

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 :

M^{elle} : BOUZERA Safia

M^{elle} : OUHAB Dounia

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

Spécialité : Analyses Chimiques

Thème :

Synthèse, caractérisation et pouvoir antioxydant
de complexes de lanthanides avec des bases de
Schiff tétradentés

Soutenu le : 25 / 06 / 2014

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
MOSTEFAOUI	Toufik	Physique	Président
TOUATI	Djahida	Chimie	Examinatrice
BELAID	Sabrina	Chimie	Encadreur

2013-2014

Remerciements :

Nous tenons en premier lieu à remercier le bon dieu tout puissant de nous avoir donné le courage de surmonter toutes les difficultés lors de nos études.

Nous tenons à remercier en particulière Madame BELAID Sabrina qui a encadré nos travaux. Sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements nous ont permis de mener à bien nos travaux, d'enrichir nos connaissances et de nous former à des techniques de laboratoire.

Nous adressons nos sincères remerciements aux membres de jury :

Monsieur MOSTEFAOUI d'avoir accepté de présider le jury.

Madame TOUATI pour ses éclaircissements dans l'interprétation des spectres de DRX, ainsi que pour avoir accepté d'examiner le travail.

Nos sincères remerciements vont également à tous les enseignants du Département Chimie.

Nous remercions également toutes personnes qui ont apporté du près ou du loin leur soutien moral et matériels.

Dédicace:

Je dédie ce modeste travail :

Aux personnes les plus chères à mon cœur : mes parents. Je leur suis plus qu'extrêmement reconnaissante pour leurs encouragements, l'inspiration que je tire d'eux, leur soutien, leurs conseils plus qu'avisés et tout ce qu'ils m'apportent dans la vie. J'ai tout appris et j'apprends encore d'eux.

A ma grande famille :

Mes chers frères, mes chères sœurs, cousins et cousines, tantes et oncles, mes belles sœurs et ma belle mère, mes nièces et neveux, ainsi que toutes mes amies.

Mon binôme et sa famille.

A mon cher fiancé, pour sa patience, son soutien, qui m'a toujours encouragé et souhaité le meilleur.

Safia

Dédicace

*A l'aide de dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu
arriver à réaliser ce travail que je dédie :*

*Aux êtres les plus chers à mon coeur, ma mère, mon père et ma grand
mère qui ont toujours veillé sur moi, et m'ont toujours soutenu que dieu
les protège;*

À mes sœurs et mes frères;

À toute ma famille;

À mes sœurs de Berchiche « takiat arahemman »;

*À la plus proche personne « chère sœur **Dalila** » ;*

À mon binôme;

À tout ma promotion 2014 en master Analyse;

À tous ceux que j'ai connus pendant mes années universitaire.

Dounia

Introduction générale

The image features the title "Introduction générale" in a bold, black, italicized serif font. The text is slanted to the right. Below the main title, there is a shadow effect consisting of multiple thin, parallel lines in a golden-brown color, creating a sense of depth and movement. The shadow is also slanted and appears to be cast from the bottom of the letters.

Introduction générale:

La chimie de coordination traite des entités chimiques que l'on nomme « les complexes ». La synthèse des complexes de lanthanides constitue un thème de recherche d'actualité qui ne cesse d'attirer de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, que ce soit sur le plan universitaire ou industriel. Cela peut être associé essentiellement à l'importance et à la diversité des applications de ce type de composés constituant une interface entre deux chimies souvent antagonistes, la chimie minérale et la chimie organique à partir desquelles nous avons vu naître une nouvelle chimie qui est la chimie de coordination.

Ainsi, il nous paraît utile de souligner le fait que la stratégie à adopter lors de la mise en œuvre d'une telle recherche devra s'appuyer principalement sur la structure du ligand, la nature du métal à utiliser, ainsi que l'application que nous voulons lui donner ultérieurement.

Au cours des dernières années, des ligands bases de Schiff se sont révélés être une classe importante d'agents de chélation dans la chimie de coordination [1].

Ainsi, un intérêt particulier a été apporté aux complexes obtenus à partir de ligands tétradentés (OONN) contenant de l'oxygène et de l'azote en tant qu'atomes donneurs, qui sont capables de former des liaisons de coordination avec de nombreux ions métalliques par l'intermédiaire d'azométhine ou de groupes phénoliques [1, 2].

Notons que ces composés, complexes bases de Schiff, présentent un large spectre d'applications à commencer par la catalyse, la médecine comme antibiotiques, agents anti-inflammatoires, dans l'industrie comme composés possédant des propriétés anticorrosives et également en biologie où ils sont activement associés aux propriétés antioxydantes [3].

D'autre part, les propriétés des différentes terres rares ont permis le développement d'une gamme diversifiée d'applications, au point d'être indispensables à de nombreux domaines des économies modernes: automobile, génération d'énergie (panneaux photovoltaïques), santé (imagerie basée sur la résonance magnétique).

Dans le présent travail, nous nous proposons de développer la synthèse des ligands base de Schiff tétradentés et leurs complexes de lanthanides, ainsi que l'étude de leur activité antioxydante.

Ce travail est présenté en trois chapitres : Le premier est une recherche bibliographique sur les ligands base de Schiff et leurs complexes métalliques.

Le deuxième chapitre expose les principales méthodes de caractérisation notamment spectroscopiques (IR, UV-VIS) et la diffraction des rayons X, ainsi que la synthèse et la caractérisation des ligands et complexes bases de Schiff.

Le troisième chapitre est consacré à la partie biologique décrivant l'activité antioxydant des composés synthétisés.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I-1- Introduction :

Les bases de Schiff sont considérées comme une classe très importante de composés organiques car elles ont une grande capacité à complexer les métaux de transition et les lanthanides, elles forment ainsi des complexes qui ont des propriétés diverses, notamment en biologie et en pharmacologie.

Dans les dernières décennies les complexes de lanthanides ont attiré beaucoup d'attention, vu leur nombreuses applications en catalyse, et aussi dans le domaine biologique [4].

I-2- Complexes :

I-2-1- Définition :

Un complexe de coordination est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou cation central entouré d'un nombre défini d'ions ou de molécules appelées ligands [5].

I-2-2- Classifications des complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont organisées autour d'un seul ion central sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par le terme bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire) [6].

I-3- Ligands :

Un ligand est un atome, ion ou molécule pouvant fonctionner comme donneur d'électrons dans une liaison de coordination. Un coordinat est, en fait, une base de Lewis, alors que l'ion métallique, acceptant la paire d'électrons, fonctionne comme un acide de Lewis (possède plusieurs lacunes électroniques). D'autre part le nombre de coordination (ou coordinence) est le nombre de liaisons formées par l'ion métallique [5, 7].

Il existe plusieurs types de ligands ou coordinat :

Coordinat unidenté qui est un coordinat fixé en un seul point à l'ion métallique (l'eau, l'ammoniac).

Coordinat multidenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs dents en formant une structure cycliques. De tels composés cycliques sont appelés chélates et les réactifs multidentés des agents chélatants [7].

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

I-4- Bases de Schiff :

I-4-1- Définition :

Une base de Schiff possède un groupement fonctionnel contenant une double liaison entre un carbone et un azote, l'azote pouvant être lié à un hydrogène ou à un groupement alkyle ou aryle.

Les bases de Schiff constituent une famille de ligands très intéressante, elles sont nommées ainsi par Hugo Schiff, chimiste allemand (1834 – 1915) [8].

Les bases de Schiff qui contiennent le groupe aryle comme substituant sont considérées les plus stables compte tenu d'une plus large délocalisation électronique sur la surface de la molécule. Quant aux bases de Schiff de la série aliphatique, elles sont relativement moins stables que les aromatiques [9].

I-4-2- Synthèse d'une base de Schiff :

Une base de Schiff est le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde, selon la séquence réactionnelle ci-dessous :

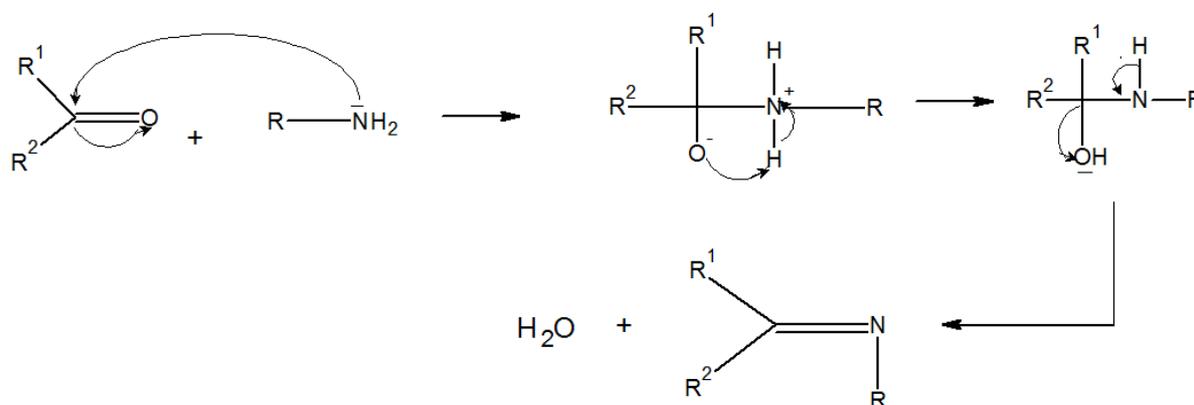


Figure I-1 : Réaction de formation d'une base de Schiff (mécanisme) [10].

On note que dans cette réaction, l'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imine qui est la base de Schiff [10].

I-4-3- Classification des bases de Schiff :

On peut classer les bases de Schiff, selon leur nombres d'atomes donneurs comme suit:

- **Base de Schiff monodentate [10]:**

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison.

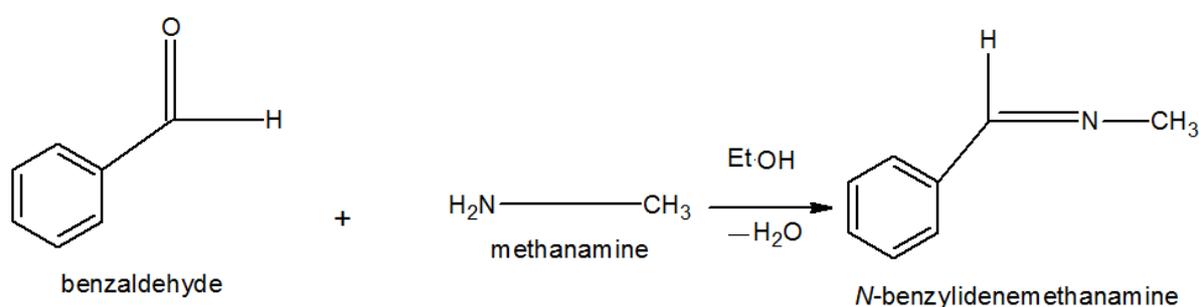


Figure I-2: Base de Schiff monodentate.

