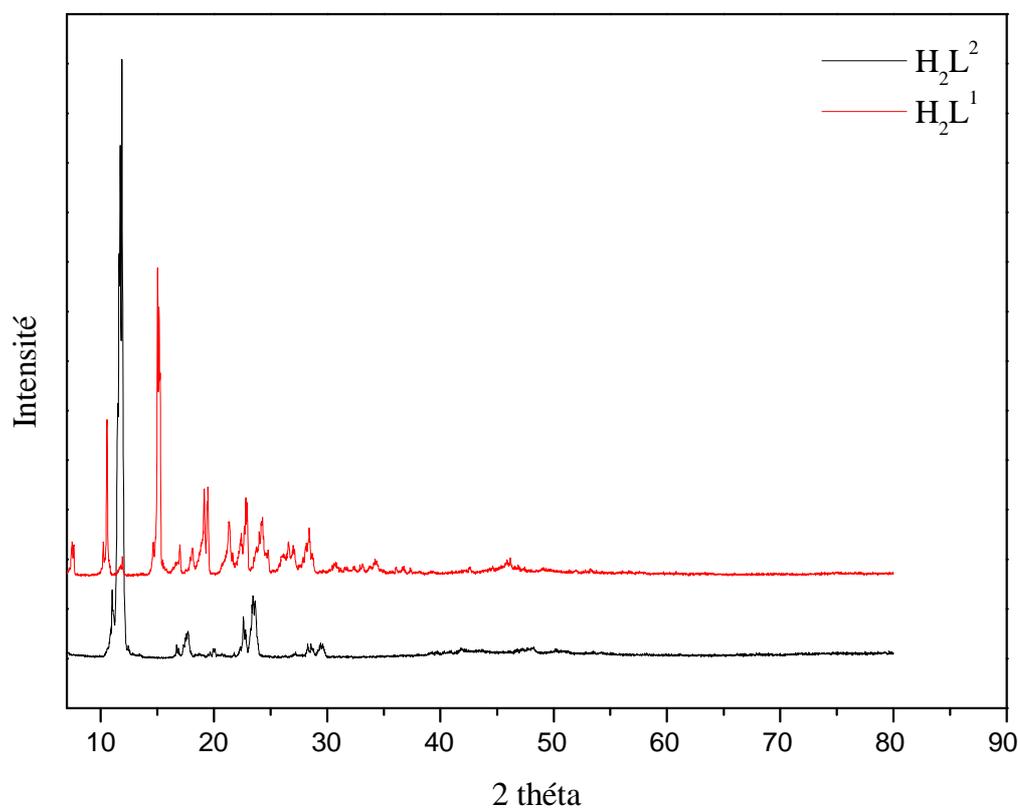
Les spectres DRX des ligands sont représentés dans la figure 32.

Les diffractogrammes des ligands montrent l'apparition des pics fins et intenses qui peuvent être assimilés à une structure cristalline.

Tableau 03 : les données cristallographiques de H_2L^1 [53]

| composé | H_2L^1 |
|--------------------|----------------------|
| Formule chimique | $C_{20}H_{16}N_2O_2$ |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe spatiale | $P2_1/c$ |
| a (Å) | 5,9636(2) |
| b (Å) | 16,5213(4) |
| c (Å) | 16,3116(4) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 91,568(2) |
| γ (°) | 90 |

Pour le ligand H_2L^2 qui adopte une structure cristalline comme on a cité précédemment et qui se coordine dans une géométrie planaire, on n'a pas eu les données cristallographiques correspondantes.

**Figure 32** : Diffractogramme des ligands H_2L^1 et H_2L^2

II. Synthèse des complexes :

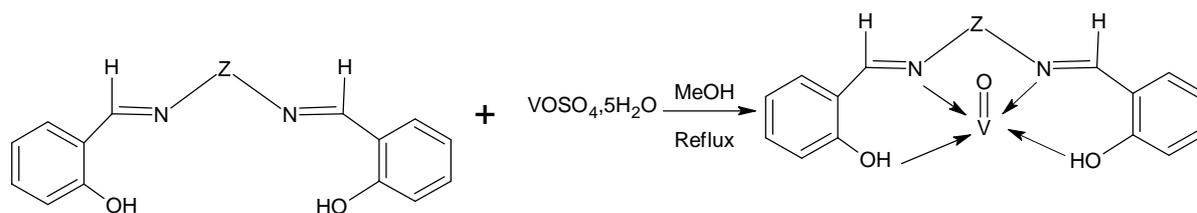
Les complexes peuvent être obtenus de deux manières différentes, soit par précipitation en mélangeant le sel métallique avec le ligand. Soit *in situ* en ajoutant le sel métallique directement dans le mélange (amine primaire + aldéhyde) avant la formation du ligand.

1. Synthèse des complexes $[\text{VOH}_2\text{L}^1]$ et $[\text{VOH}_2\text{L}^2]$:^[54,55]

Nous avons dissout 1 mmol (0,253g) de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 10 ml de méthanol, auxquels on a rajouté progressivement 1mmolde ligand (0,316g de H_2L^1 ou 0,2683 g de H_2L^2) dissoute dans 25 ml de méthanol, le mélange est maintenu sous chauffage à reflux pendant 3h.

Un précipité vert, typique des complexes de vanadium (IV) est apparu dans les deux cas, il est récupéré par filtration et lavé avec de l'eau et du méthanol.

- Mécanisme :



Avec

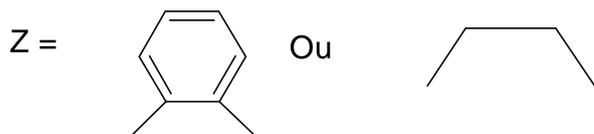


Figure 33: Formation des complexes $[\text{VOH}_2\text{L}^1]$ et $[\text{VOH}_2\text{L}^2]$.

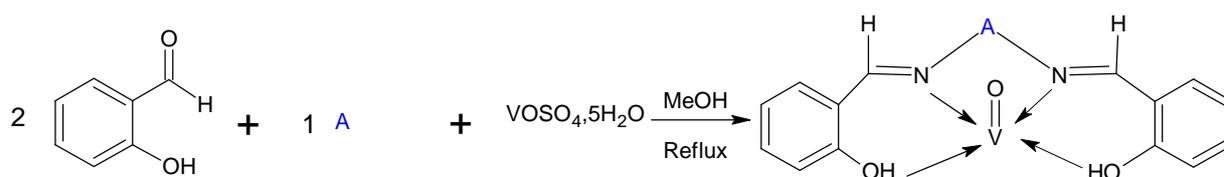
2. Synthèse des complexes $[\text{VOH}_2\text{L}^{1*}]$ et $[\text{VOH}_2\text{L}^{2*}]$ *in situ* :

Nous avons synthétisé les deux complexes *in situ* pour voir l'influence du mode de synthèse sur le composé formé.

Nous avons dissout 0,5 mmol de l'amine (0,054g d'orthophénylène diamine ou 0,033 ml d'éthylène diamine) dans 10ml de méthanol, on ajoute goutte à goutte 1 mmol (0,136 ml) de salicyaldéhyde dissous dans 5ml de méthanol. Après quelques minutes, nous avons ajouté 0,5 mmol de VOSO_4 dissous dans 10 ml de méthanol.

Les mélanges sont maintenus sous chauffage à reflux pendant 2h, un précipité vert est apparu dans les deux cas.

Le précipité est récupéré par filtration ensuite lavé plusieurs fois avec le méthanol et enfin séché sous vide.



Avec :

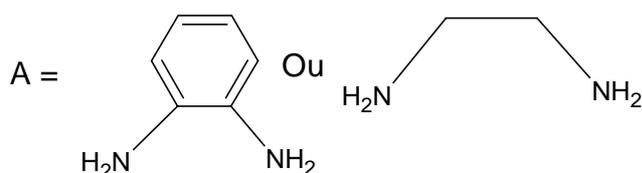


Figure 34 : Formation des complexes $[\text{VOH}_2\text{L}^{1*}]$ et $[\text{VOH}_2\text{L}^{2*}]$

3. Synthèse des complexes $[\text{VOH}_2\text{L}^3]$ et $[\text{VOH}_2\text{L}^4]$: ^[46,47]

Vu que nous n'avons pas réussi à isoler les ligands H_2L^3 et H_2L^4 , nous avons synthétisé leurs complexes correspondants *in situ* uniquement.

- **Mode opératoire :**

Nous avons dissous 4 mmol d'amine (0,4325g d'orthophénylène diamine ou 0,267 ml d'éthylènediamine) dans 10 ml de méthanol absolu, on ajoute 9 mmol (0,856 ml) de 2-pyridine carboxaldéhyde dissoutes dans 10 ml de méthanol absolu.

Après quelques minutes d'agitation, 4 mmol (1,012 g) de VO_2SO_4 dissoutes dans 10 ml de méthanol absolu sont ajoutées. Le mélange est maintenu sous chauffage à reflux pendant 3h. Un précipité vert est apparu dans le cas de H_2L^3 . Il est récupéré par filtration ensuite lavé plusieurs fois avec le méthanol absolu et enfin séché sous vide.

- **Mécanisme :**

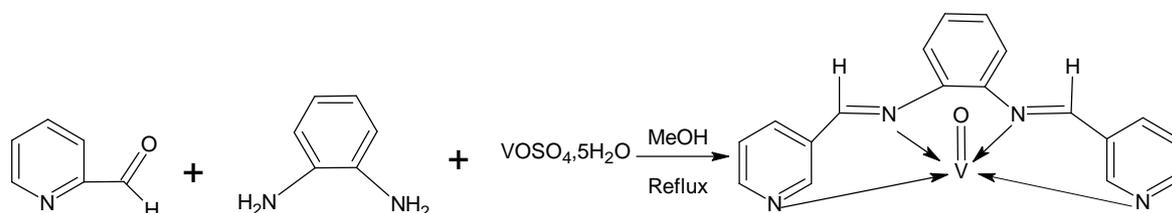


Figure 35: Synthèse du complexe $[\text{VOH}_2\text{L}^3]$:

Dans le cas de H_2L^4 aucun précipité n'a été observé. Nous avons donc essayé de l'isoler à température ambiante :

Nous avons dissout 0,4036g de vanadium dans 5ml de méthanol absolu, puis l'ajouter goutte à goutte et sous agitation à la solution du ligand 2-pyridine carboxaldéhyde + éthylène diamine, un précipité grenat est apparu.

Le précipité est récupéré par filtration ensuite lavé plusieurs fois avec le méthanol absolu et enfin séché sous vide.

- **Mécanisme :**

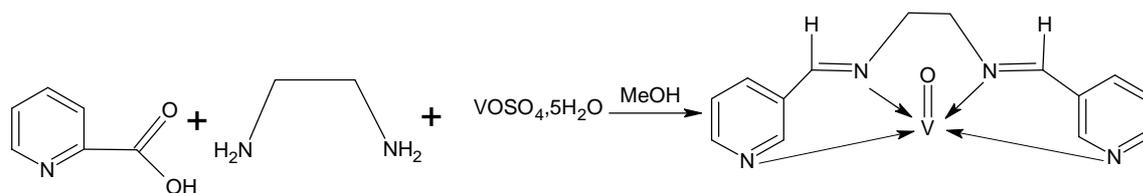


Figure 36 : Synthèse du complexe $[\text{VOH}_2\text{L}^4]$

Le rendement de tous les complexes obtenus est donné dans le tableau suivant :

Tableau 04 : Rendement des complexes

| Complexe | M(g/mole) | Rendement (%) |
|-------------------------------------|-----------|---------------|
| [VOH ₂ L ¹] | 383,3009 | 86,92 |
| [VOH ₂ L ^{1*}] | 383,3009 | 30,15 |
| [VOH ₂ L ²] | 335,2569 | 34,48 |
| [VOH ₂ L ^{2*}] | 335,2569 | 70,69 |
| [VOH ₂ L ³] | 353,2796 | 51,58 |
| [VOH ₂ L ⁴] | 305,2288 | 25,58 |

- **Caractérisation des complexes synthétisés :**

- a. Spectrométrie Infrarouge**

L'interprétation des spectres IR des complexes s'est effectuée par comparaison de chaque complexe au ligand correspondant, puis la comparaison entre les complexes qui ont été préparés par le même ligand mais avec des méthodes différentes. Ces spectres nous ont permis d'identifier les atomes liés au métal (les sites de coordination).

Nous avons constaté principalement :

La disparition des bandes de vibration des liaisons (OH) phénoliques, ce qui montre que les ligands se sont liés après déprotonation pour former des complexes neutres^[48].

L'apparition d'une nouvelle bande dans la région 985-975 cm⁻¹ typique de la vibration d'élongation de la liaison V=O, et elle montre que la structure de ces complexes est monomérique^[48,55].