- **Base de Schiff bidentate [11]:**

Les figures I-3 et I-4 montrent différentes bases de Schiff bidentates :

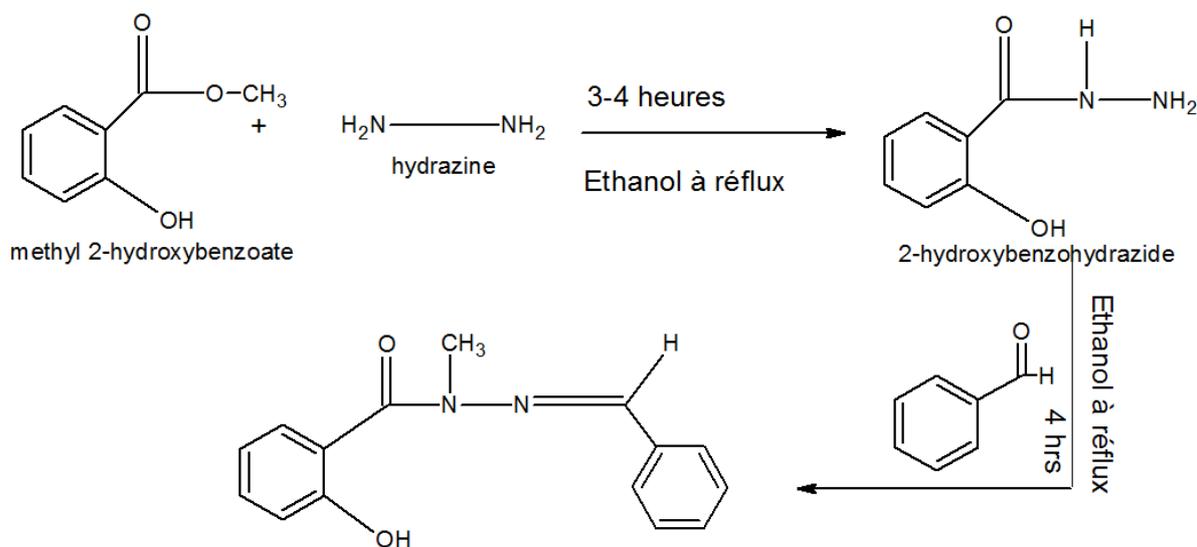


Figure II-3: Base de Schiff bidentate

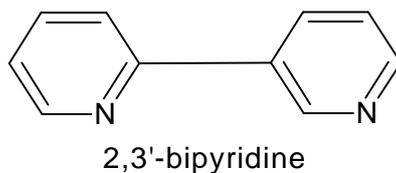


Figure I-4 : Base de Schiff bidentate type (N, N) [12].

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être (N, N) ou bien (N, O).

- **Base de Schiff tridentate :**

Les ligands bases de Schiff tridentate sont des ligands qui peuvent former trois liaisons avec le métal.

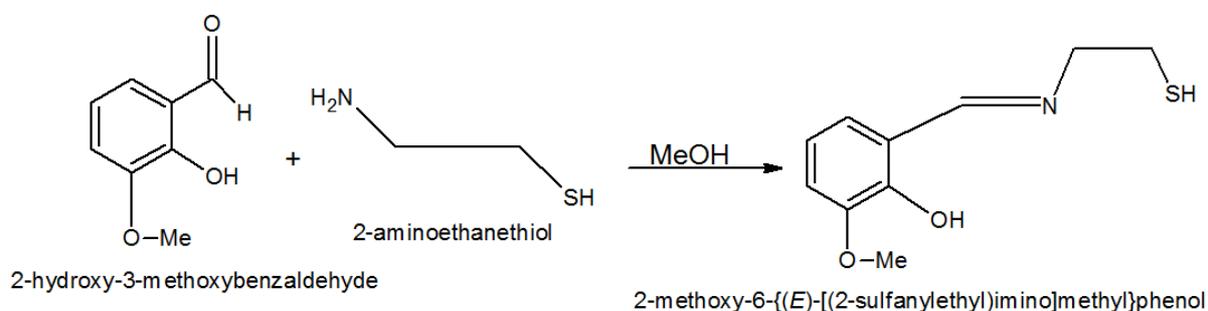


Figure I-5: Base de Schiff tridentate [2].

- **Base de Schiff tétradentate [10] :**

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

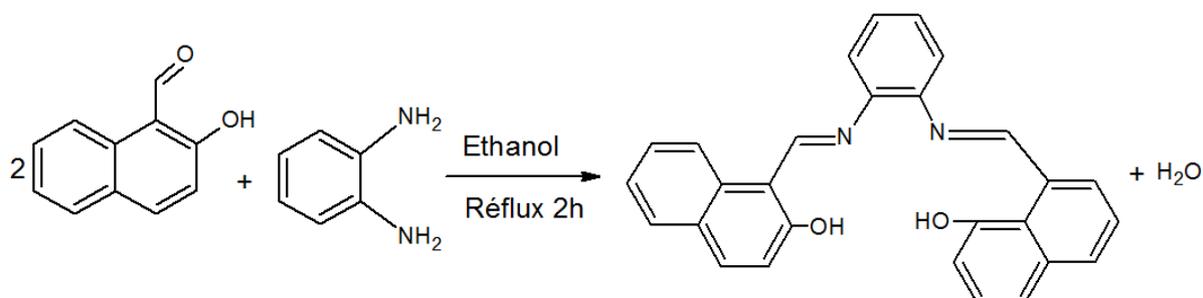


Figure I-6: Base de Schiff tétradentate type NNOO donneurs [4].

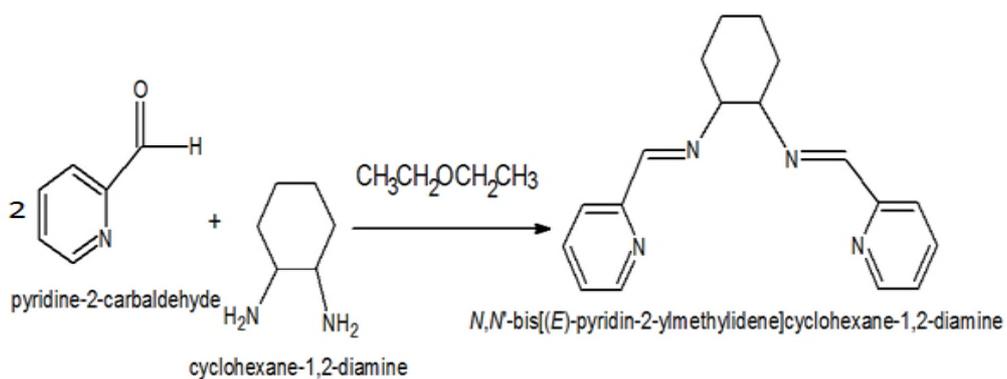


Figure I-7 : Base de Schiff tétradentate type N_4 [13].

- **Base de Schiff pentadenté [6] :**

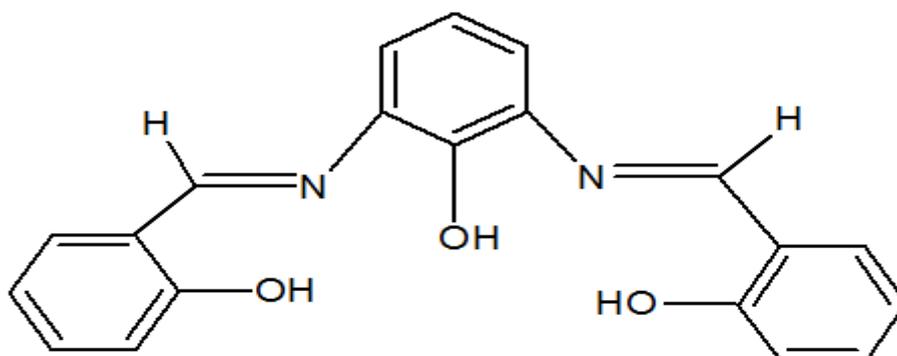


Figure I-8 : Base de Schiff pentadenté (N_2O_3 donneurs).

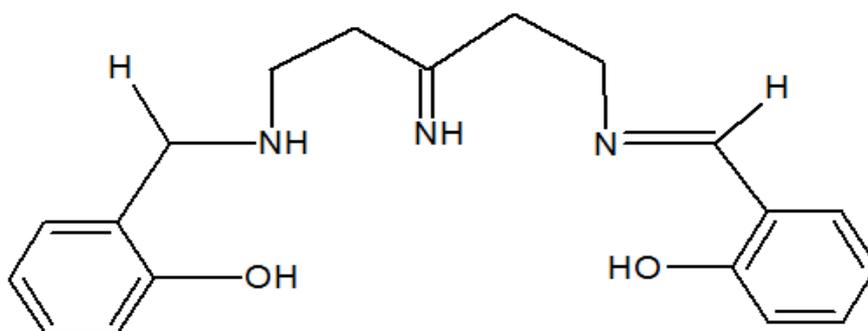


Figure I-9 : Base de Schiff pentadenté (N_3O_2 donneurs).

- Base de Schiff hexadenté :

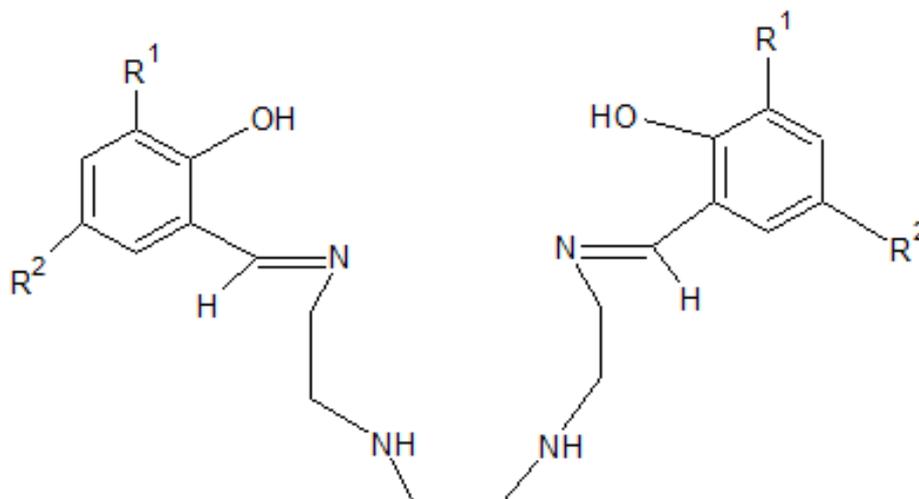


Figure I-10 : Base de Schiff hexadenté [6].

I-5- Synthèse des complexes bases de Schiff :

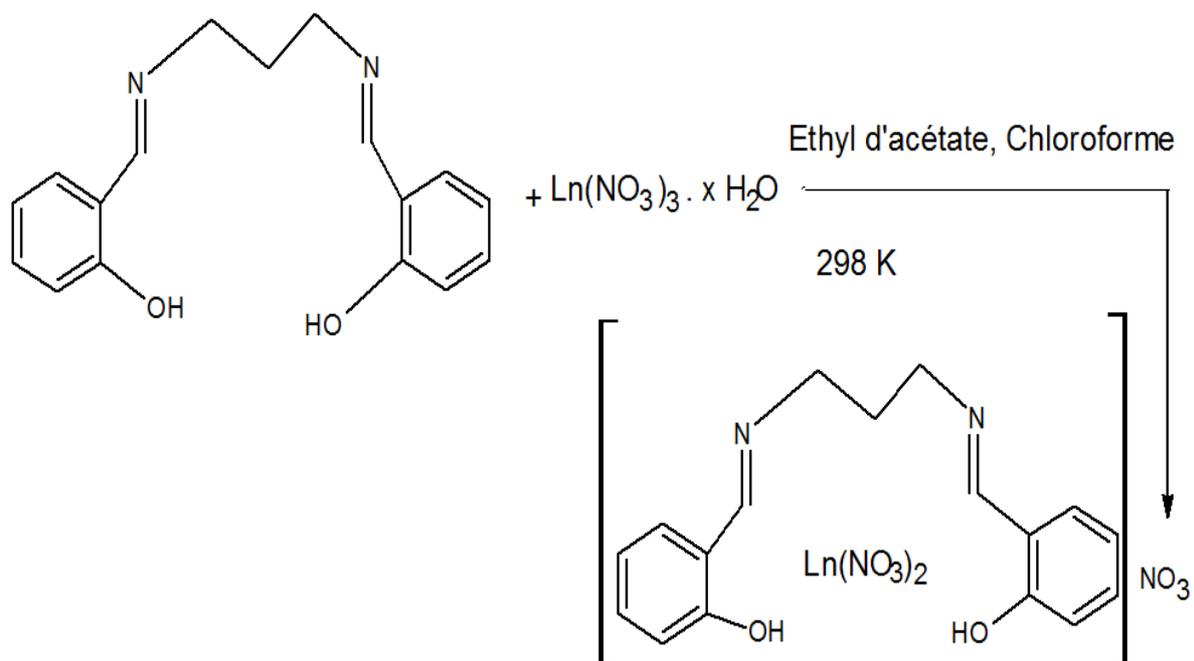
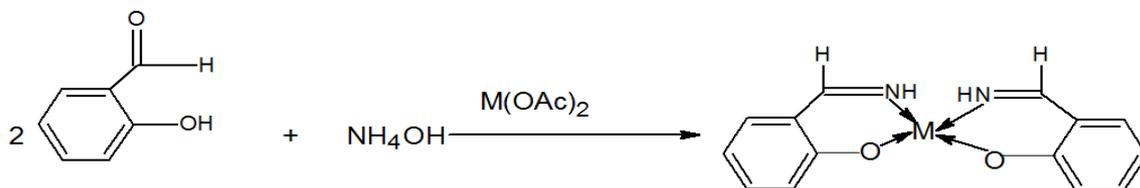


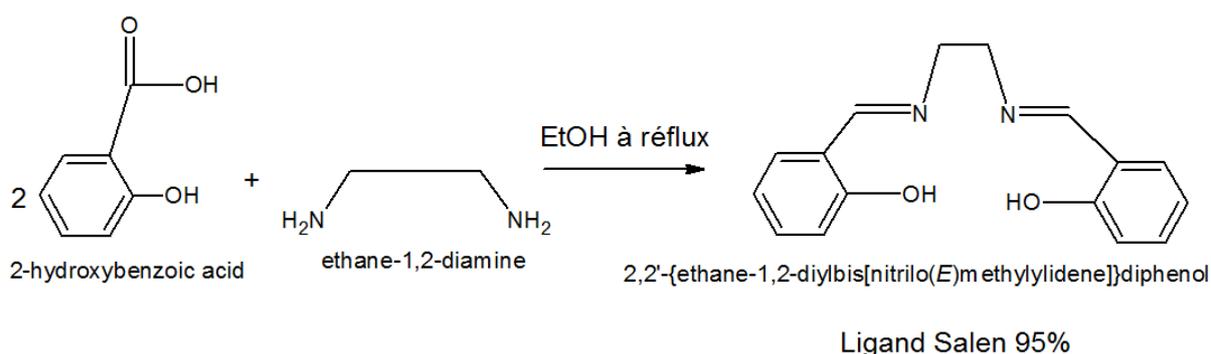
Figure I-11 : Synthèse de complexe base de Schiff avec les ions lanthanides [14].

Les premiers complexes de cette famille furent obtenus pour Pfeiffer et coll. en 1931[21].



$M(OAc)_2$: acétate de métal

Diehl a réalisé des réactions pour l'obtention du ligand Salen avec un très bon rendement (95%) comme il est montré dans l'équation suivante [21] :



I-6- Applications des complexes bases de Schiff:

Une attention particulière a été consacrée aux complexes base de Schiff dans les deux dernières décennies en raison de la grande variété d'applications (Biologie, médecine, catalys...).

Vu l'intérêt des complexes bases de Schiff, dont la présence d'azote ou d'oxygène comme atomes donneurs dans le squelette de ces ligands. Ils coordinent facilement avec une large gamme de métaux, dont certains présentent des propriétés physiques et chimiques intéressantes.

De nombreux complexes de base de Schiff montrent une excellente activité catalytique dans diverses réactions à haute température et en présence d'humidité, surtout dans les dernières

années, il ya eu de nombreux rapports sur leurs applications dans la catalyse homogène et hétérogène.

L'intérêt des bases de Schiff comme réactifs analytiques est en augmentation car ils permettent la détermination simple et peu coûteuse de différentes substances organique et inorganique[2].

Récemment, il a été montré que certains complexes de lanthanides présentant une activité catalytique pour la réaction de polymérisation [1], l'utilisation de ces catalyseurs pour l'oxydation sélectives des oléfines est très importante dans les procédés industriels pour la préparation de l'oxyde de propylène [1,21].

I-7- Terres rares :

- **Découverte et nomenclature :**

Les terres rares ont été découvertes en 1787 par le chimiste Carl Alex Arrhenius (1757–1824) dans un échantillon de roche extrait dans une carrière à proximité du village d'Ytterby en Suède.

Arrhenius nomma les nouveaux éléments chimiques avec des dérivatifs du nom du village. Les terres rares empruntent en général leur nom de mots grecs ou portent le nom des villes où elles ont été découvertes.

Les terres rares sont des métaux traces regroupant la série des lanthanides (numéros atomiques 57 à 71), auxquels se rajoutent l'yttrium (Y, numéro atomique 39) et chez certains auteurs le scandium [22], ainsi que la série des actinides.

Tableau n° 1 : Abréviation, nom et découverte des TR [22].

Terre rare	nom complet	découvreur
La	Lanthane	Mosander
Ce	cérium	Berzelius et Hisinger
Pr	praséodyme	Von Welsbach
Nd	néodyme	Von Welsbach
Pm	prometeum	Marinsky
Sm	samarium	Lecoq de
Eu	europium	Demarcay
Gd	gadolinium	Marignac
Tb	terbium	Lecoq de
Dy	dysporsium	Boisbaudran
Ho	holmium	Cleve
Er	erbium	Er Mosander
Tm	tamarium	Cleve
Yb	ytterbium	Marignac
Lu	lutecium	Urbain
Y	yttrium	Gadolin

I-7-1- Les lanthanides :**Définition :**

La famille des lanthanides comprend quinze éléments métalliques allant du lanthane (57) au lutécium (71) : ce sont donc des éléments relativement lourds [23]. Ils sont caractérisés par le remplissage des niveaux d'énergies (4f), qui précèdent les avants derniers niveaux externes [24].

Lorsque celle-ci est complétée par le scandium ($Z=21$) et l'yttrium ($Z=39$), on appelle cette série les terres rares [25].

Ils sont appelés ainsi par les anciens chimistes, mais ne sont pas exceptionnellement rare comme l'indiquerait leurs noms [23,26].

Certes, ils comptent parmi les éléments les moins abondants, mais au même titre que les éléments de la cinquième période de la classification de Mendéléev [23].

¹ H			
³ Li	⁴ Be		
¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr
⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁷² Hf

⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

Figure I-12: position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique [27].

- **Configuration électronique :**

Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides font partie de la sixième période et suivent le lanthane.

Ils ont tous la même configuration électronique externe et, de ce fait, des propriétés chimiques très voisines.

Les lanthanides ne diffèrent que par la structure d'une couche, lorsqu'on passe d'un élément au suivant, le nombre des électrons qui entourent le noyau augmente d'une unité [26, 23].

Ils possèdent la structure électronique suivante : (Xe) 6s²4fⁿ5d¹ ou (Xe) 6s²4fⁿ⁺¹5d⁰.

La couche 4f est une couche électronique interne.

Les éléments 4f perdent facilement trois électrons pour donner les ions Ln³⁺ qui possèdent une configuration à couche externe complète.

Les lanthanides sont devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de leurs propriétés et les applications spécifiques que l'on a pu en tirer dans les techniques de pointe (Électronique, magnétisme, catalyse) ; de là, l'utilisation des ions lanthanides dans la chimie moléculaire représente un vaste domaine de recherche [28].

Tableau n°2 : Propriétés chimiques et physiques des terres rares [22].

Propriétés chimiques Symbole	numéro atomique	rayon ionique	Masse Atomique	configuration électronique	Etats d'oxydation
La	57	1,16	138,9	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	3
Ce	58	1,143	140,116	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3 ou 4
Pr	59	1,126	140,9	[Xe] 4f ² 5d ¹ 6s ²	3
Nd	60	1,109	144,242	[Xe] 4f ³ 5d ¹ 6s ²	3
Pm	61	1,079	145	[Xe] 4f ⁴ 5d ¹ 6s ²	3
Sm	62	1,066	150,36	[Xe] 4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	3
Eu	63	1,053	151,964	[Xe] 4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	3
Gd	64	1,04	157,25	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	3
Tb	65	1,027	157,9	[Xe] 4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	3
Dy	66	1,019	160,5	[Xe] 4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	3
Ho	67	1,015	164,93	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²	3
Er	68	1,004	167,259	[Xe] 4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	3
Tm	69	0,994	168,93	[Xe] 4f ¹² 5d ¹ 6s ²	3
Yb	70	0,985	173,04	[Xe] 4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	3
Lu	71	0,977	174,96	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3

- **Le lanthane :**

Lanthane, (du grec, lanthanein), élément métallique de symbole La et de numéro atomique 57. Le lanthane appartient à la famille des éléments des terres rares ou lanthanides, groupe auquel l'élément donne son nom.

L'élément fut découvert par le chimiste suédois Carl Gustav Mosander en 1839; le lanthane est un métal pur, de couleur gris-argent, malléable, ductile, très mou et qui s'oxyde à l'air et dans l'eau.

Le lanthane fond vers 918 °C, bout vers 3469 °C, il a une densité de 6,15 et sa masse atomique est 138,906 g/mole.

Le lanthane brûle dans l'air vers 450 °C et forme l'oxyde de lanthane La₂O₃. Il forme des sels trivalents incolores, dont l'une des bases trivalentes les plus fortes, largement utilisée

par les spécialistes en chimie analytique. On trouve le lanthane avec les autres métaux des terres rares dans des minéraux tels que l'apatite et la monazite, et dans certaines variétés de calcite et de fluorine. Le métal est relativement répandu dans la nature : c'est le 28^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Le lanthane impur est utilisé dans les alliages, dont il est un constituant majeur. Les pierres des briquets sont fabriquées avec cet alliage. Aussi, l'oxyde de lanthane est employé dans certains types de verre optique [29].

Il est naturellement présent dans l'eau et peut être détecté à des concentrations résiduelles de 0,05 à 0,9 ng/ml chez des individus sains. Par conséquent, le lanthane est largement utilisée dans le domaine de la santé tel que :

La capacité du carbonate de lanthane à réduire de façon importante les taux sériques de phosphore a été démontrée dans un modèle d'insuffisance rénale chronique.

Le lanthane freine aussi l'absorption intestinale du calcium. Comme il est fortement lié aux protéines plasmatiques.

Certaines études ont cependant observé des quantités significatives de lanthane dans le cerveau [30].

La présence de lanthane dans le foie est en relation avec son élimination biliaire. Sa localisation dans les lysosomes et les canalicules biliaires est en faveur d'un transport transcellulaire, par la voie endosome-lysosome-canal biliaire.

De ce fait, Le Lanthane est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions [30].

Le lanthane aurait pour effet de limiter certaines maladies des plantes car il possède des activités anti fongiques ou anti bactériennes [22].

- **Le Cérium :**

Le Cérium est l'élément le plus abondant de la famille (environ le tiers), et le plus répandu dans l'écorce terrestre.

Cet élément qui vient juste après le lanthane ($Z=58$), fut découvert en 1814. Il fond vers 795° C, bout vers 3468 °C, avec une masse atomique de 140,12 g/mol [29].

Pour le cérium $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^1$, l'électron f apparaît dans la configuration de base de l'atome neutre.

Le cérium peut former des ions trivalents par la perte des deux électrons 6s et de l'électron 5d. Comme il possède la structure $6s^2 4f^2 5d^0$, il peut exister au degré (+4) [31].

Absorbant fortement le rayonnement UV, l'oxyde de cérium, à des teneurs de 2 à 4 %, est également utilisé dans les verres de lunettes [32].

Les applications industrielles des terres rares dans le domaine de la céramique et du verre sont très variées :

- Émaux et céramiques : CeO_2 est utilisé comme opacifiant des émaux.