Le déplacement de la bande de vibration d'élongation de la liaison (C=N) vers les faibles nombres d'onde (1617 cm^{-1} pour $[\text{VOH}_2\text{L}^2]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$, 1606 cm^{-1} pour $[\text{VOH}_2\text{L}^1]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^{1*}]$), montrant que l'atome d'azote s'est lié à l'ion métallique^[54].

Ce qui est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes dans la région $458\text{-}430\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux nouvelles liaisons (V-N) formées.

Les bandes de vibrations d'élongation des liaisons (C-O) se sont déplacées vers les faibles nombres d'ondes, ce qui montre que les ligands se sont liés par les atomes d'oxygènes phénoliques^[52]. Les bandes de vibrations des liaisons (V-O) apparaissent dans les spectres des complexes dans la région $530\text{-}572\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres IR des complexes $[\text{VO H}_2\text{L}^1]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^{1*}]$ ainsi que ceux de $[\text{VO H}_2\text{L}^2]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$ sont pratiquement superposables, ce qui suggère que les deux méthodes ont permis d'obtenir le même composé.

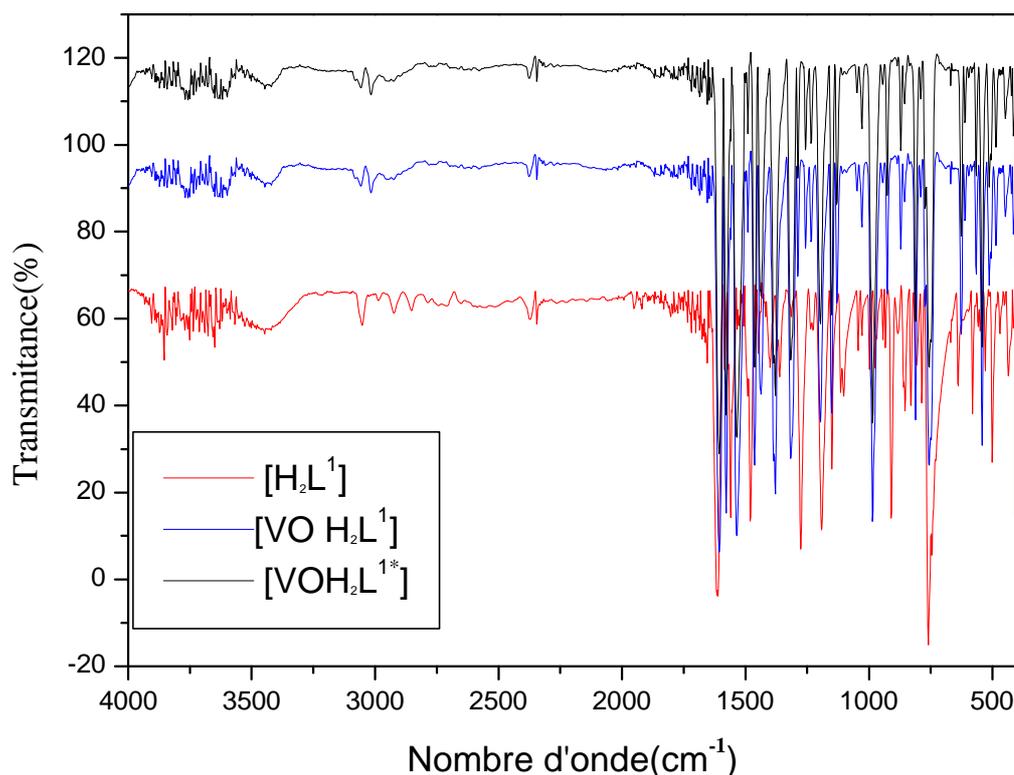


Figure 37 : Spectre IR du complexe du ligand H_2L^1 et ses complexes.

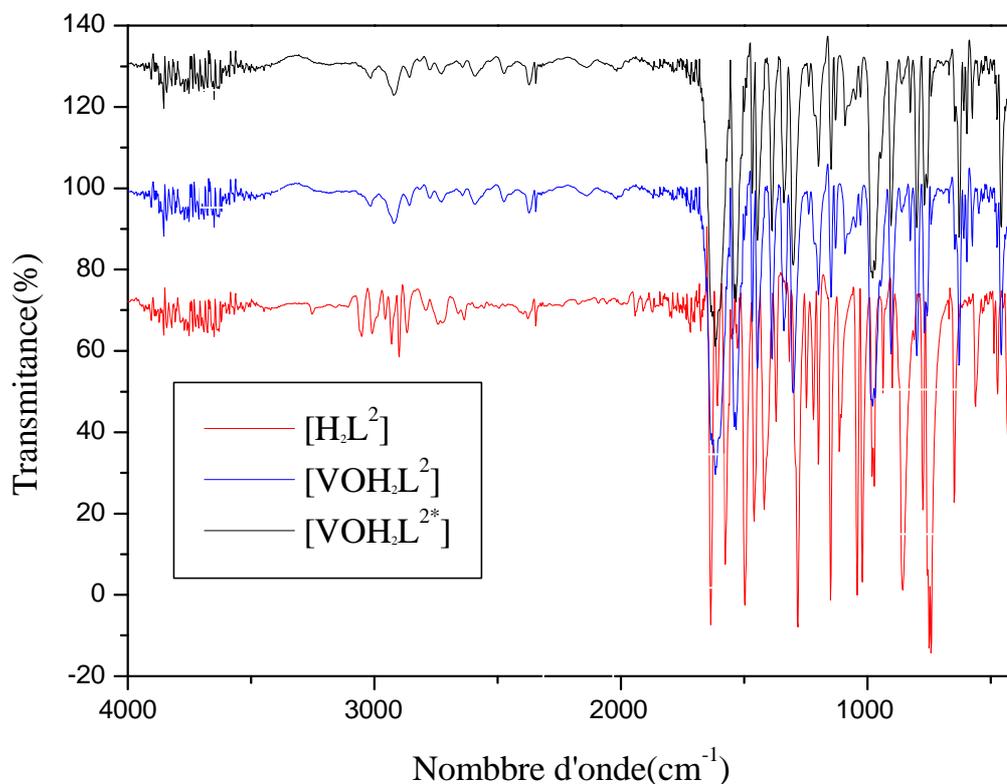


Figure 38: Spectre IR du complexe du ligand H_2L^2 et ses complexes.

Tableau 05 :Principales bandes IR de ligand $H_2 L^1$ et ses complexes.

| ν (cm^{-1}) | $\nu(O-H)$ | $\nu(C=N)$ | $\nu(C=C)$ | $\nu(C-N)$ | $\nu(C-O)$ | $\nu(V=O)$ | $\nu(V-O)$ | $\nu(V-N)$ |
|---------------------|------------|------------|----------------------|--------------|--------------|------------|------------|------------|
| $H_2 L^1$ | 3448 | 1615 | 1576 1559 1481 | 1361 1277 | 1231 1150 | — | — | — |
| $[VOH_2 L^1]$ | — | 1606 | 1574 1537 1464 | 1317 1255 | 1131 1030 | 985 | 541 | 450 |
| $[VOH_2 L^{1*}]$ | — | 1606 | 1578 1537 1464 | 1317 1255 | 1131 1030 | 986 | 541 | 435 |

Tableau 06 : Principales bandes IR de ligand H_2L^2 et ses complexes.

| ν (cm^{-1}) | $\nu(O-H)$ | $\nu(C=N)$ | $\nu(C=C)$ | $\nu(C-N)$ | $\nu(C-O)$ | $\nu(V=O)$ | $\nu(V-O)$ | $\nu(V-N)$ |
|---------------------|------------|------------|----------------------|----------------------|--------------|------------|------------|------------|
| H_2L^2 | 3448 | 1636 | 1585 1540 1496 | 1371 1285 | 1247 1149 | – | – | – |
| $[VOH_2L^2]$ | – | 1617 | 1534 1466 | 1340 1304 | 1146 1092 | 978 | 572 | 458 |
| $[VOH_2L^{2*}]$ | – | 1617 | 1537 1498 1446 | 1369 1337 1283 | 1146 1115 | 986 | 536 | 430 |

• **Complexes $[VO H_2L^3]$ et $[VO H_2L^4]$:**

Les spectres IR des complexes $[VO H_2L^3]$ et $[VO H_2L^4]$ montrent une bande large et intense dans la région 3013-3436 cm^{-1} qui due à la vibration d'élongation de la liaison (OH) des molécules d'eau d'hydratation ^[56].

La formation des complexes est confirmée par l'apparition de la bande intense vers 980 cm^{-1} qui est typique de la vibration du groupement V=O. Ainsi que la bande vers 435 cm^{-1} qui est due à la liaison du vanadium avec les atomes d'azote du ligand (V-N)^[54].

Une bande intense apparait vers 1600 cm^{-1} , elle est dû à la vibration de la liaison C=N, montrant que le ligand s'est bien formé en solution ^[56].

Le domaine 2100-2600 cm^{-1} est le siège des vibrations d'élongation des liaisons C-H.

Les bandes de vibrations des liaisons simples C-N apparaissent entre 1200 et 1350 cm^{-1} . Celles des liaisons doubles C=C sont observées entre 1450 et 1530 cm^{-1} .

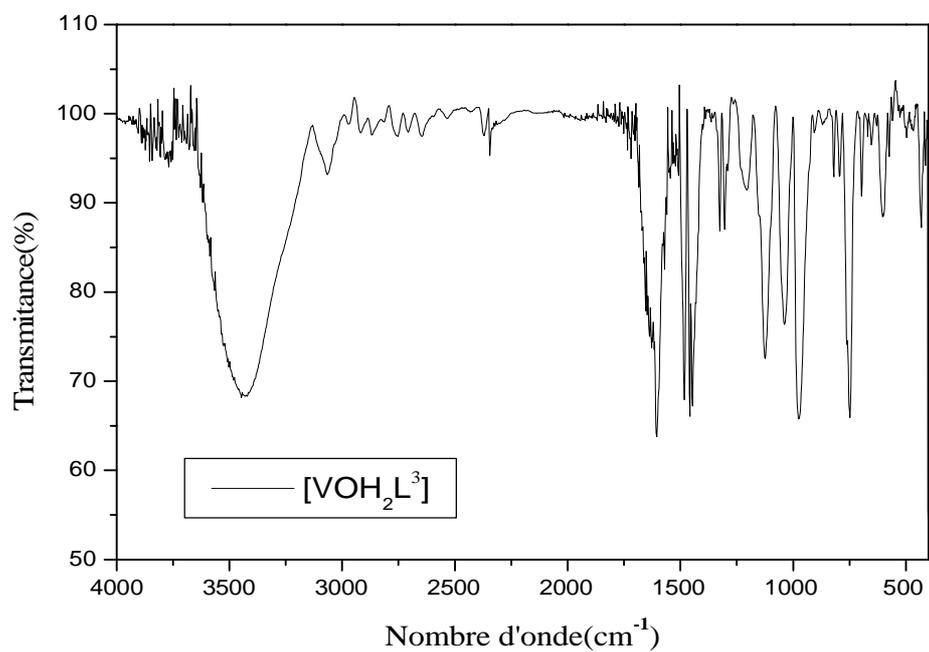


Figure 39 : Spectre IR du complexe $[\text{VOH}_2\text{L}^3]$

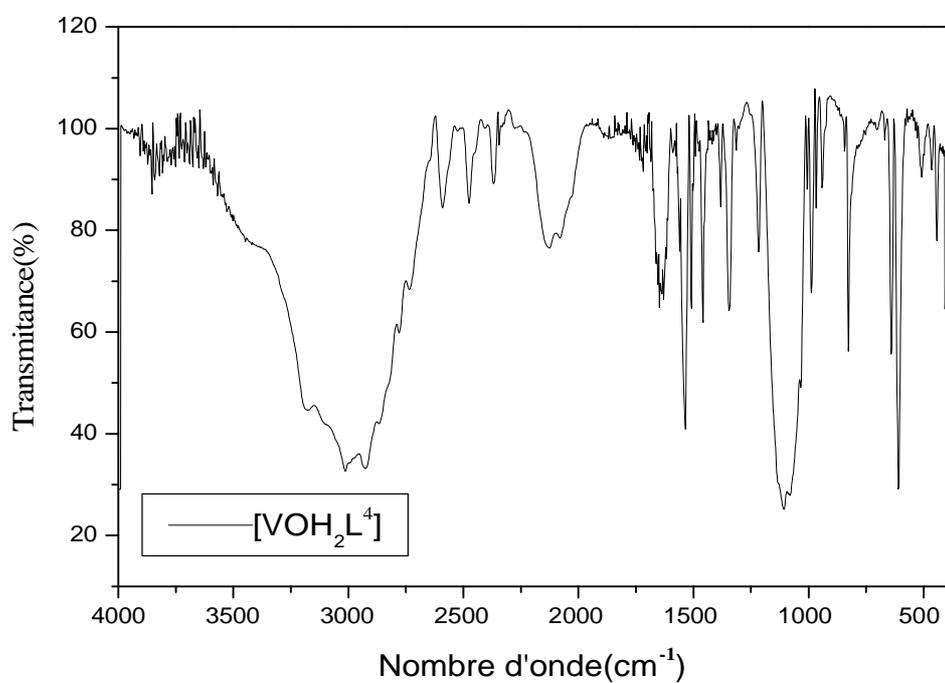


Figure 40 : Spectre IR du complexe $[\text{VOH}_2\text{L}^4]$

Tableau 07 : Principales bandes IR des complexes.

| ν (cm ⁻¹) | ν (OH) d'hydratation | ν (C=N) | ν (C=C) | ν (C-N) | ν (V=O) | ν (V-N) |
|------------------------------------|-----------------------------|-------------|----------------------|----------------------|-------------|-------------|
| [VOH ₂ L ³] | 3436 | 1606 | 1480 1462 1446 | 1322 1304 1203 | 975 | 430 |
| [VOH ₂ L ⁴] | 3183,3013 | 1650 | 1537 1506 1456 | 1345 1216 | 986 | 440 |

b. Spectrométrie d'absorption UV-Visible :

Les différents spectres UV-visible des complexes sont enregistrés en solution dans DMSO.

Nous avons observé sur les spectres de tous les complexes des bandes intenses dans le domaine ultra-violet qui sont dues aux transitions intra-ligand, ainsi que l'apparition de nouvelles bandes dans le domaine du visible qui sont attribuées aux transitions d-d, ce qui montre qu'il y a eu une complexation des ligands avec le vanadium^[54].

- **Complexes de [VOH₂L¹] et [VOH₂L^{1*}] :**

Les spectres électroniques d'absorption présentent une bande intense dans le domaine d'ultra-violet vers 317 nm due à la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ (transition intra-ligand), et aussi deux bandes dans le domaine du visible, la première qui est intense vers 408 nm attribuée à la transition ${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$ et la deuxième vers 600 nm due à la transition ${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E$.

La couleur des complexes [VOH₂L₁] et [VOH₂L^{1*}] et la position des bandes d'absorption électronique sont caractéristiques d'une géométrie pyramide à base carrée^[54].

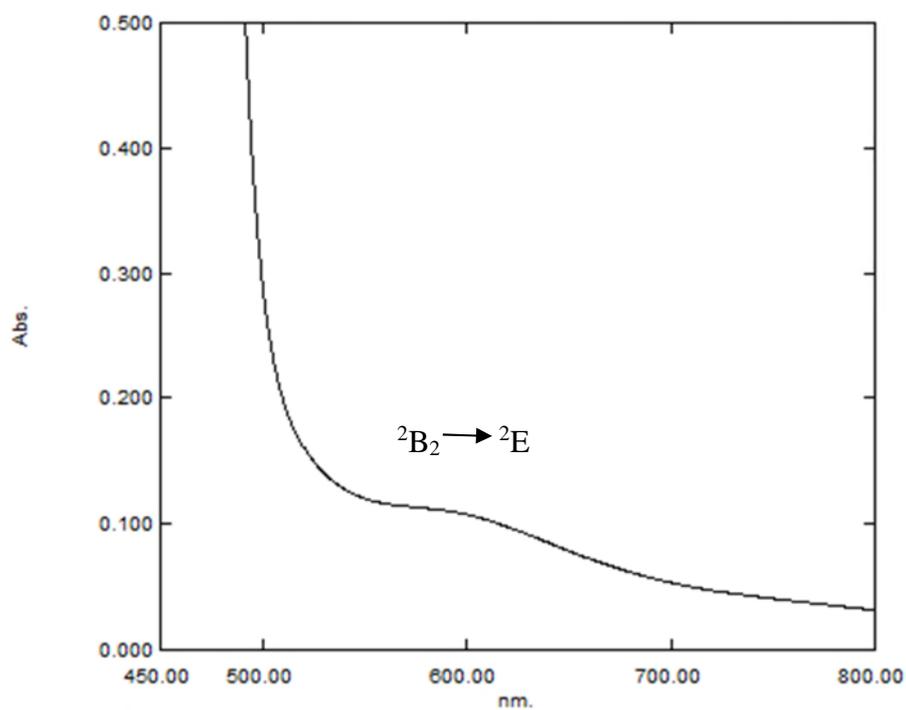


Figure 41 : Spectre UV du complexe $[VO H_2L^1]$ ($C = 10^{-3} M$).

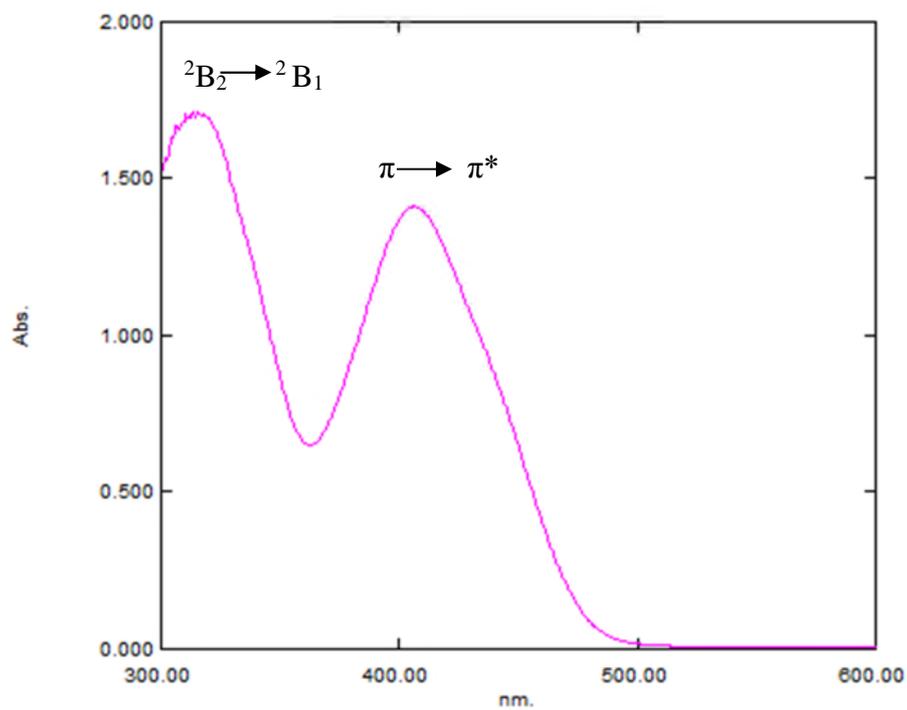


Figure 42 : Spectre UV du complexe $[VO H_2L^1]$ ($6,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$).

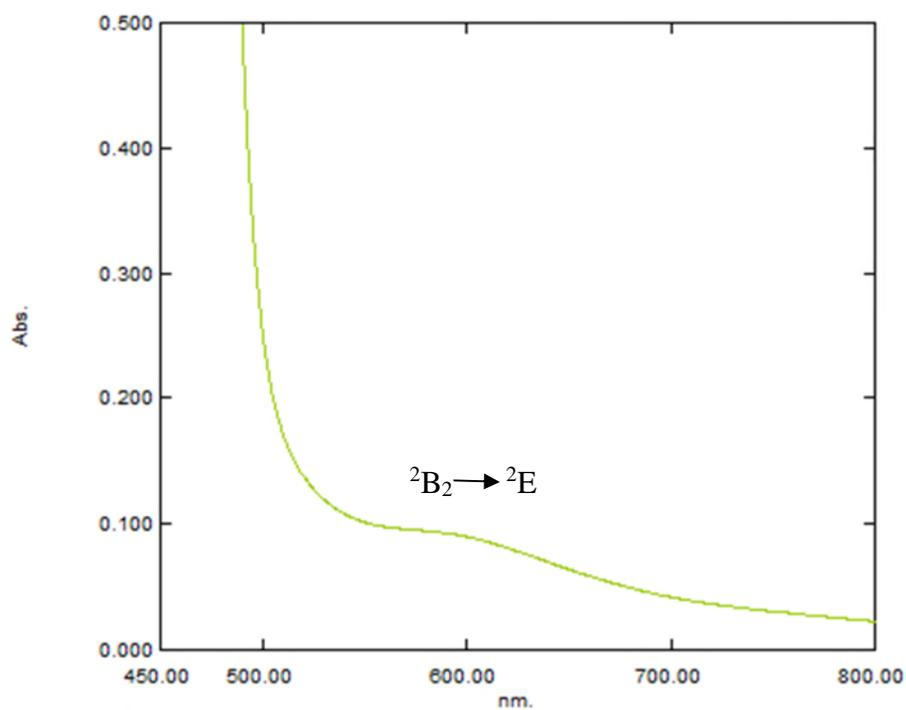


Figure 43: Spectre UV du complexe $[VO H_2L^{1*}]$ ($C=10^{-3} \text{ mol/l}$).

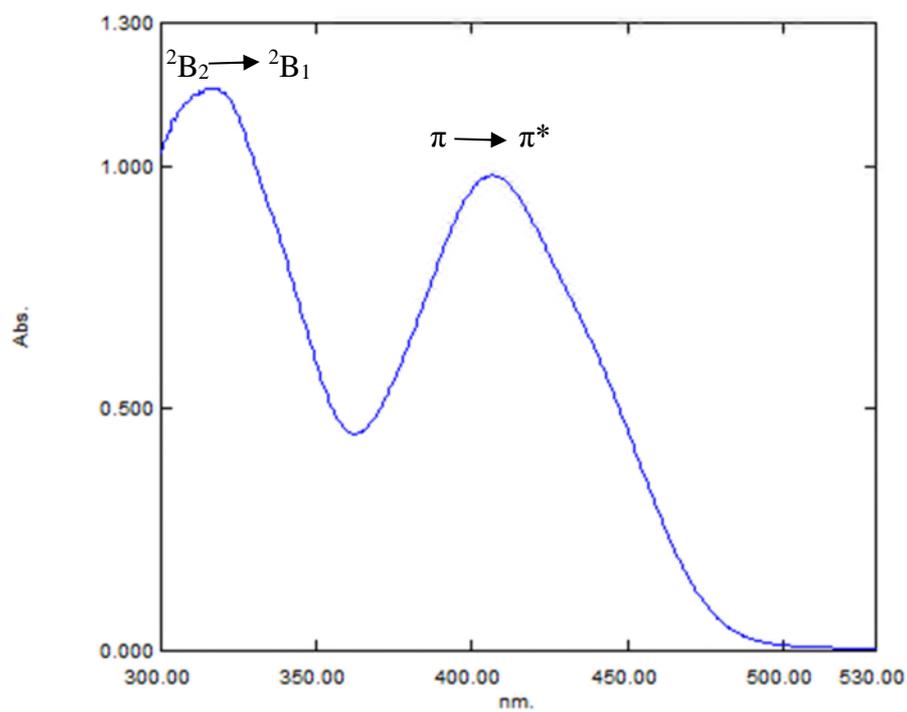


Figure 44 : Spectre UV du complexe $[VO H_2L^{1*}]$ ($C=1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$).

- Complexes $[\text{VO H}_2\text{L}^2]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$:

Les spectres électroniques d'absorption montrent quatre bandes d'absorptions. Dans le domaine d'ultra-violet apparaissent trois bandes intenses, deux bandes sont obtenues vers 383 nm et 362 nm pour $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^2]$ respectivement, dues à la transition

$n \longrightarrow \pi^*$, une troisième bande apparaît vers 318 nm pour $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$ correspond à la transition intra-ligand $\pi \longrightarrow \pi^*$.

Dans le domaine du visible apparaissent des bandes d'absorptions : les deux premières qui sont obtenues vers 576 nm et 581 nm correspondant au complexes $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^2]$ respectivement sont dues à la transition ${}^2\text{B}_2 \longrightarrow {}^2\text{B}_1$, les deux autres sont apparues vers 600 nm et 674 nm correspondant aux complexes $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^2]$ respectivement attribuées à la transition ${}^2\text{B}_2 \longrightarrow {}^2\text{E}$.

Ces transitions sont des caractéristiques d'une géométrie pyramide à base carrée ^[55].