L'oxyde de cérium joue également un rôle important dans le domaine des catalyseurs pour la combustion automobile où l'on cherche à diminuer le niveau d'émission des polluants.

L'oxyde de cérium assure aux températures élevées ($>800\text{ }^\circ\text{C}$) subies par le pot catalytique une bonne stabilité de la surface de l'alumine et une bonne dispersion des particules métalliques [33].

Pigment rouge (Ce_2S_3 , sulfure de cérium): pour colorer les matières plastiques, en remplacement des pigments traditionnels, toxiques, à base de sulfure de cadmium [32].

Chapitre II :

PARTIE EXPERIMENTALE

II-1- Techniques d'analyses :

II-1-1- méthodes spectroscopiques:

Spectrométrie infra rouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge est certainement l'une des techniques d'analyse les plus importantes disponibles pour les scientifiques d'aujourd'hui. L'un des grands avantages de cette technique est que pratiquement n'importe quel échantillon et à n'importe quel état peut être étudié (liquides, les solutions, de pâtes, de poudres ...) [34].

C'est une méthode simple et qui permet de connaître les différents groupements fonctionnels présents dans une molécule. Cette méthode spectroscopique est non invasive. En infrarouge, la région d'étude est comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} [35].

Dans le cas des complexes de coordination, outre l'étude du coordinaat fixé et des modifications qu'il subit sous l'influence du métal, la spectroscopie infrarouge peut, par l'étude des liaisons métal-coordinaat apporté de nombreux éléments pour la détermination des structures [5].

Les spectres IR des produits synthétisés on été réalisés sur un appareil SHIMADZU série 2000 (FTIR). Les échantillons solides ont été préparés sous forme de pastille KBr et en appliquant une pression de 05 tonnes.

- **Spectrométrie UV-visible :**

La spectroscopie UV/Vis est une méthode tout à fait intéressante pour l'analyse qualitative et la détermination des structures.

C'est une technique utilisés même dans l'analyse des traces chimiques, laquelle prend une nouvelle ampleur. Comme exemple de photométrie, on peut citer la détermination de l'alcool dans le sang.

En spectroscopie d'absorption une proportionnalité entre l'absorbance et la concentration des espèces absorbantes est exprimée par la loi de Beer-Lambert [36].

Les spectres dans cette région sont dus aux transitions électroniques; ils correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption [36]. Les spectres UV on été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre mono faisceau UV-1800 SHIMADZU. Le DMSO a été utilisé comme solvant.

II-1-2- la diffraction des rayons X :

Les rayons X sont surtout connus du grand public pour l'imagerie médicale : radiographies et tomographie (scanner). Cependant, outre le fait qu'ils traversent facilement la matière, les rayons X ont d'autres propriétés intéressantes, ils interagissent de manière particulière avec la matière. Ceci permet de faire de l'analyse chimique.

La diffraction des rayons X (on utilise souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, à chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme), qui permet donc une caractérisation et une identification de toutes les phases [37].

Cette méthode non destructrice, permet d'identifier les composés cristallins par comparaison avec des spectres de composés référencés dans une base de données [38].

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards).

Les produits synthétisés ont été soumis à une analyse radiocristallographique, et les diffractomètres sur poudre sont enregistrés par un diffractomètre Expert pro panalytical system.

II-2- Partie pratique :

II-2-1- Solvants, réactifs et produits :

Le tableau suivant regroupe les différents réactifs et solvants utilisés :

Tableau n°3: Les différents solvants et réactifs utilisés.

réactifs et Produits	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Densité	Pureté(%)
Sulfate de cérium	Ce ₂ S ₃ O ₁₂ .8H ₂ O (R)	712,25	–	–
Chlorure de lanthane	LaCl ₃ (R)	245,25	–	99,99
Salicyaldéhyde	C ₇ H ₆ O ₂ (R)	122,12	1,17	>98
Ortho-Phénylène diamine	C ₆ H ₈ N ₂ (R)	108,14	1,14	99
Ethylène diamine	C ₂ H ₈ N ₂ (R)	60,10	0,90	>98
Méthanol	CH ₃ OH (S)	32	0,79	99,60
Ethanol	C ₂ H ₅ OH (S)	46	0,79	96
Chloroforme	CHCl ₃ (S)	119	1,48	99–99,4
Acétate d’Ethyle	C ₄ H ₈ O ₂ (S)	88	0,898 – 0,900	99,50
Diméthylsulfoxyde	C ₂ H ₆ OS (S)	78,133	1,1	> 90
DPPH	C ₁₈ H ₁₂ N ₅ O ₆ (R)	394,32	1,4	> 90

(R) : Réactif, (S) : Solvant.

II-2-2- Synthèses des ligands:

- Synthèse de N,N-Bis (salicylidéne) ortho phénylène diamine (Salophen) : H₂L¹

Le ligand salophen noté H₂L¹ a été synthétisé par condensation du salicyaldéhyde et de l’o-phénylène diamine dans un rapport 2/1:

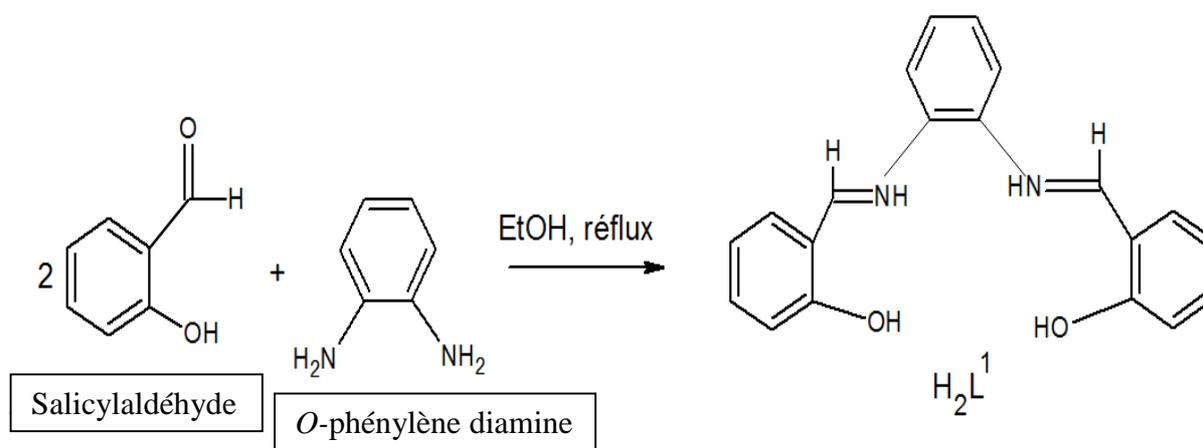


Figure II-1 : Synthèse du N, N-Bis (salicylidéne) ortho phénylène diamine (H₂L¹).

Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 0,943 g ($8,73 \cdot 10^{-3}$ moles) d'ortho phénylène diamine dilué dans 25 ml d'éthanol sous agitation pendant 15 minutes.

D'autre part, on dissout 2 ml ($20 \cdot 10^{-3}$ moles) de salicyaldéhyde dans 10 ml d'éthanol, et sous agitation, on l'ajoute goutte à goutte à la solution d'ortho phénylène diamine. Le mélange est maintenu sous reflux couplé d'agitation pendant 2 heures, un précipité orange est apparu.

Ce dernier est récupéré par filtration ensuite lavé par l'éthanol froid plusieurs fois, puis séché sous vide.

Par la suite, on a recristallisé le produit séché comme suit :

On a introduit cette poudre obtenue dans un bécher, on a versé dessus d'éthanol chaud puis on a laissé cette préparation à température ambiante pour bien refroidir et la filtrer finalement.

Le rendement obtenu est de 75,40 %.

- **Synthèse du N,N-Bis (salicylidène) éthylène diamine (Salen): H_2L^2**

Le ligand salen a été synthétisé par condensation du salicyaldéhyde et de l'éthylène diamine dans un rapport 2/1 selon le schéma suivant :

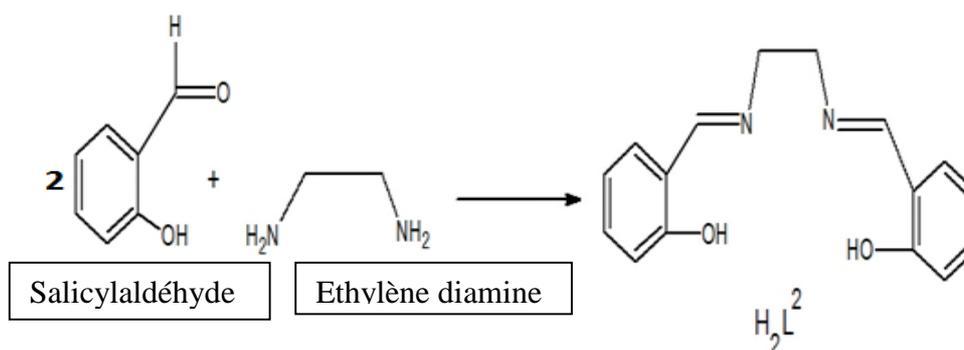


Figure II-2 : Synthèse du N,N-Bis (salicylidène) éthylène diamine(H_2L^2).

Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 ml, on a introduit 2,5 ml ($20 \cdot 10^{-3}$ moles) de salicyaldéhyde dilué dans 30 ml d'éthanol, auxquels on a ajouté 0,7 ml ($10 \cdot 10^{-3}$ moles) d'éthylène diamine dilué dans 40 ml d'éthanol. Une coloration jaune est immédiatement apparue. Le mélange est maintenu sous reflux couplé d'agitation pendant 2 heures, un précipité jaune est apparu, ce

dernier est récupéré par filtration ensuite lavé plusieurs fois à l'éthanol et enfin séché sous vide. Le rendement obtenu est de 97,67 %.

II-2-3- Synthèse des complexes :

- **Synthèse de complexe H_2L^1/Ce :**

Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, on a introduit 0,712 g (1mmole) de $(Ce_2S_3O_{12} \cdot 8H_2O)$ dilué dans 10 ml d'eau distillée.

D'autre part on a fait dissoudre 0,316 g (1mmole) du ligand H_2L^1 dans 40 ml de méthanol sous agitation, puis on l'a rajouté à la solution de cérium. Le mélange est porté à reflux pendant 4 heures, un précipité marron jaunâtre apparu, qui est récupéré par filtration ensuite lavé à différents temps avec l'eau distillée et le méthanol pour le sécher sous vide.

- **Synthèse du complexe H_2L^2/Ce :**

Mode opératoire :

Dans un bécher, on a dissout 0,3563g (0,5 mmole) de $(Ce_2S_3O_{12} \cdot 8H_2O)$ dans 5 ml d'acétate d'éthyle.

D'autre part, On a dissout 0,135g (0,5 mmole) de ligand H_2L^2 dans 5 ml de chloroforme qu'on a rajouté goutte à goutte à la solution de métal. Le mélange est laissé à température ambiante pendant une semaine, un précipité marron est apparu ce dernier est récupéré par filtration ensuite lavé par le chloroforme puis avec l'acétate d'éthyle et séché sous vide.

- **Synthèse du complexe H_2L^1/La :**

Mode opératoire :

On a dissout 0,316 g (1mmole) de ligand H_2L^1 dans 10 ml de chloroforme. D'autre part on a fait dissoudre 0,245 g (1mmole) de $LaCl_3$ dans 10 ml d'acétate d'éthyle sous agitation. Puis on ajoute la solution de ligand à la solution de lanthane goutte à goutte, une coloration marron jaunâtre est apparue.

On a laissé le mélange à température ambiante pendant une semaine où on a remarqué formation des cristaux marron avec un peu de précipité blanc. Ces derniers sont récupérés par filtration ensuite lavé par l'eau distillé et séché sous vide.

- **Synthèse complexe H_2L^2/La :**

Mode opératoire :

Dans un bécher, On dissout 0,134 g (0,5 mmole) de ligand H_2L^2 dans 15 ml de méthanol, sous agitation.

D'une part on a fait dissoudre 0,1225 g (0,5 mmole) de $LaCl_3$ dans 5 ml de méthanol, qu'on rajoute peu à peu à la solution de ligand, une coloration jaune est immédiatement apparue, ensuite le mélange est maintenu sous reflux couplé d'agitation pendant 3 heures où on a observé un liquide jaune plus intense.

Ce mélange est conservé à l'étuve à 40 C°, après quelques jours, on a observé un précipité d'une couleur jaune qui a été filtré sous vide et lavé plusieurs fois à l'éthanol.

II-3- Caractérisation des produits synthétisés :**II-3-1- Caractérisation des ligands :**

- **La spectrométrie infra rouge :**

Les ligands obtenus ont été caractérisés par spectrométrie IR. Les spectres obtenus sont comparés à ceux de la littérature [39-41].

Les spectres IR des ligands H_2L^1 et H_2L^2 enregistrés sur pastille KBr sont représentés sur les figures II-3 et II-4.

L'examen de ces spectres a montré :

Dans la région $3570-3368\text{ cm}^{-1}$, apparition d'une bande large d'intensité moyenne caractéristique de la vibration d'élongation du groupe hydroxyle.

De faibles bandes apparaissent entre $3060-3000\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à l'élongation des liaisons C-H aromatiques [42].

Les bandes de vibration d'élongation des liaisons C-H aliphatique sont observées dans la région $2935-2872\text{ cm}^{-1}$ [42].

Un pic intense apparaît à 1637 cm^{-1} et à 1613 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. [43].

Des bandes sont observées à 1577, 1561, et 1460 cm^{-1} , elles caractérisent l'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique [42].

Les bandes de vibration de déformation dans le plan de la liaison O-H apparaissent à 1419 et 1403 cm^{-1} dans le cas des ligands H_2L^2 et H_2L^1 respectivement, celles en dehors du plan sont observées vers 640 cm^{-1} [42].

Une forte absorption due à l'élongation de la liaison C-N apparaît dans les régions 1362-1278 cm^{-1} et 1372-1281 cm^{-1} correspondant aux ligands H_2L^1 et H_2L^2 respectivement [42].

La vibration d'élongation de la liaison C-O apparaît dans les spectres entre 1235-1150 cm^{-1} et 1248-1149 cm^{-1} dans les ligands H_2L^1 et H_2L^2 respectivement.

Les bandes de déformations des liaisons C-H hors du plan apparaissent entre 740 et 858 cm^{-1} .

Un pic est observé à 741 cm^{-1} , il est dû à la déformation hors du plan des liaisons C=C des cycles aromatiques [42].

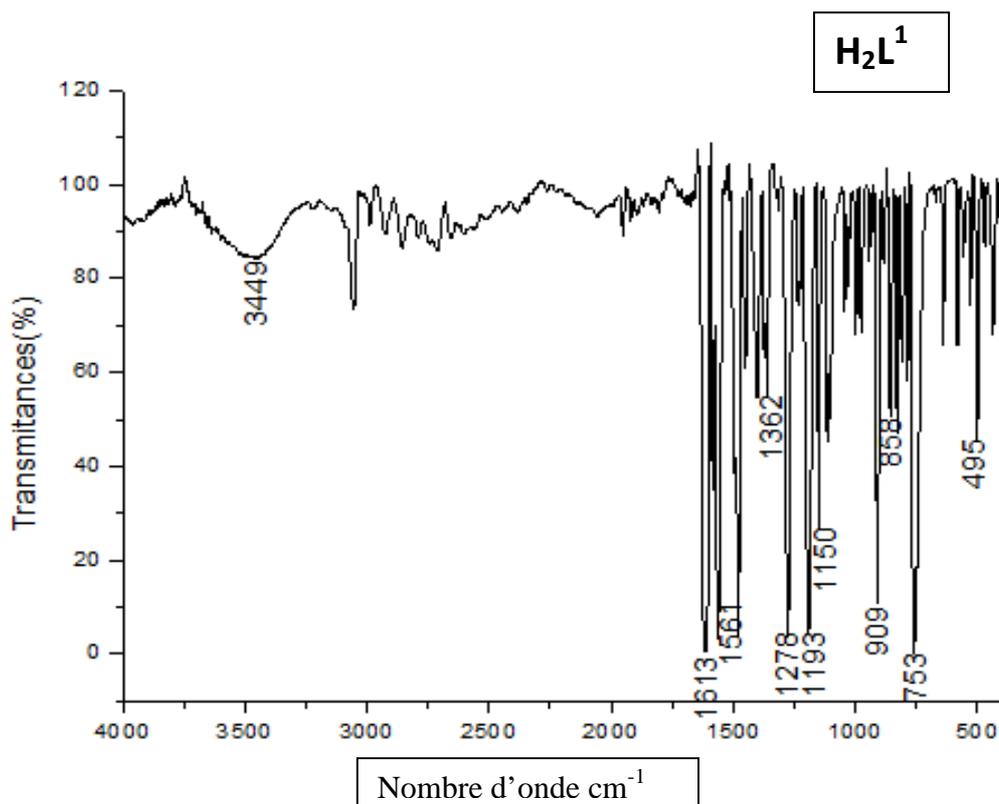


Figure II-3 : Spectre IR du ligand H_2L^1 .

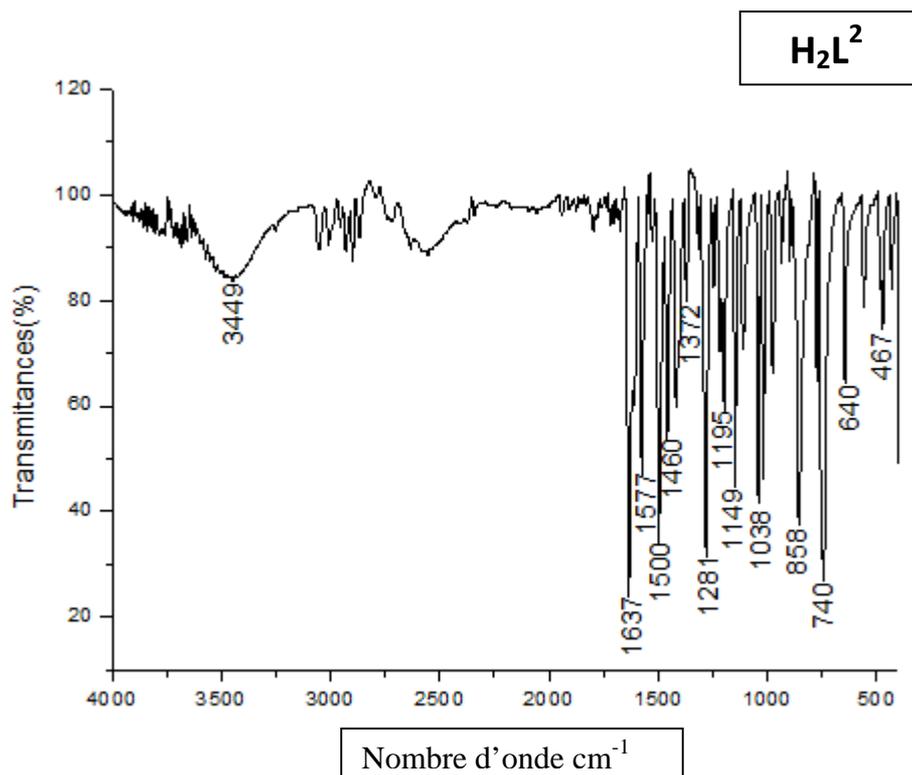


Figure II-4 : spectre IR du ligand H₂L².

- **La diffraction rayon X :**
- **Diagrammes des ligands :**

Les diagrammes des ligands H₂L¹, H₂L² sont représentés dans les figures suivantes:

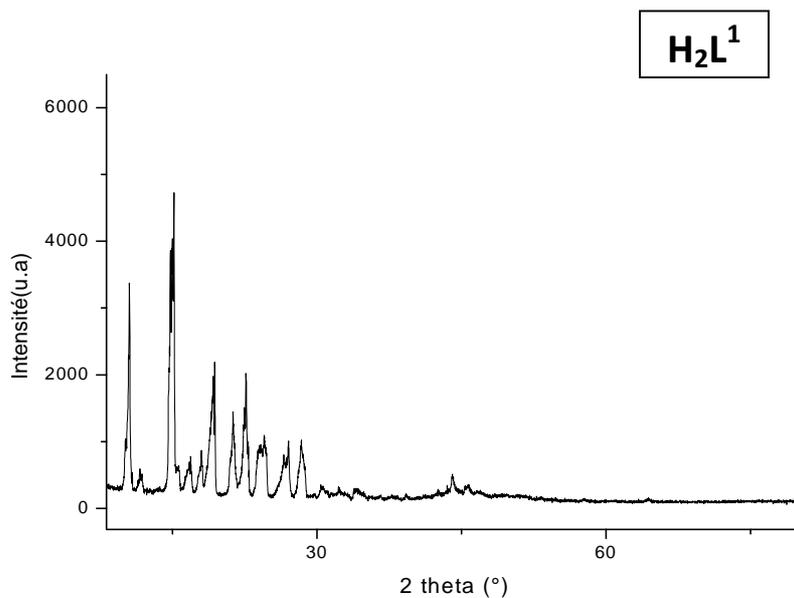


Figure II-5 : Diffractogramme du ligand H₂L¹.

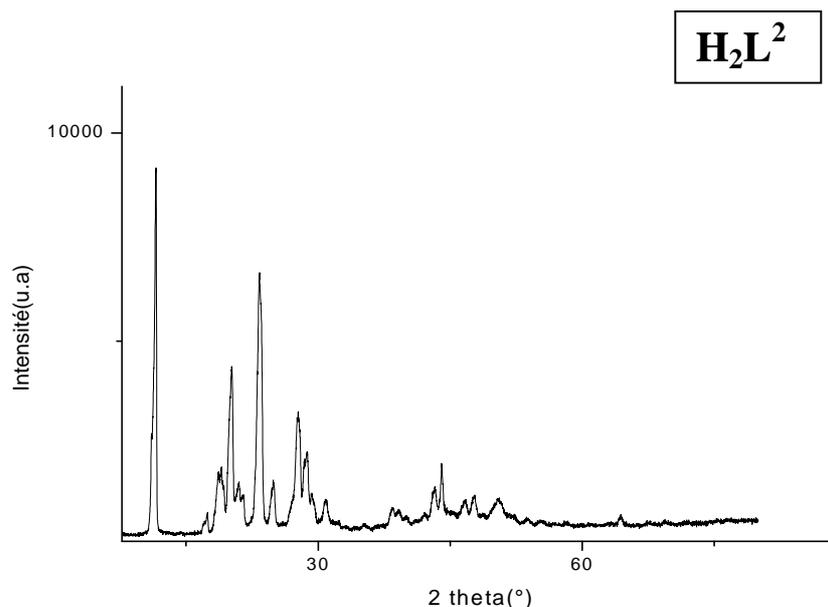


Figure II-6 : Diffractogramme du ligand H_2L^2 .

Ces diagrammes montrent généralement des pics fins et intenses qui peuvent être assimilés à une structure semi cristalline de ligands, ce qui est confirmé par la littérature [39].

Pour le ligand H_2L^1 , qui cristallise dans un système monoclinique avec un groupe spatial de $P2_1/C$, ainsi les distances interatomiques et les angles de liaisons qui sont résumés dans le tableau ci-dessous:

Tableau n°4 : Les données cristallographiques de H_2L^1 [39].