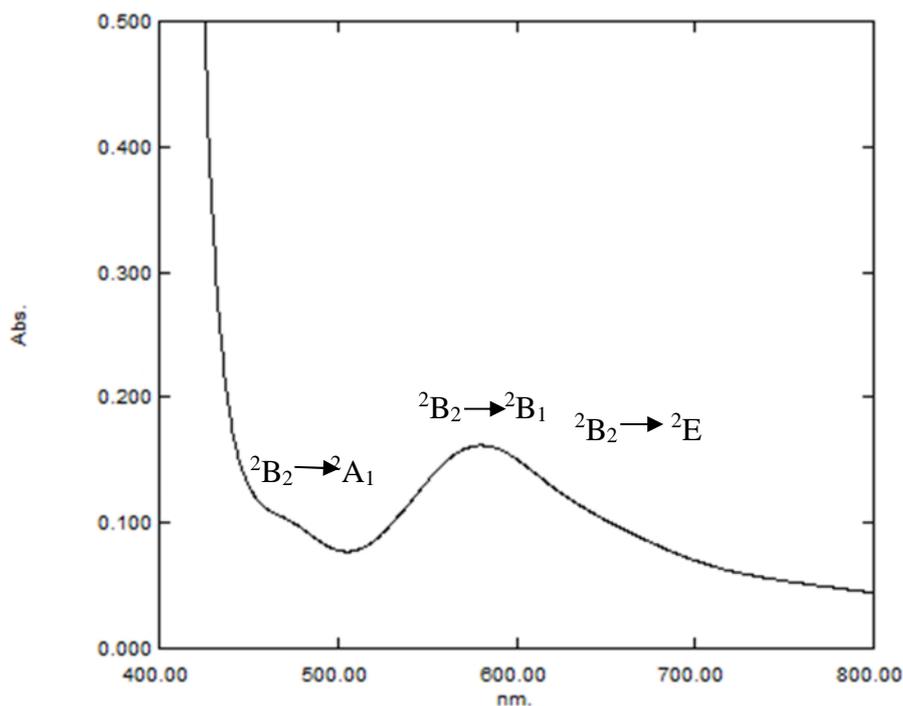


Figure 45 : Spectre UV du complexe $[\text{VO H}_2\text{L}^2]$ ($C=10^{-3}$ mol/L).

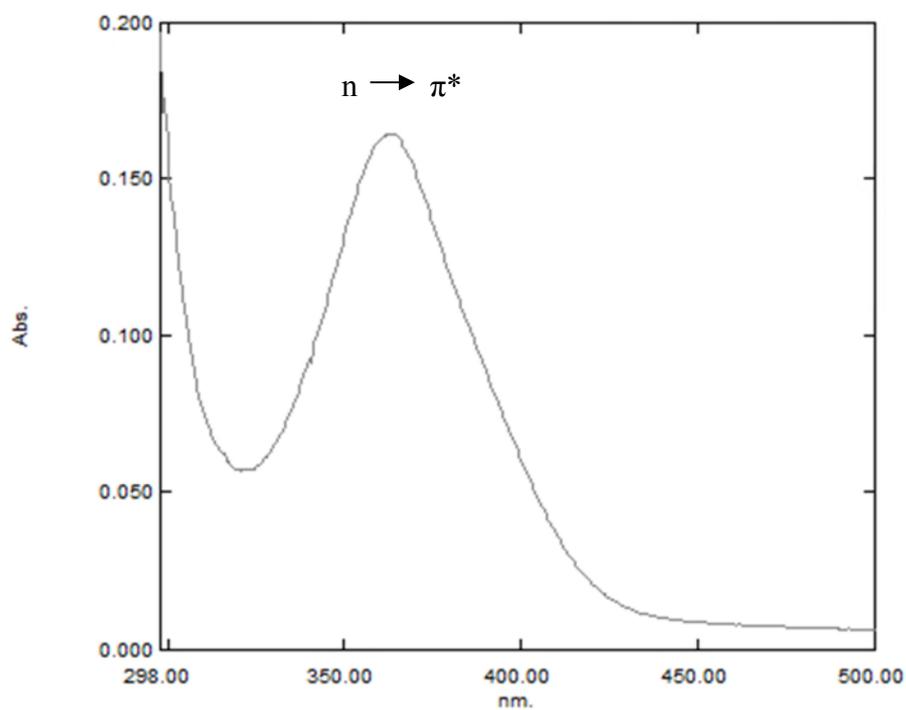


Figure 46 : Spectre UV du complexe $[\text{VO H}_2\text{L}^2]$ ($C=1,56 \cdot 10^{-5}$ mol/L).

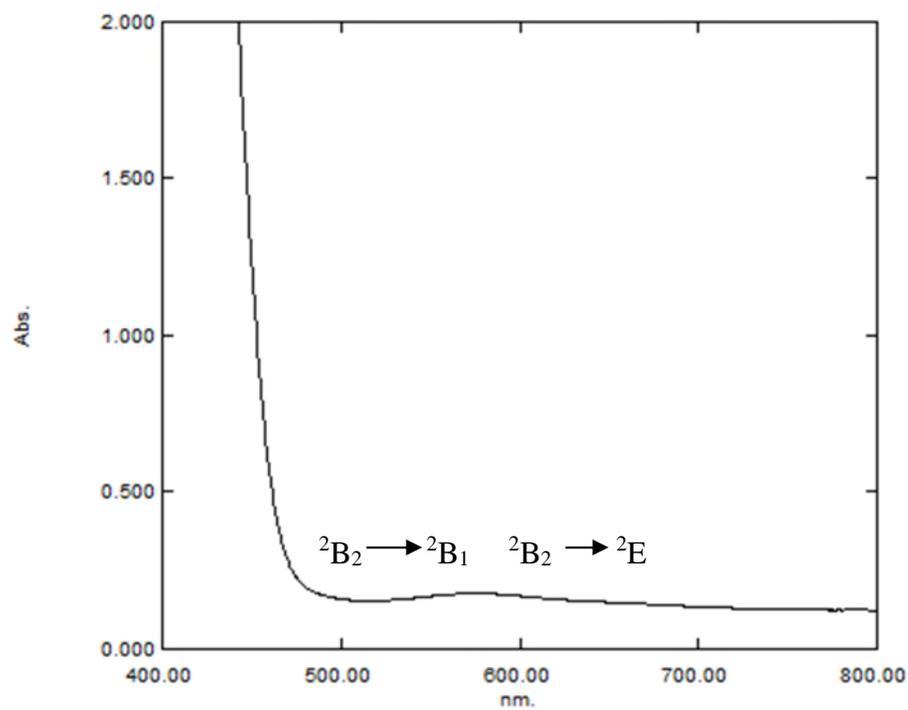


Figure 47 : Spectre UV du complexe $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$ ($C=10^{-2}$).

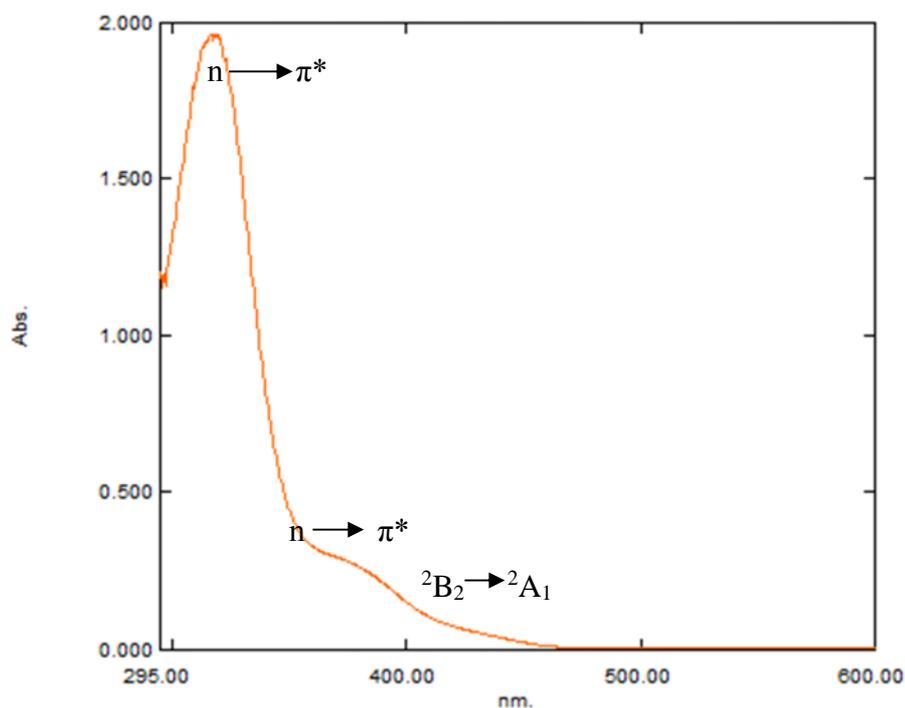


Figure 48 : Spectre UV du complexe $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$ ($C=5.10^{-4}$ mol/l).

- **Complexe du $[\text{VO H}_2\text{L}^3]$** : ^[56]

Le spectre électronique d'absorption montre l'apparition d'une bande dans le domaine d'ultra-violet vers 383 nm correspond à la transition $n \longrightarrow \pi^*$.

Apparition de deux autres bandes dans le domaine du visible, la première vers 453 nm due à la transition ${}^2\text{B}_2 \longrightarrow {}^2\text{B}_1$ et la deuxième vers 782 nm attribuée à la transition ${}^2\text{B}_2 \longrightarrow {}^2\text{E}$.

- **Complexe du $[\text{VO H}_2\text{L}^4]$** : ^[56]

Le spectre d'absorption de ce complexe présente une bande dans le domaine d'ultra-violet vers 328 nm correspond à la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ et deux bandes d'absorption dans le domaine du visible, l'une vers 513 nm due à la transition ${}^2\text{B}_2 \longrightarrow {}^2\text{B}_1$ et l'autre vers 600 nm attribuée à la transition ${}^2\text{B}_2 \longrightarrow {}^2\text{E}$.

On constate que les spectres de $[\text{VO H}_2\text{L}^1]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^{1*}]$ sont identiques, ainsi que $[\text{VO H}_2\text{L}^2]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$ ce qui confirme que les deux modes de synthèse ont abouti au même complexe.

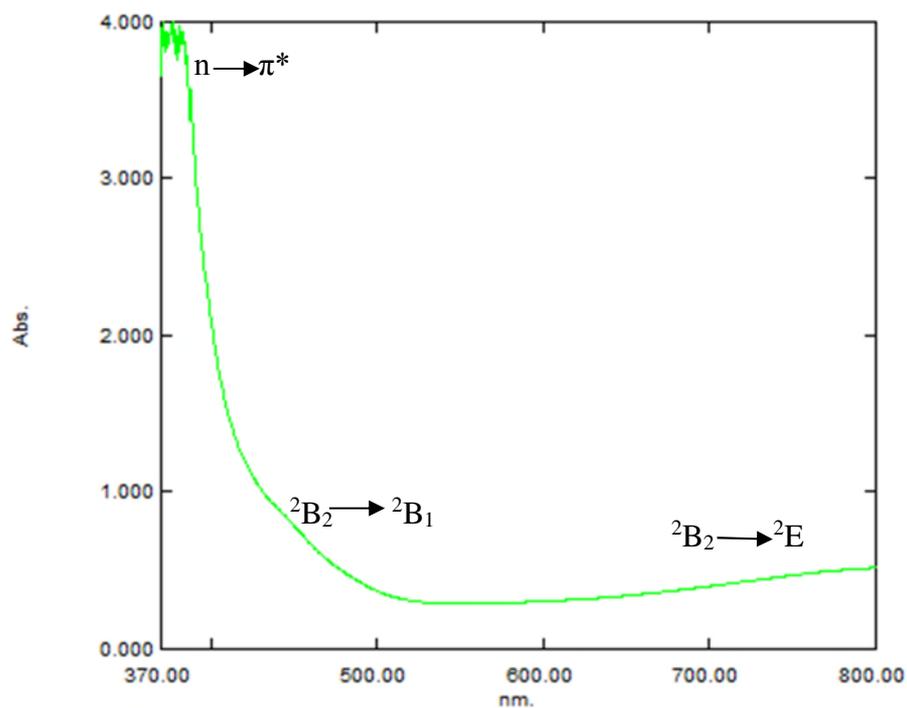


Figure 49 : Spectre UV-visible du complexe $[\text{VO H}_2\text{L}^3]$ ($C=10^{-2}$ mol/l).