La formule chimique	$C_{20}H_{16}N_2O_2$
La masse moléculaire	316, 35 g/mol
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 semi cristalline comme on a cité précédemment où le ligand se coordonne dans une géométrie planaire. Ce résultat confirme la littérature en ce qui concerne le diagramme de poudre [44-45].

II-3-2- Caractérisation des complexes :

- **Spectrométrie IR :**

Les spectres IR des complexes Ln(III) enregistrés sur pastille KBr sont représentés dans les figures suivantes (II-7, II-8, II-9, II-10):

L'interprétation des spectres IR des complexes s'est effectuée par comparaison de chaque complexe au ligand correspondant, ce qui nous a permis d'identifier les atomes liés au métal. Nous avons constaté principalement :

La bande d'élongation de la liaison C=N est déplacée vers les grands nombres d'onde, ce qui montre que l'azote est lié au métal. Ceci est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes dans la région $480-415\text{-cm}^{-1}$ qui sont attribuées aux vibrations d'élongations des liaisons M-N formées [46].

Les bandes de vibrations d'élongations des liaisons C-O se sont également déplacées vers les faibles nombres d'ondes, ce qui montre que les ligands se sont liés par les atomes d'oxygènes phénoliques. Les bandes de vibrations des liaisons métal-O apparaissent dans les spectres des complexes dans la région $590-500\text{ cm}^{-1}$ [46].

Une bande large est observée vers 3400 cm^{-1} , elle est typique de la vibration de la liaison O-H, elle peut être due soit aux liaisons O-H phénoliques, soit à la présence de molécules d'eau (coordination ou hydratation). Nous n'avons malheureusement pas pu effectuer une analyse thermogravimétrique pour lever cette indétermination.

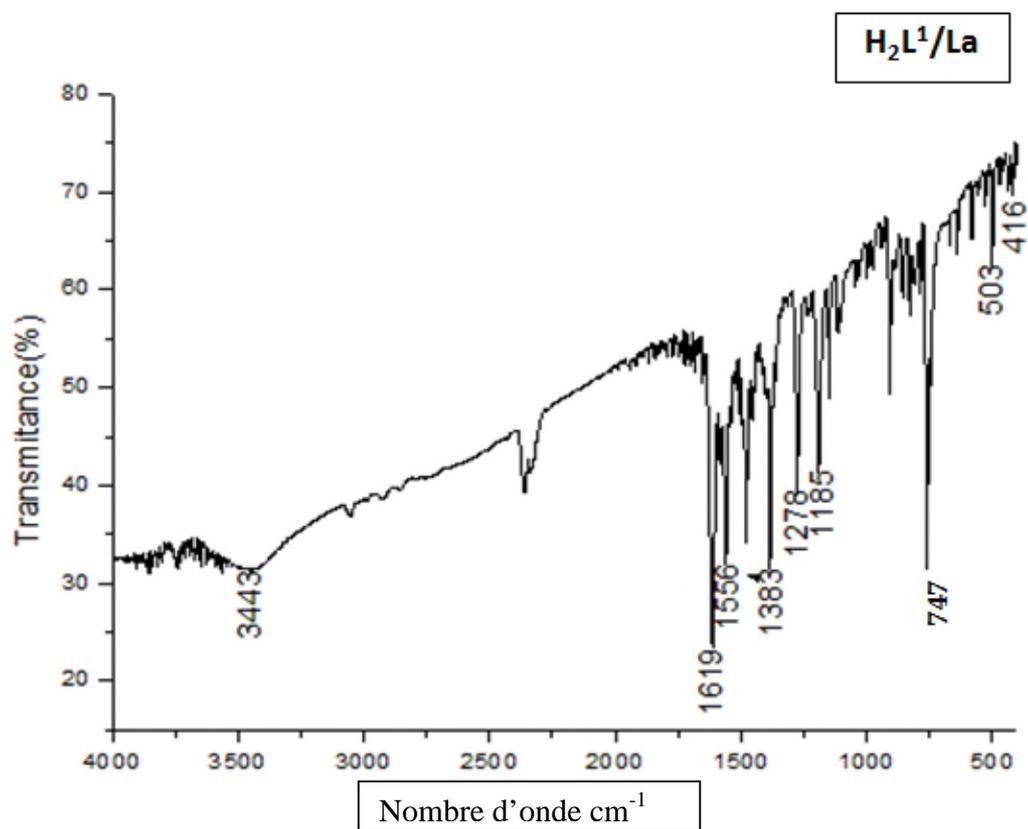


Figure II-7 : spectre IR du complexe H₂L¹ /La.

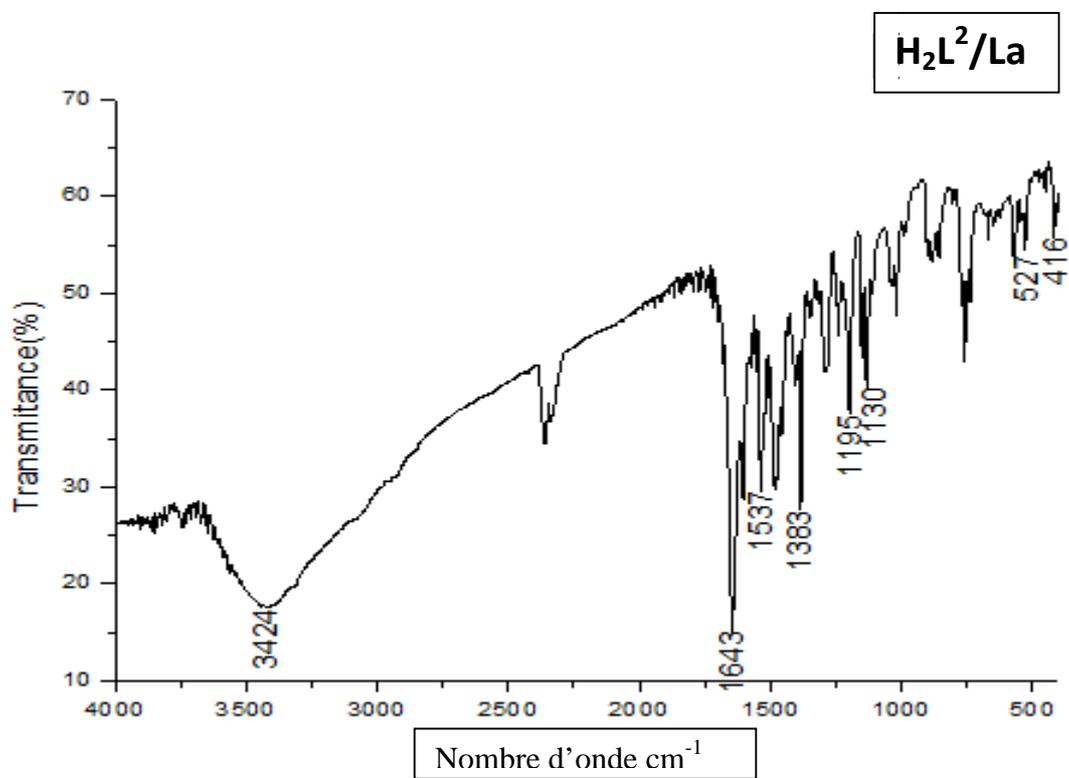


Figure II-8 : Spectre IR de complexe H₂L² /La.

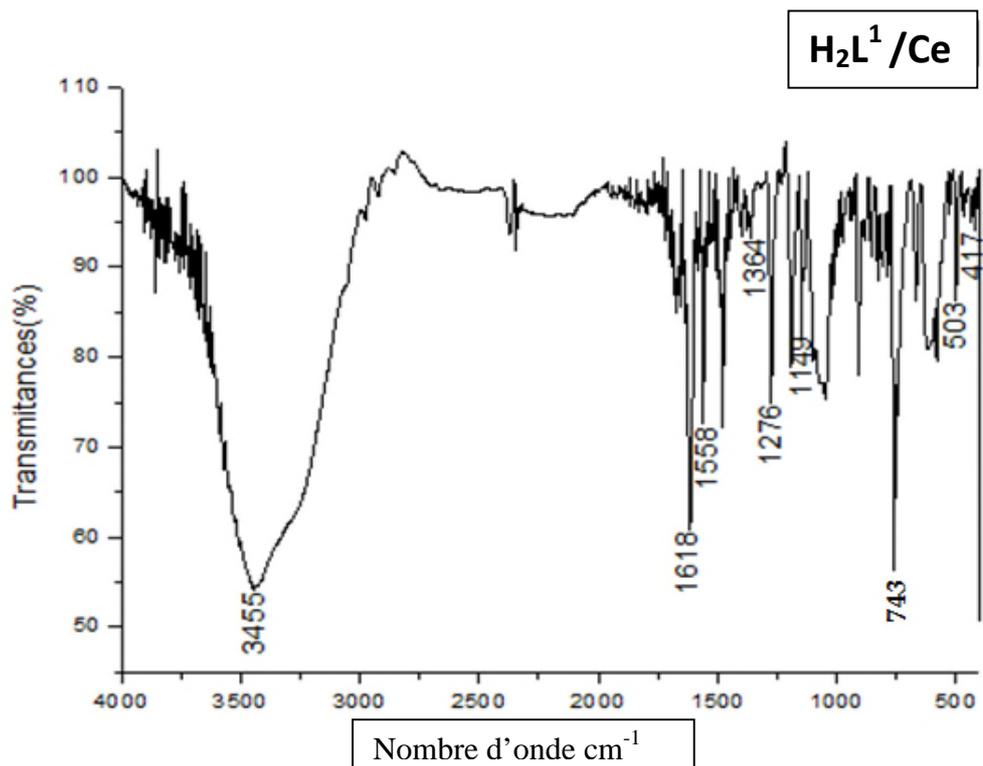


Figure II-9 : Spectre IR de complexe H₂L¹/Ce.

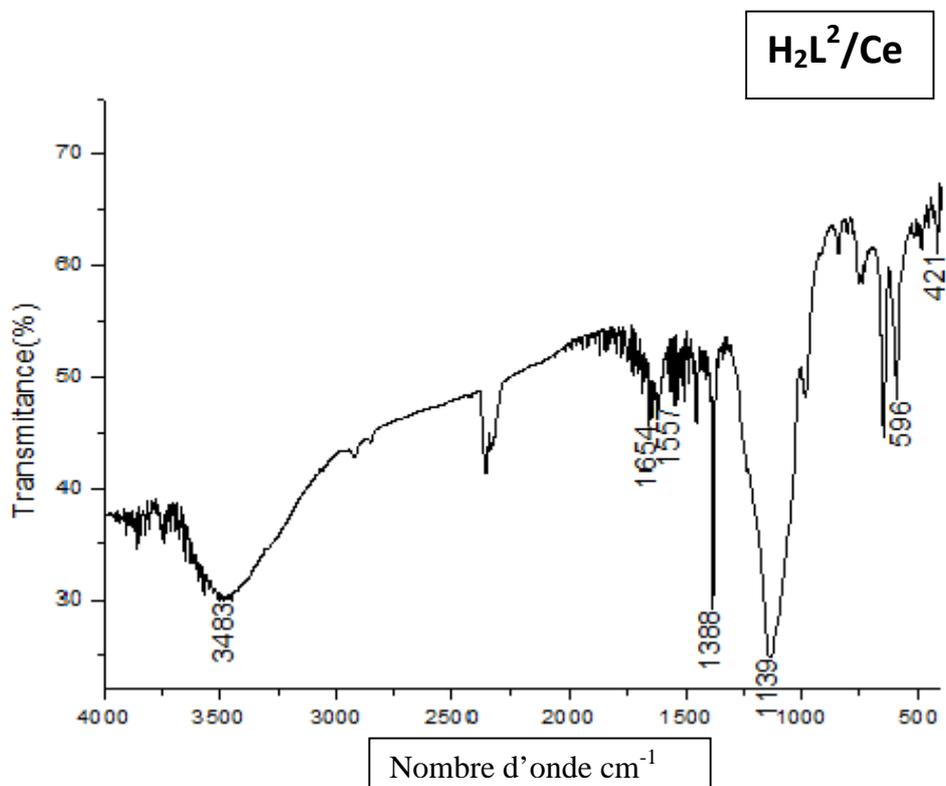


Figure II-10 : Spectre IR de complexe H₂L²/Ce.