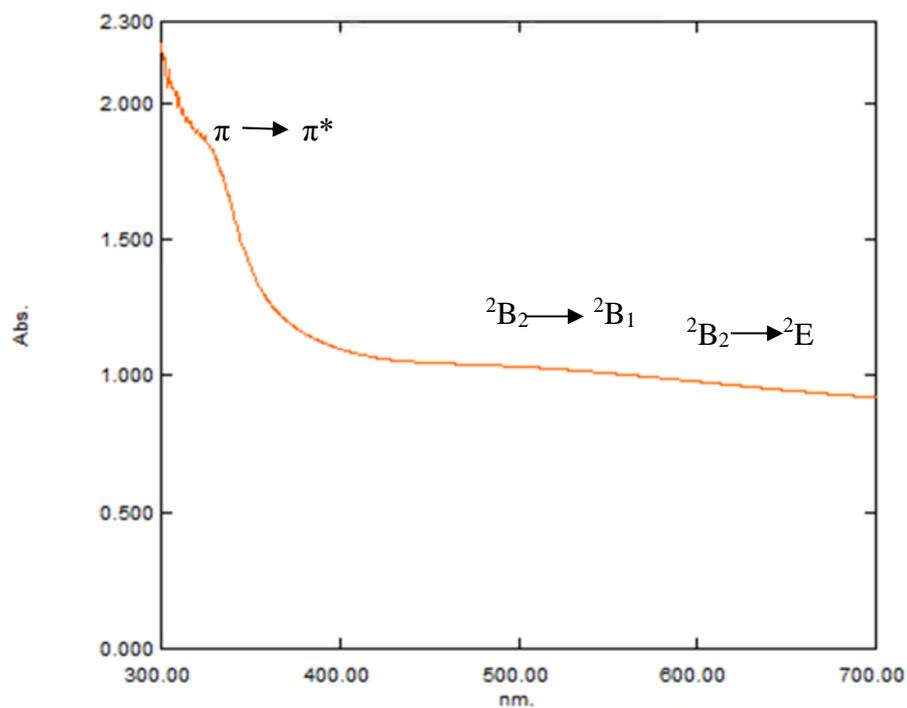


Figure 50 : Spectre UV-visible du complexe $[\text{VO H}_2\text{L}^4]$ ($C=10^{-2}$ mol/l).

Tableau 08 : Valeurs du spectre UV-visible des complexes :

| Composés | C (mol/l) | A | λ (nm) | ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | Transitions électroniques |
|--------------------------------------|-----------------------|-------|----------------|---|---|
| [VO H ₂ L ¹] | 10 ⁻³ | 0,107 | 600 | 107 | ² B ₂ → ² E |
| | 6,25.10 ⁻⁵ | 1,409 | 408 | 22544 | ² B ₂ → ² B ₁ |
| | 6,25.10 ⁻⁵ | 1,698 | 317 | 27168 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| [VO H ₂ L ^{1*}] | 10 ⁻³ | 0,090 | 600 | 90 | ² B ₂ → ² E |
| | 1,56.10 ⁻⁵ | 0,983 | 408 | 63013 | ² B ₂ → ² B ₁ |
| | 1,56.10 ⁻⁵ | 1,164 | 317 | 74615 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| [VO H ₂ L ²] | 10 ⁻³ | 0,085 | 674 | 85 | ² B ₂ → ² E |
| | 10 ⁻³ | 0,162 | 581 | 162 | ² B ₂ → ² B ₁ |
| | 10 ⁻³ | 0,1 | 475 | 100 | ² B ₂ → ² A ₁ |
| | 1,56.10 ⁻⁵ | 0,146 | 362 | 10513 | $n \rightarrow \pi^*$ |
| [VO H ₂ L ^{2*}] | 10 ⁻² | 0,169 | 600 | 16,9 | ² B ₂ → ² E |
| | 10 ⁻² | 0,177 | 576 | 17,7 | ² B ₂ → ² B ₁ |
| | 5.10 ⁻⁴ | 0,049 | 434 | 98 | ² B ₂ → ² A ₁ |
| | 5.10 ⁻⁴ | 0,250 | 383 | 500 | $n \rightarrow \pi^*$ |
| | 5.10 ⁻⁴ | 1,958 | 318 | 3916 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| [VO H ₂ L ³] | 10 ⁻² | 0,505 | 782 | 50,5 | ² B ₂ → ² E |
| | 10 ⁻² | 0,745 | 453 | 74,5 | ² B ₂ → ² B ₁ |
| | 10 ⁻² | 3,856 | 383 | 385,6 | $n \rightarrow \pi^*$ |
| [VO H ₂ L ⁴] | 10 ⁻² | 0,979 | 600 | 97,9 | ² B ₂ → ² E |
| | 10 ⁻² | 1,028 | 513 | 102,8 | ² B ₂ → ² B ₁ |
| | 10 ⁻² | 1,832 | 328 | 183,2 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |

c. Diffraction des rayons X (DRX) :

Les résultats obtenus montrent que les complexes $[\text{VO H}_2\text{L}^1]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^{1*}]$ présentent un comportement cristallin issu d'un mélange de phases. La disparition de certains pics et la diminution de l'intensité des pics restant par rapport à ceux de ligand H_2L^1 prouvent qu'il y a eu une complexation du ligand.

Les complexes $[\text{VO H}_2\text{L}^2]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$ possèdent un comportement cristallin mais à petite échelle par rapport aux premiers complexes et les pics représentés sur le diffractogramme sont très petits. Cela est dû à la quantité des phases présentes dans le mélange, ils peuvent être noyés dans le bruit de fond (notion de limite de détection). Donc les algorithmes peuvent avoir des difficultés pour ressortir la fiche correspondante.

Le diffractogramme du complexe $[\text{VO H}_2\text{L}^4]$ présente des pics plus intenses que ceux du complexe $[\text{VO H}_2\text{L}^3]$, donc le premier complexe possède un comportement cristallin.

Pour les données cristallographiques (système cristallin, groupe spatiale,...) appropriées de chaque complexe, la littérature ne présente pas d'études analogues pour qu'on puisse s'y référer.

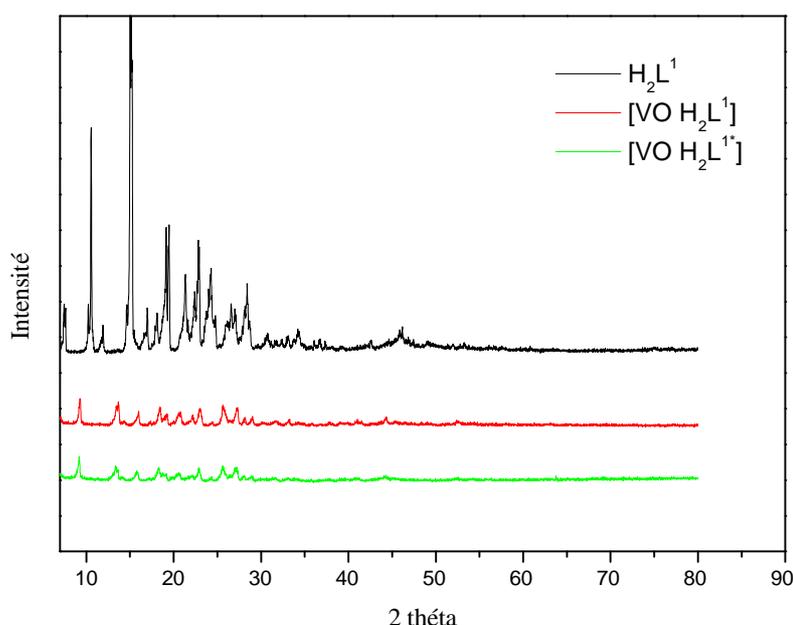


Figure 51 : Diffractogramme du ligand H_2L^1 et les complexes $[\text{VO H}_2\text{L}^1]$ et $[\text{VO H}_2\text{L}^{1*}]$

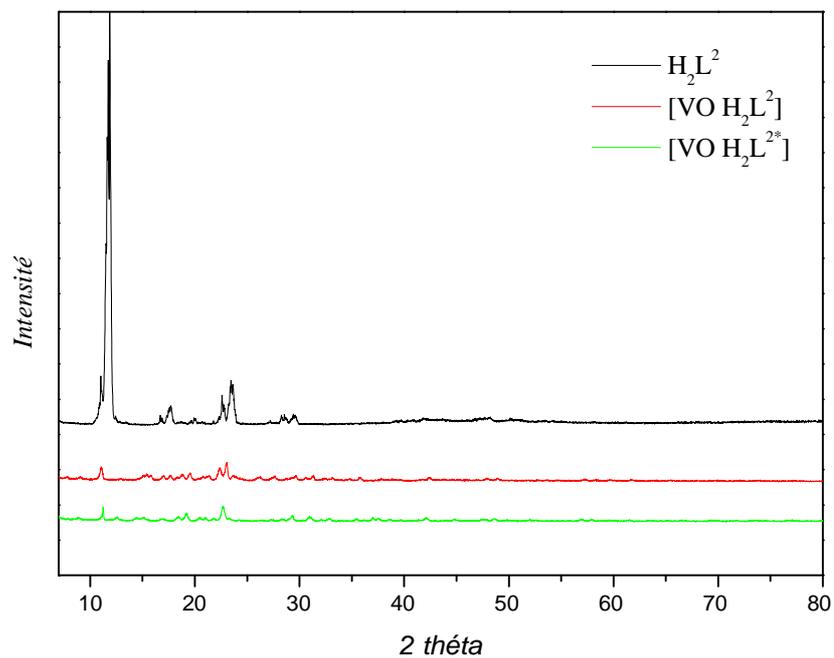


Figure 52 : Diffractogramme du ligand H_2L^1 et les complexes $[VOH_2L^2]$ et $[VOH_2L^{2*}]$

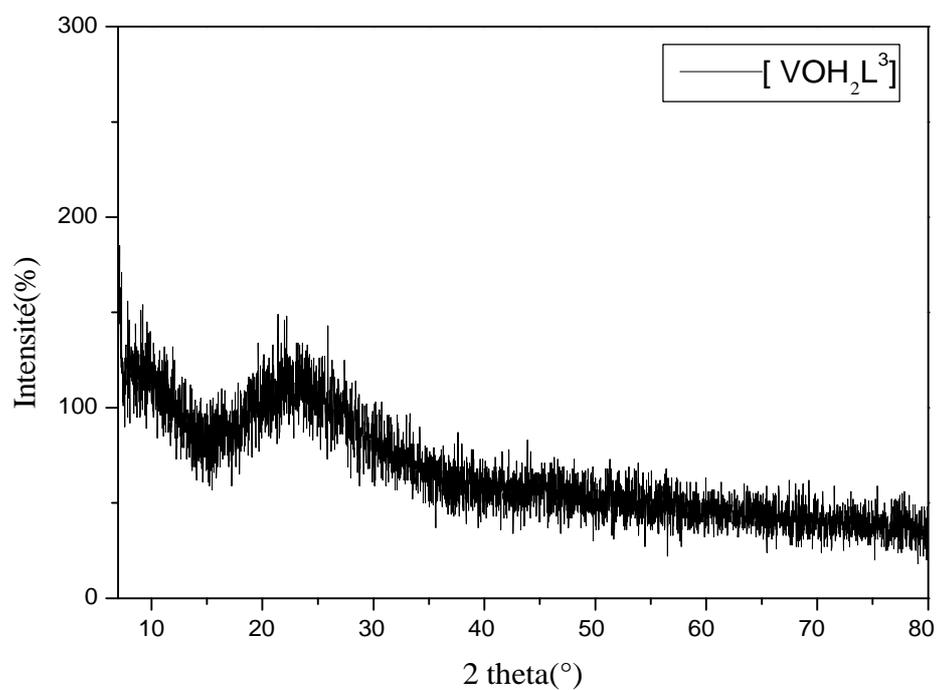


Figure 53 : Diffractogramme du complexe $[VOH_2L^3]$

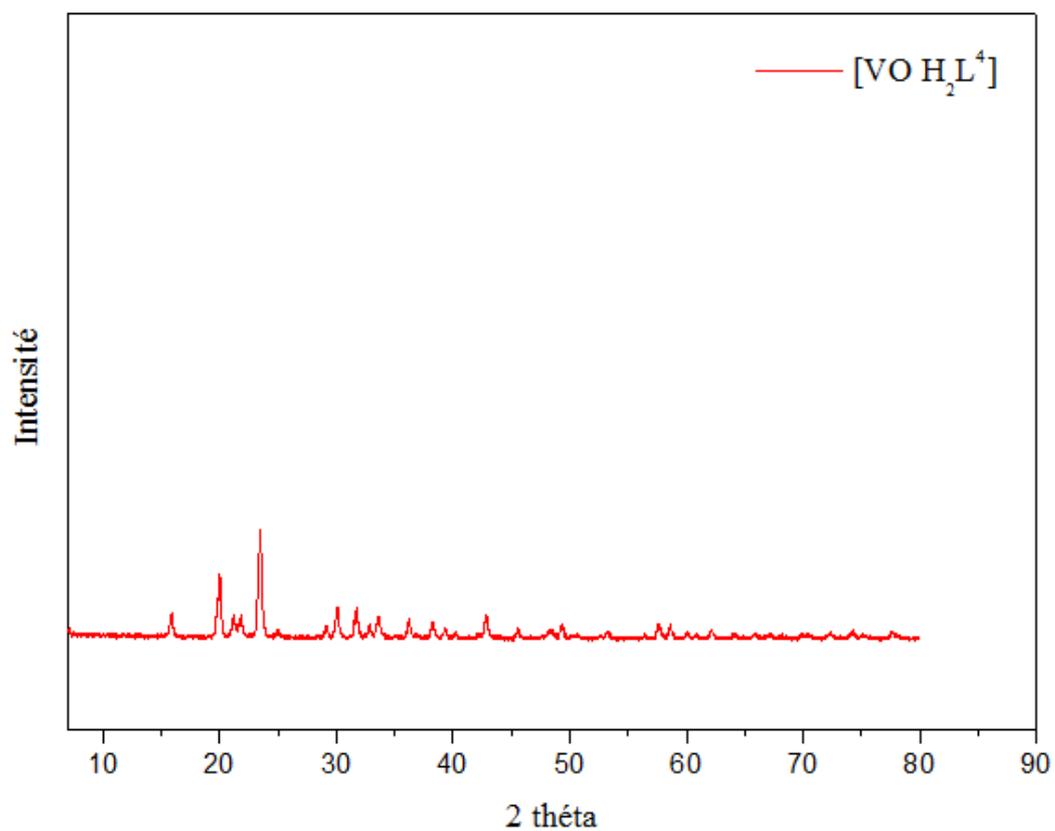


Figure 54 : Diffractogramme du complexe $[VO H_2L^4]$

Chapitre III :

Pouvoir antioxydant

L'oxygène, molécule indispensable à la vie, est susceptible d'entraîner des effets dommageables dans l'organisme via la formation de radicaux libres et d'espèces oxygénées activées. Le rôle de ces espèces est très complexe car elles peuvent avoir un rôle physiologique ou un effet toxique en fonction de leur concentration ^[57]. C'est pour cela que l'utilisation des molécules antioxydantes permet de protéger l'organisme, notamment des réactions d'oxydation également appelées stress oxydant.

I. Notions fondamentales :

1. Les radicaux libres :

Le mot radical provient du latin « radix » qui signifie « racine ». En chimie, c'est un composé instable généré au cours du fonctionnement normal de l'organisme, mais sa production peut être augmentée par la pollution, la fumée de cigarette ou une exposition prolongée au soleil. Ces radicaux libres peuvent attaquer les cellules du corps et même endommager l'ADN (acide désoxyribonucléique porteur du patrimoine génétique), les protéines et les lipides.

Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules portant un électron non apparié. Cette propriété rend ces éléments très réactifs du fait de la tendance de cet électron à se réappairer, déstabilisant ainsi d'autres molécules ^[58]. Les molécules transformées deviennent à leur tour d'autres radicaux libres et initient ainsi une réaction en chaîne. C'est typiquement ce qui se passe lors de la peroxydation lipidique ^[59].

Parmi toutes les espèces radicalaires susceptibles de se former dans les cellules, il convient de distinguer les composés radicalaires qui jouent un rôle particulier en physiologie et que nous appellerons radicaux libres primaires, qui dérivent directement de l'oxygène: radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$, radical hydroxyl OH^{\bullet} , monoxyde d'azote NO^{\bullet} , mais aussi certains dérivés oxygénés réactifs non radicalaires dont la toxicité est importante : peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , peroxydinitrite $ONOO^-$ ^[60]. Les autres radicaux libres, dits radicaux secondaires (radical peroxyde ROO^{\bullet} , radical alkoxyde RO^{\bullet}), se forment par réaction de ces radicaux primaires sur les composés biochimiques de la cellule ^[61].

2. L'auto-oxydation:

L'auto oxydation est un enchaînement de réactions radicalaires qui se déroulent en 3 étapes. L'initiation est la phase de déclenchement où se forme un premier radical libre. En présence d'un initiateur, les acides gras insaturés perdent un hydrogène à proximité de la double liaison pour former des radicaux libres (1). Cette réaction peut être produite par une dissociation thermique, par des catalyseurs métalliques ou par des radiations ionisantes avec ou sans intervention de substances photos sensibilisatrices ^[62].



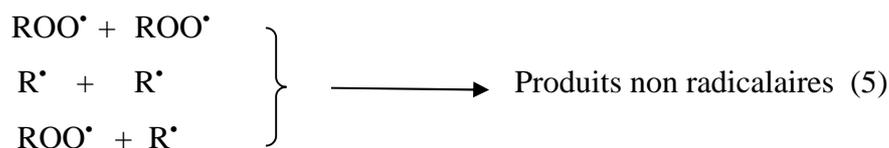
Dans une deuxième étape, celle de la propagation, des radicaux libres formés fixent l'oxygène et forment des radicaux peroxydes instables (2) qui réagissent avec d'autres molécules d'acides gras et conduisent à de nouveaux radicaux libres et des hydroperoxydes (3).



La susceptibilité des acides gras à l'oxydation dépend de la disponibilité de leur hydrogène pour réagir avec les radicaux peroxydes ^[63] (4).



La structure des radicaux libres est stabilisée par résonance. La molécule d'oxygène réagit sur les carbones à l'extrémité du système allylique pour produire des isomères hydroperoxydes qui sont les produits primaires de l'oxydation. Finalement les radicaux libres dans le milieu réagissent entre eux et forment des produits non radicalaires, c'est la réaction de terminaison (5).



Globalement, ce processus conduit à des hydrocarbures, des aldéhydes, des cétones, des acides, des esters, des peracides, des peroxydes, mais aussi à des produits de polymérisation ^[64].

3. Les facteurs affectant l'oxydation:

L'oxydation est une réaction lente, particulièrement à basse température. La phase d'initiation de l'oxydation peut être déclenchée par plusieurs facteurs tels que l'oxygène activé, les enzymes, la température, la lumière ou les traces de métaux ^[65].

a. Influence de la température et de la concentration en oxygène :

Durant la réaction d'oxydation, une grande interaction existe entre la température et la concentration d'oxygène. Ainsi il est assez difficile d'évaluer l'effet de ces facteurs individuellement. La solubilité de l'oxygène est très élevée à température ambiante ou à basse température ^[66]. Pendant la phase de propagation, l'oxygène réagit rapidement avec les radicaux alkyl R^{\bullet} pour générer les hydroperoxydes ROOH ^[67].

La cinétique de formation du ROOH est largement élevée par rapport à leur décomposition. Par contre, lorsque la température augmente, la solubilité de l'oxygène diminue considérablement^[68]. La réaction d'initiation devient plus importante et la concentration des radicaux libres R^{\bullet} augmente. Ceci entraîne la formation des polymères, une réaction faisant intervenir les radicaux alkyl R^{\bullet} et les radicaux alkoxy RO^{\bullet} ^[69].

b. Effet des métaux :

Les métaux de transition jouent un rôle important dans la génération des radicaux libres de l'oxygène, ils sont les premiers activateurs des molécules d'oxygène ^[70].

L'initiation de l'oxydation par les métaux peut se faire par transfert d'électron ou par formation de complexe de transition ou de complexe avec le peroxyde d'hydrogène qui catalysent l'auto-oxydation et la décomposition par la réaction redox.

Les traces de métaux pro-oxydants (fer et cuivre sous forme libre) augmentent les cinétiques de formation des radicaux et de décomposition des hydroperoxydes pour des teneurs faibles^[71].

c. Effet de la lumière :

La lumière (les ultraviolets) joue le rôle d'accélérateur des cinétiques des réactions d'oxydation, les mécanismes chimiques restent les mêmes. Elle intervient dans la photooxydation qui constitue une voie importante de production d'hydroperoxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photosensibilisateurs ^[72].

Les photosensibilisateurs absorbent l'énergie lumineuse et passent à l'état triplet excité^[73]. Ils interviennent dans l'oxydation selon deux types de mécanismes^[74] : les photosensibilisateurs de type I, telle que la riboflavine, agissent comme les radicaux libres initiateurs. Dans leur état triplet, ils arrachent un atome d'hydrogène ou un électron aux molécules pour former un radical capable de réagir avec l'oxygène. Selon le second mécanisme, les molécules photosensibles de type II, telles que la chlorophylle et l'érythrosine, réagissent dans leur état excité avec l'oxygène triplet auquel elles transfèrent leur énergie pour donner de l'oxygène singulet. L'oxygène singulet ainsi formé est très électrophile et peut réagir directement sur un acide gras insaturé (RH) formant ainsi un hydroperoxyde ROOH. Par la suite interviennent les réactions radicalaires en chaîne de l'autooxydation^[75].

d. Effet des enzymes :

Le phénomène d'oxydation des acides gras insaturés peut être d'origine enzymatique. Les deux enzymes principalement impliquées sont la lipoxygénase et la cyclooxygénase^[76]. La lipoxygénase catalyse l'insertion d'une molécule d'oxygène sur un acide gras insaturé selon une réaction stéréospécifique et aboutit à la formation d'hydroperoxydes. Elle agit spécifiquement sur les acides gras non estérifiés. Son activité est donc souvent couplée avec celle des lipases et phospholipases. La cyclooxygénase est une lipoxygénase qui incorpore deux molécules d'oxygène au niveau d'un acide gras pour former des hydroperoxydes spécifiques^[77].

L'oxydation enzymatique se produit même à basse température. Durant le stockage à l'état congelé, l'activité enzymatique est très faible. Cependant, une fois la décongélation amorcée et des températures de 0°C à 4°C atteintes, il semblerait que cette activité reprenne et s'accroisse^[78]. Ces enzymes peuvent être inhibées par les tocopherols (vitamine E) qui sont des antioxydants naturels^[79].

4. Les antioxydants :

Les antioxydants sont des substances capables de neutraliser ou de réduire les dommages causés par les radicaux libres dans l'organisme, donc capable de ralentir ou d'inhiber le phénomène d'oxydation^[80].

Maîtriser l'oxydation est indispensable pour gérer l'évolution des systèmes biologiques dans leur complexité, en particulier dans le cas des aliments dont la dégradation peut avoir des conséquences sur la sécurité alimentaire ^[81].

On distingue deux types d'antioxydants : naturels et synthétiques :

- **Antioxydants naturels :**

Les antioxydants naturels apportés de l'alimentation comprennent, généralement, de l'ascorbate, des tocopherols, des caroténoïdes et des phénols végétaux bioactifs ^[82]. Les bénéfices santé des fruits et légumes sont largement dus aux vitamines antioxydantes présentées par un grand nombre de composés phytochimiques.

En effet, les sources de tocopherols, de caroténoïdes et de l'acide ascorbique et leurs bénéfices sur la santé sont bien connus et investigués dans plusieurs publications de recherches scientifiques. Mais, les phénols végétaux n'ont pas été complètement étudiés en raison de la complexité de leur nature chimique et leur énorme abondance dans plusieurs matières végétales ^[83].

- **Antioxydants synthétiques :**

Les antioxydants synthétiques, vu leur efficacité, leur faible coût et leur disponibilité, sont largement utilisés dans les aliments comme additifs dans le but de prévenir la rancidité.

Plusieurs antioxydants synthétiques sont utilisés dans les cosmétiques et les huiles végétales ^[84].

Le gallate de propyle et le butylhydroxyanisole sont des antioxydants phénoliques synthétiques hautement actifs qui agissent en inhibant la chaîne de réactions d'initiation et en réduisant de la prooxidation des acides gras insaturés ^[85]. Malgré la puissance de leur activité antioxydante, l'excès de ces antioxydants synthétiques peut être toxique, responsable des mutagenicités et peut même présenter un danger sur la santé humaine.

5. Le stress oxydatif :

Un stress oxydant est communément défini comme un déséquilibre entre des systèmes oxydants et les capacités antioxydantes d'un organisme, d'une cellule ou d'un compartiment cellulaire ^[86]. En d'autre terme c'est l'agression chimique de notre organisme par les radicaux libres.

II. Etude de cas :

Compte tenu de la complexité des processus d'oxydation et la nature diversifiée des antioxydants, avec des composants à la fois hydrophiles et hydrophobes, il n'y a pas une méthode universelle par laquelle l'activité antioxydante peut être mesurée quantitativement d'une façon bien précise [87].

De point de vue méthodologique, le test au radical libre DPPH[•] est recommandé pour des composés contenant des groupes SH⁻, NH⁻ et OH⁻ [88]. Il s'effectue à température ambiante, ceci permettant d'éliminer tout risque de dégradation thermique des molécules thermolabiles.