Ces résultats sont tous regroupés dans les deux tableaux ci-dessous :

Tableau n°5 : Principales bandes IR de ligand H_2L^2 et leurs complexes.

ν (cm^{-1})	ν (Ln-N)	ν (Ln-O)	ν (C-O)	ν (C-N)	ν (C=C)	ν (C=N)	ν (-OH)
H_2L^2	–	–	1149 F	1281f, 1372f	1577 F	1637 F	3449 L
H_2L^2/La	416 f	527f, 570f	1130 f	1287f, 1383m	1537 m	1643 F	3424 L
H_2L^2/Ce	421 f	596 m	1139 F	1388 F	1557 f	1654 m	3483 L

Tableau n°6 : Principales bandes IR de ligand H_2L^1 et leurs complexes.

ν (cm^{-1})	ν (Ln-N)	ν (Ln-O)	ν (C-O)	ν (C-N)	ν (C=C)	ν (C=N)	ν (O-H)
H_2L^1	-	-	1193 F	1362m, 1278F	1584m,1561F	1613F	3449L
H_2L^1/La	416 f	503 f	1185 m	1383 m	1556 m	1619 F	3443 L
H_2L^1/Ce	417 f	503 f	1149 F	1276m, 1364F	1558 f	1618 F	3455 L

F : Forte, **f** : faible, **m** : moyenne, **L** : Large.

- **La diffraction des rayons X :**

Diagrammes de complexes:

Les diagrammes des complexes enregistrés sont présentés ci-dessous :

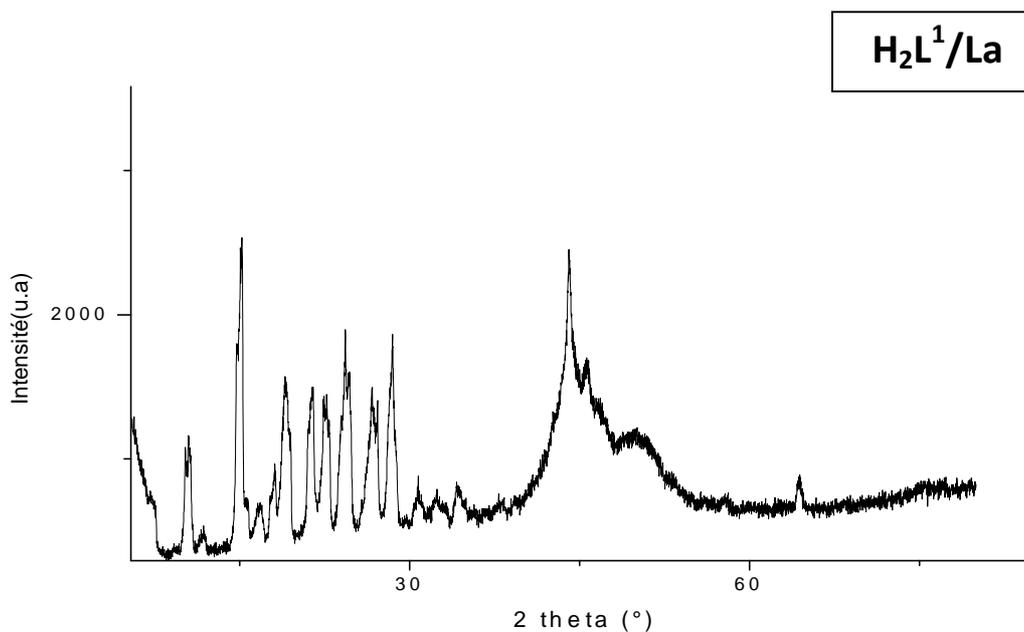


Figure II-11 : Diffractogramme du complexe H_2L^1/La .

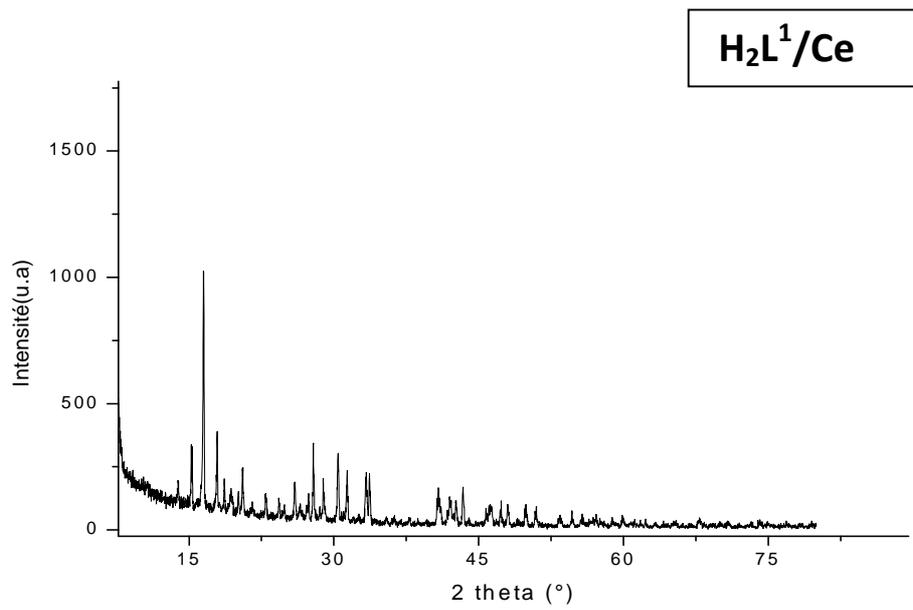


Figure II-12 : Diffractogramme du complexe H₂L¹/Ce.

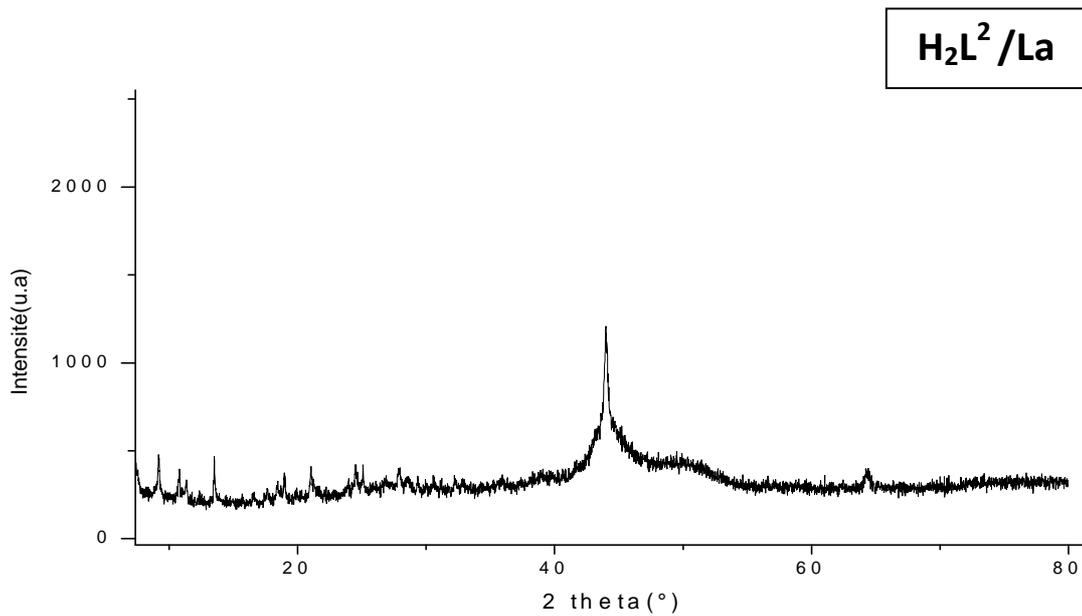


Figure II-13 : Diffractogramme du complexe H₂L²/La.

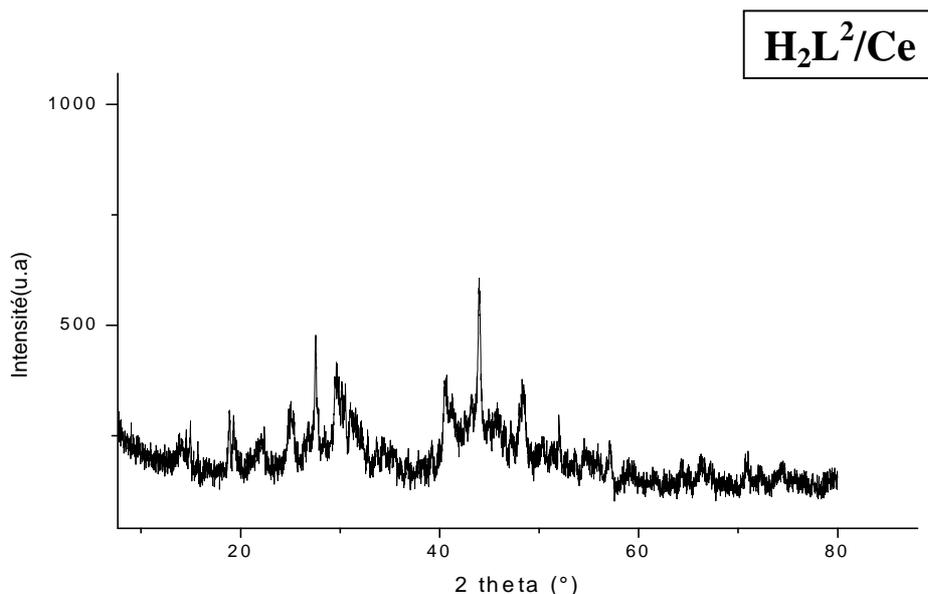


Figure II-14 : Diffractogramme du complexe H₂L²/Ce.

Les résultats montrent que les complexes Ln(III) formé avec le ligand H₂L¹ présentent un comportement semi cristallin issue d'un mélange de phases.

Ainsi que les complexes formés avec le ligand H₂L² présentent un comportement semi cristallin mais à petite échelle en le comparant aux premiers, Cela peut être expliqué que si une phase est présente en très petite quantité dans un mélange, alors les pics qu'elle génère dans le diffractogramme sont très petits. Ils peuvent être noyés dans le bruit de fond (notion de limite de détection), ils peuvent être noyés dans les pics d'une autre phase, et les algorithmes peuvent avoir du mal à faire ressortir la fiche correspondante.

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

Ainsi on a effectué une comparaison entre le diagramme des ligands et leurs complexes correspondants comme les montrent les figures suivantes :

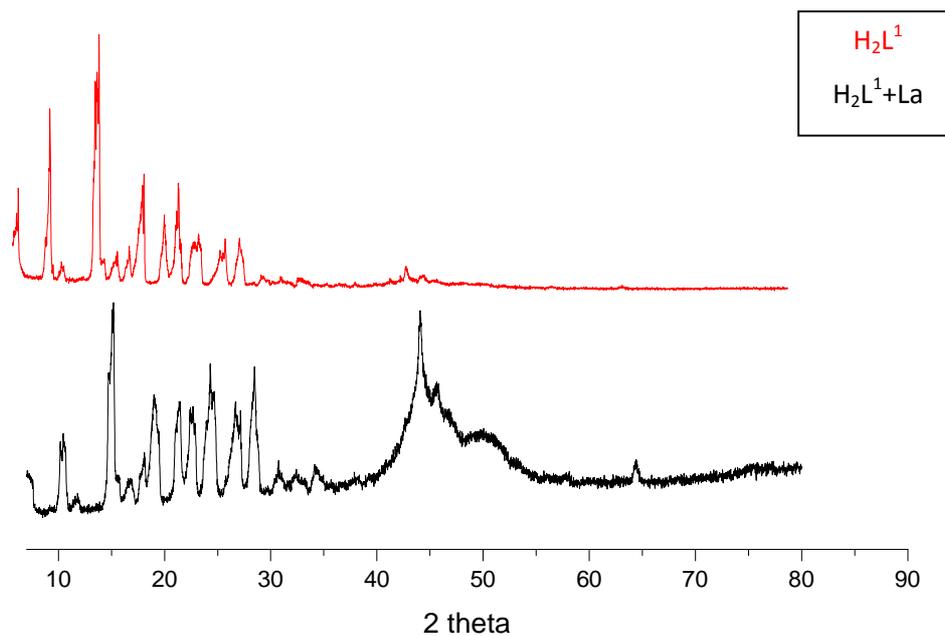


Figure II-17 : Diagramme de ligand H_2L^1 et son complexe avec Lanthane
(axe X : 2θ , Y : unité arbitraire).