1. Définition :

- **DPPH :**

DPPH signifie 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle, de formule chimique C₁₈H₁₂N₅O₆ et de masse molaire M=394, 32 g/mol est connu comme un radical libre stable en raison de la délocalisation d'électron non apparié dans toute la molécule. Cette délocalisation lui confère une coloration violette qui devient jaune pâle lors de la neutralisation. Aussi, caractérisée par une bande d'absorption à environ 517 nm.

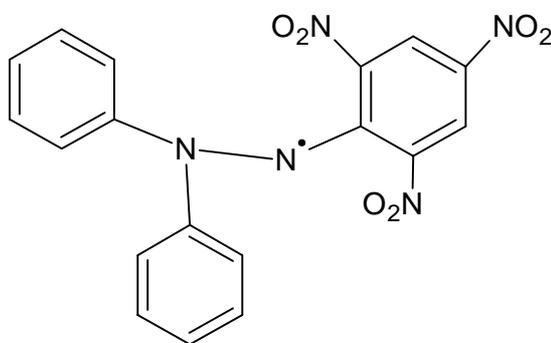


Figure 55 : Formule chimique du DPPH

- **DMSO :**

Le diméthylsulfoxyde est un solvant polaire organique de formule brute C₂H₆OS de masse molaire 78,13 g/mol .Il se présente comme un liquide incolore, qui dissout à la fois des composés polaires et non-polaires, et qui est miscible dans une large gamme de solvants organiques, ainsi que dans l'eau.

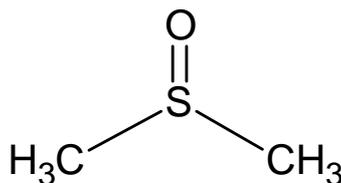


Figure 56 : Formule chimique du DMSO

2. Mode opératoire :

En premier lieu, nous avons préparé une solution de DPPH à une concentration de $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans le DMSO et cela comme suit :

$$M_{\text{DPPH}} = 394.32 \text{ g/mol}, C_{\text{DPPH}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}, V_{\text{DPPH}} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ l}$$

$$\text{On a: } C = \frac{n}{V} \quad \Leftrightarrow \quad n = C \cdot V \quad \Leftrightarrow \quad n_{\text{DPPH}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\text{On a aussi: } n = \frac{m}{M} \quad \Leftrightarrow \quad m = n \times M \quad \Leftrightarrow \quad m_{\text{DPPH}} = 0.00197 \text{ g}$$

Nous avons dissout cette masse de DPPH dans 10 ml de DMSO pour obtenir notre solution.

En second lieu, nous avons préparé des solutions de nos composés ligands et complexes de la même manière, même concentration et même solvant et nous avons préparé trois mélanges :

- Mélange 01 : 400 μl de la solution DPPH dans une éprouvette de 10 ml + 500 μl du composé à tester puis compléter avec du DMSO jusqu'à 4 ml.
- Mélange 02 : 400 μl de la solution DPPH dans une éprouvette de 10 ml + 1000 μl du composé à tester puis compléter avec du DMSO jusqu'à 4 ml.
- Mélange 03 (contrôle) : 400 μl de la solution DPPH dans une éprouvette de 10 ml et compléter jusqu'à 4 ml avec du DMSO.

Nous avons couvert les trois mélanges avec du papier aluminium pendant 30 min, ensuite nous avons mesuré l'absorbance de chaque mélange à 517nm.

3. Résultats :

Tableau 09 : Les absorbances des différents composés à différentes concentrations.

| Composés | Absorbances | | |
|--------------------------------------|-------------|------------------------|------------------------|
| | Contrôle | $6,25 \cdot 10^{-5}$ M | $1,25 \cdot 10^{-4}$ M |
| H ₂ L ¹ | 1,323 | 0,557 | 0,552 |
| H ₂ L ² | 1,323 | 0,154 | 0,091 |
| [VO H ₂ L ¹] | 1,323 | 0,560 | 0,540 |
| [VO H ₂ L ^{1*}] | 1,323 | 0,820 | 0,780 |
| [VO H ₂ L ²] | 1,323 | 0,650 | 0,633 |
| [VO H ₂ L ^{2*}] | 1,323 | 0,697 | 0,656 |
| [VO H ₂ L ³] | 1,323 | 0,302 | 0,130 |
| [VO H ₂ L ⁴] | 1,323 | 1,377 | 1,384 |

- Le pourcentage de l'activité antioxydante est calculé selon l'équation suivante :

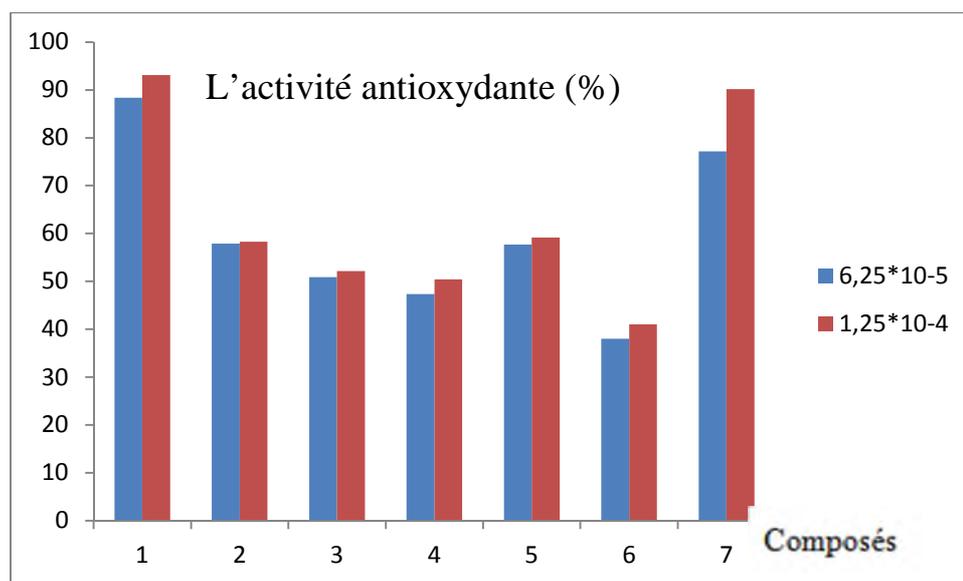
$$\text{Activité antioxydant (\%)} = \frac{[(Ac - At) / Ac] \times 100}{[89]}$$

Ac : absorbance du contrôle.

At : Absorbance du test à chaque concentration.

Tableau 10 : Le pourcentage de l'activité antioxydante des complexes

| Composés | Activité antioxydante (%) | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | $6,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ | $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ |
| H_2L^1 | 57,90 | 58,28 |
| H_2L^2 | 88,36 | 93,12 |
| $[\text{VO H}_2\text{L}^1]$ | 57,67 | 59,18 |
| $[\text{VO H}_2\text{L}^{1*}]$ | 38,02 | 41,04 |
| $[\text{VO H}_2\text{L}^2]$ | 50,87 | 52,15 |
| $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$ | 47,32 | 50,41 |
| $[\text{VO H}_2\text{L}^3]$ | 77,17 | 90,17 |

**Figure 57** : Pourcentage de l'activité antioxydante des ligands et des complexes.

Tel que :

1: H_2L^1 , 2: H_2L^2

3: $[\text{VO H}_2\text{L}^1]$, 4: $[\text{VO H}_2\text{L}^{1*}]$

5: $[\text{VO H}_2\text{L}^2]$, 6: $[\text{VO H}_2\text{L}^{2*}]$

7: $[\text{VO H}_2\text{L}^3]$

4. Discussion :

Nos résultats montrent que les ligands ainsi que leurs complexes possèdent un pouvoir antioxydant qui augmente avec l'augmentation de la concentration sauf dans le cas du complexe $[\text{VO H}_2\text{L}^4]$ qui ne montre aucune activité.

Les ligands H_2L^1 et H_2L^2 possèdent une activité antioxydante très élevée qui est due à la réaction du DPPH avec le groupement OH. Cette activité a augmenté pour le ligand H_2L^1 lors de sa complexation en augmentant la concentration, donc la complexation a favorisé l'activité antioxydante.

La diminution de cette activité pour le ligand H_2L^2 lors de la complexation est due à la déprotonation des groupements OH des ligands, en formant des complexes neutres.

Dans ce cas, nous pouvons dire que la complexation n'a pas favorisé l'activité antioxydante.

Conclusion générale

Conclusion :

L'objet de notre travail est la synthèse, la caractérisation et l'étude du pouvoir antioxydant d'une série de ligands bases de Schiff et leurs complexes avec l'oxo-vanadium(IV).

La synthèse des bases de Schiff a été réalisée par la condensation de l'orthophénylène diamine et l'éthylène diamine avec la salicyldéhyde pour H_2L^1 et H_2L^2 respectivement. Et par la condensation des mêmes amines avec 2-pyridine carboxaldéhyde pour H_2L^3 et H_2L^4 respectivement.

La caractérisation de l'ensemble des systèmes obtenus a été réalisée au moyen des méthodes d'analyse usuelles, à savoir, la spectroscopie infrarouge, UV-visible ainsi que par la diffraction des rayons X.

En effet, la spectroscopie infrarouge a prouvé la formation de nos complexes à travers leurs fréquences d'absorption situées dans la région $985-975\text{ cm}^{-1}$ qui est typique à la vibration d'élongation de la liaison $V=O$, ainsi que l'apparition de nouvelles bandes dans la région $458 - 430\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux nouvelles liaisons (V-N) formées qui sont absentes dans les spectres des ligands.

Les spectres UV-Visible réalisés dans le DMSO ont permis de mettre en évidence une géométrie pyramidale à base carrée pour les complexes.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que nos complexes sont semi cristallins.

Le pouvoir antioxydant a été réalisé pour les ligands ainsi que leurs complexes par le test DPPH, les résultats ont montré que le composé le plus actif est le H_2L^2 , son activité diminue après complexation, ce qui peut être lié à la déprotonation du ligand lors de la complexation.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Amel Messai ; « Synthèse, caractérisation, étude structurale et propriétés de nouveaux composés hybrides » ; mémoire de Magister ; Université Mentouri de Constantine ; 2009-2010.
- [2] M.Proetto, W.Liu, A.Hagenbach, U.Abram, R. Gust; « European journal of medicinal chemistry »; 53; 168-175; 2012
- [3] M. Nath, P. Kumer Saini, A. Kumer; « Journal of organometallic chemistry» ; 695; 1353-1362; 2012.
- [4] Mohamed Quasim Mohamed; « Journal of Basrah researches »; 37; 116-130; 2011.
- [5] K.C, Emregul, R. Kurtaran, O. Atakol; «Corrosion sciences»; 45; 2803-2817; 2003.
- [6] F. Sidney, A. Kettlele ; « Physicochimie inorganique » ; De Boeck Université ; Paris ; 1999 ; P3.
- [7] B. Kauffman; «Alfred Werner's Research on the Platinum metals »; 41; 34-40; 1997.
- [8] Fatma Dar kebira ; « Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et du cuivre » ; mémoire de Magister ; Université de Tlemcen ; 2013.
- [9] A. Ringbom ; « Les complexes en chimie analytique » ; Dunod ; Paris ; 1967 ; P5.
- [10] Soumia Boulefred ; « Etude spectrophotométrique des chlorocomplexes de cobalt(II) en milieu méthanolique », mémoire de Magister ; Université de Tlemcen ; 2010.
- [11] Fares Fenanir ; « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands bases de Schiff » ; mémoire de Magister ; Université de Setif ; 2009.
- [12] Berkahem Anak ; « Etude des propriétés magnétiques des agrégats de platine et d'argent » ; Thèse de Doctorat ; Université de Constantine 1 ; 2013.
- [13] Burrows, Holman, Parsons, Pilling, Price ; « Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique » ; De Boeck Université ; Bruxelles; 1261-1262; 2012 .
- [14] Pr. K. Bougrin ; « Nomenclature et isomérisation » ; Université Mohammed V-Agdal ; Support de Cours de Chimie Organique ; 2003-2004.
- [15] Mendham , Denney, Barnes et Thomas ; « Analyse chimique quantitative de Vogel » ; De Boeck Université ; Paris ; 2006 ; P54.
- [16] Weller, Overton, Rourke, Armstrong ; « Inorganic chemistry » ; Oxford University Press; 229 ; 2010 .

- [17] J.J.Berzelius ; « Coordination chemistry » ; 736; 1830 .
- [18] P. W. Atkins, L. Jones « Chimie: molécules, matière, métamorphoses » ; De Boeck ; Bruxelles ;1998 ; P836.
- [19] C. M. Quarrie, P. A. Rock ; « Chimie générale » ; De Boeck ; Bruxelles ; 1992 ; P 85-86.
- [20] M.Gerl, J. P. Issi ; « Physique des matériaux » ; Presses polytechniques et universitaires Romandes ; Lausanne ; 1997 ; P 224-225.
- [21] J. C. Kotz, P. M. Treichel Jr ; « Chimie générale » ; De Boeck & Larcier ; Bruxelles ; 2006 ; P79.
- [22] I. De Aguirre, M. A. Van De Wiel ; « Introduction à la chimie générale » ; De Boeck& Larcier ; Bruxelles ; 1988 ; P432.
- [23] P.Joseph, Dunn,R. Prashanth, Koppula, G.Harvey, Stenger, E.Israel, Wachs; « Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts»; 19; 103-117; 1998.
- [24] G. Fantus, G. Deragon, B.. Posner « Effet insulino-mimétique du vanadate et du pervanadate : potentiel thérapeutique dans le diabète sucré », médecine/sciences, 1991, P255.
- [25] J. Korbecki, I. Baranowska-Bosiacka, I. Gutowska and D. Chlubek, « Biochemical and medical importance of vanadium compounds»; 59; 199; 2012.
- [26] Carey, Sundberg ; « Chimie Organique Avancée » ; De Boeck Université; 1997; P 38.
- [27] S. Dyagi, Y. Degani ; « The chemistry of the carbon-nitrogen double bond»; 71; 1970.
- [28] « Chimie générale » ; Compus virtuel Suisse ; Université de Fribourg ; Copyright ; 2005.
- [29] T.L.Sidall, N.Miyaura, J.C.Huffman et J.K.Kochi ; J. Chem. Soc. Chem.Com; 1185; 1983 .
- [30] M.S.Ray, R.B.Hacharya, S.Chaudhuri, L.Rigi, G.Bocelli, et G.Mukhopadhyay, A.Ghosh; *Polyhedron* ; 22, 617; 2003 .
- [31] M.Mikuriya et A.Kawamori; *Chem.Lett* ; 1095; 1995 .
- [32] M.Amirnasr, K.J.Schenk, Schenk, S.Meghdani, et M.Morshedi; *Polyhedron* ; 2005.
- [33] L.Salmon et al; *Chem. Com*; 762; 2003.
- [34] S.Salehzadeh, S.M.Nouri, H. Keypour, et M. Bagherzadeh ; *Polyhedron*; 24; 1478; 2005.
- [35] M. S. Sohamad ; « Some transition metal complexes with new schiff base ligand hexadentate » ; *Acta Chim. Pharm. Indica*; 3; 140-148; 2013.

- [36] E. Ergene, H.Sivas1, K. Benkli; "Biological activities of Cu(II) and Hg(II) complexes of a heptadentate Schiff base ligand";34;379-387; 2010.
- [37] Ouahiba Bouchaala ; "Synthèse, caractérisation et activité biologique d'une base de Schiff " ; mémoire Magister ; Université Kasdi Marbah –Ouargla- 2012-2013.
- [38] M.Amine Gacem "Contribution à l'étude de l'activité antifongique et antimycotoxinogène des extraits méthanolique et aqueux des graines de Citrullus colocynthis sur la croissance de quelque moisissure d'altération de blé tendre stocké " ; mémoire de Magister ; Université Kasdi Merbah-Ouargla ; 2011-2012.
- [39] V.Thuy DAO ; " Le gossypol et ses nouveaux dérivés : synthèse et étude d'activité biologique " ; Thèse de Doctorat ; Université de Paris-sud U.F.R scientifique d'Orsay ; 2002.
- [40] Yasmina Adjeroud ; " Synthèse de nouveaux dérivés benzoxazolinoniques, étude structurale et activité biologique " ; mémoire de Magister ; Université Badji Mokhtar-Annaba ; 2011.
- [41] Céline Poulard ; " Synthèse de pyrroles diversement substitués, approche vers la synthèse d'un analogue hybride de la lavendamycine et de la camptothécine " ; Thèse de Doctorat ; Université du Maine ; 2007.
- [42] Donald Voet, G. Voet; " Biochimie " ; De Boeck; Paris; 2005; P500.
- [43] Ginette Truchon, Robert Tardif, Jérôme Lavoué, Daniel Drolet, Martine Lévesque et Julie Boucher ; " Guide de surveillance biologique de l'exposition stratégie de prélèvement et interprétation des résultats " ; l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) ; Québec ; 2012.
- [44] Wafa Redjdal; " Synthèse, caractérisation et pouvoir antioxydant des complexes de Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec une base de Schiff et l'ion thiocyanate " ; mémoire de Master ; Université de Bejaia ; 2013-2014.
- [45] Asma Boulakroune ; " Complexes de Bases de Schiff avec Mn(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II) : Synthèse, caractérisation et activité antibactérienne " ; mémoire de Master ; Université de Bejaia ; 2012-2013.
- [46] T. K. Karmakar, B. K. Ghosh, A. Usman, H. K. Fun, E. Rivière, T. Mallah, G. Aromi and S. K. Chandra; " Magneto-Structural Correlations: Synthesis of a Family of End-On Azido-Bridged Manganese(II) Dinuclear Compounds with S=5 Spin Ground State" ; Inorg. chem.; 44; 2391-2399; 2005.
- [47] L. F. C. Vallvefy, Salinasc, Jimenez et L. Cuadros ; "Etude des bases de Schiff dérivées de la salicylaldehyde et de la 2-aminopyridine : Propriétés et capacité de complexation " ; Conseil national de recherches du Canada ; 1982.

- [48] T. Rosu, E. Pahontu, M. R. Stefana, D. C. Ilies , R. Georgescu, S. Shova, A. Gulea; “Synthesis, structural and spectral studies of Cu(II) and V(IV) complexes of a novel Schiff base derived from pyridoxal. Antimicrobial activity ”; *Polyhedron*; 31; 352–360; 2012 .
- [49] R.M. Silverstein, F.X.Webster and D.J.Kiemle; “Identification spectrométrique de composés organiques” ; De Boeck ; 2007.
- [50] Skoog, Holler, Nieman ; “ Principe d’analyse instrumentale ” ; De Boeck ; 2003.
- [51] P.E. Aranha, M.P.Dos Santos, S. Romera et E.R. Dockal ; *Polyhedron*; 26 ; 1373; 2007 .
- [52] Pierre Gravereau ; “ Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X ” ; Université Bordeaux 1, 2011
- [53] V.Z.Mota, G.S.G. Carvalho, P. P. Corbi, F.R.G. Bergamini, A.L.B. Formiga, R. Diniz, M. C. Freitas, A.D. da Silva, A. Cuin, “ Spectrochimica Acta Part A: Molecular and bimolecular spectroscopy” ; 99; 110-115; 2012 .
- [54] X. Wang, X. M. Zhang and H. X. Liu; “ Synthesis, properties and structure of Vanadium(IV) Schiff base complex (VO)[Salophen] CH₃CN ”; *Polyhedron*; 14; 293-296; 1995.
- [55] S. Rayati, F. Ashouri ; “ Pronounced catalytic activity of oxo-vanadium(IV) Schiff base complexes in the oxidation of cyclooctene and styrene by tert-butyl hydroperoxide”; C. R. Chimie; 15 ; 679–687; 2012
- [56] F. Hanan. A. El-halima, M.M. Omar, Gehad G. Mohamed; “Synthesis, structural, thermal studies and biological activity of a tridentate Schiff base ligand and their transition metal complexes”; *Spectrochimica Acta Part A*; 78 ; 36–44; 2011.
- [57] G. D. Dupont, C. Deby, M. Lamy; “ Données actuelles sur la toxicité de l’oxygène ” ; Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS ; 11 ; 28-39; 2002 .
- [58] Ahlem Manallah ; “ Activités antioxydante et anticoagulante des polyphénols de la pulpe d’olive ” ; mémoire de Magister ; Université Ferhat Abbas Sétif ; 2012.
- [59] Tatiana Guzun ; “ influence des résidus phosphates et de la stabilité de chélate de fer ” ; mémoire de Magister ; Université de Bourgogne; Moldavie ; 2010.
- [60] F. Michel, D. Bonnefont-Rousselot, E. Mas, J. Drai et P. Thérond ; “ Biomarqueurs de la peroxydation lipidique ” ; *Ann. Biol. Clin.*; 66 (6) : 605-20 ; 2008.
- [61] Chahinez Zoubeidi ; “ Etude des antioxydants dans le romarinus officinalis ” ; Université de Ouargla ; 2003-2004.

- [62] Coralie Dupas ; « Influence des protéines laitières sur le pouvoir antioxydant et la biodisponibilité des polyphénols du café » ; Ecole nationale supérieure des industries agricoles et alimentaires ; France ; 2005.
- [63] M. G.Albert, D. B.Rousselot, Z. Abedinzadeh et D. Jore ; « Espèces réactives de l’oxygène » ; l’actualité chimique -novembre-décembre ; 2003.
- [64] « Hygiène et sécurité du travail N°186 » ; Cahier de notes documentaires ; Université de Nantes ; 1^{er} trimestre 2002.
- [65] « Sécurité des huiles et graisses » ; Conseil supérieur de la santé ; Janvier 2011.
- [66] Nihad Nia ; « Suivi et comparaison des paramètres physico-chimiques de l’huile de soja raffinée chimiquement et enzymatiquement, produite par CEVITAL » ; mémoire de Master ; Université de Bejaia ; 2008.
- [67] Zohra Bensaadi ; « Synthèse d’additifs à base de complexes borates pour les huiles moteurs » ; Université M’hamed Bougara- Boumerdes- ; 2007.
- [68] Cours de cinétique chimique ; Université de Québec à Chicoutimi ; 2014.
- [69] Latifa Bouzid ; « Modélisation moléculaire des copolymères » ; Université Mohamed Boudiaf-Oran-2011-2012.
- [70] Benbrinis Soumia ; « Evaluation des activités antioxydantes et antibactériennes des extraits de Santolina chamaecyparissus » ; mémoire de Magister ; Université Ferhat Abbas-Sétif ; 2011-2012.
- [71] Wafâa Lemerini ; « Contribution à l’étude des paramètres cinétiques de l’ascorbate oxydase de courgette verte » ; mémoire de Magister ; Université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen ; 2005-2006.
- [72] Hamza Belhadj ; « Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d’oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse » ; mémoire de Magister ; Université Mentouri-Constantine ; 2011.
- [73] Nadir Ghichi ; « Synthèse et caractérisation spectroscopique de porphyrine /métallo-porphyrine des métaux de transition » ; mémoire de Magister ; Université Mentouri-Constantine ; 2010.
- [74] Guillaume Garcia, Philippe Maillard ; « La lumière pourrait-elle traiter le cancer par interactions lumière-vivant » ; Institut Curie, Centre universitaire Paris-Sud, 91405 Orsay, France; 2000.
- [75] Yamina Moulay ; « Investigation phytochimique de l’*Acacia arabica* aux propriétés antioxydantes et inhibitrices » ; Université Kasdi Merbah Ouargla ; 2011-2012.

- [76] J.Y.Jouzeau, M. Daouphars, A. Benani, P. Netter ; « Pharmacologie et classification des inhibiteurs de la cyclooxygénase » ; Masson ; Paris; 28; 2004 .
- [77] F. Caira, M. Cherkaoui, Malki, N. B. Latruffe ; « L'enzyme bifonctionnelle hydratase/déshydrogénase et l'oxydation peroxysomiale des acides gras à très longue chaîne » ; médecine/sciences; 1131-9; 1995 .
- [78] P. Torres, A. Kunamneni, A. Ballesteros and Francisco J. Plou; «Enzymatic modification for ascorbic acid and alpha-tocopherol to enhance their stability in food and nutritional applications»; The Open Food Science Journal; 2; 1-9; 2008.
- [79] B. F. Zohra et H.Abdelbasset ; « Etude de l'activité antioxydante de la plantes Rumex Vesicarius L » ; Université Kasdi Merbah Ouargla ; 2012-2013.
- [80] Damien Habrant ; « Synthèse et caractérisation de nouveaux antioxydants, dérivés mono-aromatiques d'acides pulviniques, pour des applications en dermo-cosmétique » ; Université Luis Pasteur ; Strasbourg I ; 2008.
- [81] Carole Barus ; « Etude électrochimique de molécules antioxydantes et de leur association en milieux homogène et biphasique - Application aux produits dermocosmétiques » ; Université de Toulouse ; 2008.
- [82] J .Pincemail, M .Meurisse, R. Limet, J. Defraigne ; « L'évaluation du stress oxydatif d'un individu: une réalité pour le médecin » ; 4; 1999 .
- [83] C. Popovici, I. Saykova, B. Tylkowski ; « Evaluation de l'activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH » ; Revue de Génie Industriel ; Université de technologie chimique et de métallurgie ; 2009.