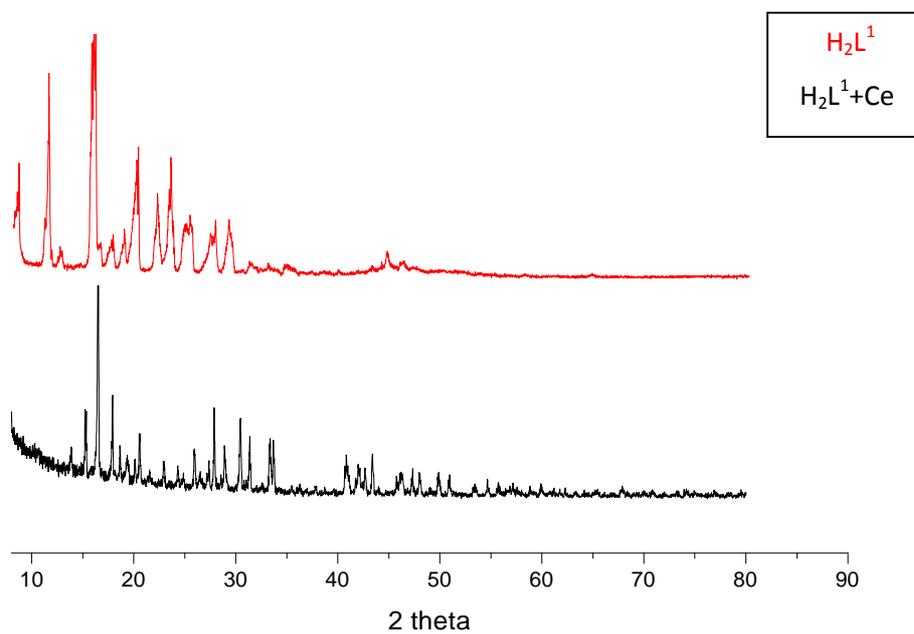


Figure II-17 : Diagramme de ligand H_2L^1 et son complexe avec le Cérium.
(axe X : 2θ , Y : unité arbitraire).

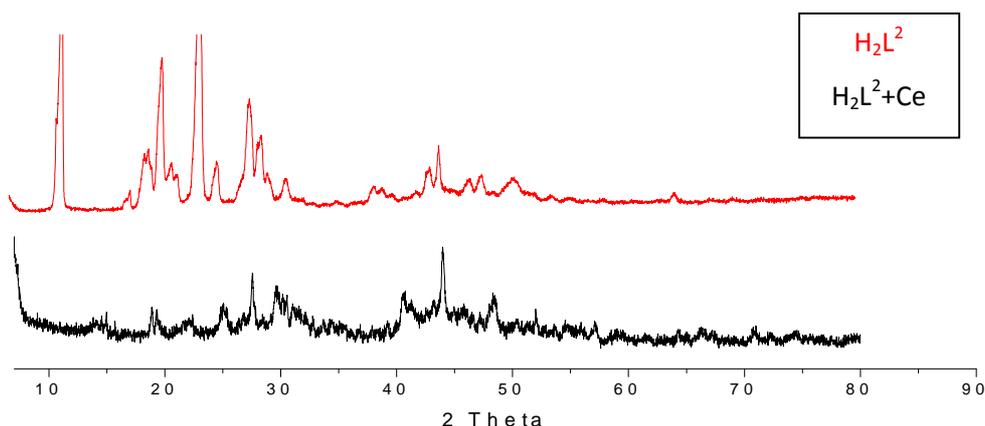


Figure II-17 : Diagramme de ligand H_2L^2 et son complexe avec le Cérium
(axe X : 2θ , Y : unité arbitraire).

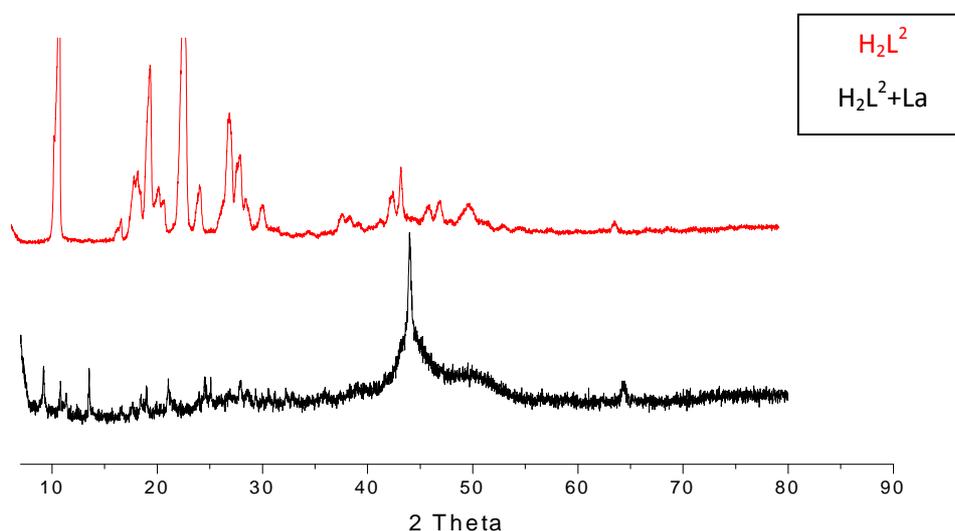


Figure II-18 : Diagramme de ligand H_2L^2 et son complexe avec Lanthane
(axe X : 2θ , Y : unité arbitraire).

Vu la faible résolution de nos diffractomètres et le faible signal dans certains cas (exemple : $H_2L^2+La\dots$), nous ne pouvons dire les conclusions suivantes :

- La comparaison des spectres des ligands avec ceux des complexes correspondants, montre clairement qu'il y a une différence, soit par la disparition ou l'apparition de raies, ou dans leur intensités. Ceci montre qu'une nouvelle espèce s'est formée.
- Une phase amorphe apparue dans le cas des complexes avec lanthane, par contre avec le cérium une autre phase apparue ce qui est confirmé par l'IR par la bande à 1139 cm^{-1} .

Chapitre III :

Etude du pouvoir antioxydant

III-1- Introduction:

Radicaux libres, espèces oxygénées activées (EOA), stress oxydant et antioxydants sont devenus des termes familiers tant dans le monde médical que dans le grand public.

Au début des années 2000, ces notions n'étaient généralement évoquées que dans les congrès scientifiques. Mais ces dernières années, l'industrie pharmaceutique et les laboratoires d'analyses médicales ont massivement diffusé des informations relatives aux antioxydants [47].

III-2- Radicaux libres:

III-2-1- Définition:

Un radical libre est une espèce chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe, ce qui le rend très réactif [48, 49].

La présence d'un électron célibataire confère à ces molécules, la plupart du temps, une grande instabilité, elles ont la possibilité de réagir avec de nombreux composés dans des processus le plus souvent non spécifiques [48].

Ces molécules essaient ainsi de se rééquilibrer en se débarrassant de leur(s) électron(s) en trop, soit en arrachant un électron à une autre molécule soit en s'en débarrassant de son électron non appariés, Le radical peut réagir (Figure 1) : (1) en donnant un électron à une molécule, (2) en enlevant un électron d'une molécule, (3) en enlevant un groupe d'atomes d'une molécule, ou (4) en s'additionnant lui même sur une molécule, ceci provoque des réactions en chaîne au cours desquelles de nombreuses structures biologiques peuvent être endommagées [50, 8].

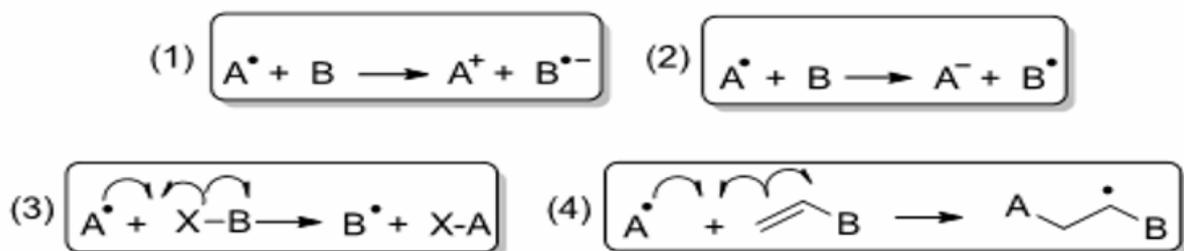


Figure III-1 : Exemple de réactions d'un radical [8].

Les premiers radicaux libres organiques furent identifiés par Gomberg en 1900 [51], il pensait que les radicaux libres pouvaient jouer un rôle important dans le domaine de la biologie.

En 1966, Slater émit l'hypothèse selon laquelle une réaction avec un radical libre était à l'origine de l'effet toxique du tétrachlorure de carbone sur les cellules du foie [51].

III-2-1- Principaux radicaux libres [49] :

- **L'anion superoxyde** : la molécule d'oxygène, mise en présence d'une quantité d'énergie suffisante, peut acquérir un électron supplémentaire et former ainsi l'anion superoxyde.
- **Le radical hydroxyle (OH[•])** : il est très réactif vis-à-vis des structures organiques et joue un rôle initiateur dans l'auto-oxydation lipidique.
- **L'oxygène singulet (O₂[•])** : forme excitée de l'oxygène moléculaire, est souvent assimilé à un radical libre en raison de sa réactivité.

III-2-3- Origine des Radicaux libres :

Plusieurs éléments peuvent être à l'origine des radicaux libres, nous citons ainsi les espèces réactives.

Ces radicaux (anion superoxyde, radical hydroxyle) sont produits par divers mécanismes physiologiques afin de détruire des bactéries au sein des cellules phagocytaires.

L'inflammation est par ailleurs une source importante de radicaux oxygénés produits directement par les cellules phagocytaires activées [49].

Comme il existe de très nombreux composants pro-oxydants favorisant la production de radicaux libres dans l'organisme, conséquence inévitable du métabolisme aérobie, l'oxygène étant indispensable à la vie. Il existe des sources endogènes et des sources exogènes à l'origine de leur production :

- **Les sources endogènes (enzymatiques)** : la respiration oxydatives des mitochondries, les cellules phagocytaires, le métabolisme de l'acide arachidonique, etc.

- **Les sources exogènes (non enzymatiques) :** les polluants, le stress, les agents cancérigènes, les produits raffinés comme le sucre, l'excès de rayons UV, les pesticides, les médicaments, l'alcool, le tabac, etc [50].

III-3- Effet antioxydant :

Les antioxydants sont des molécules qui diminuent ou empêchent l'oxydation d'autres substances chimiques. Ils prennent une place de plus en plus importante dans notre société.

La notion d'antioxydant a vu le jour à la fin du XIXème siècle. De nombreuses études sont menées et permettent d'acquérir de nouvelles connaissances notamment sur la conservation des aliments : légumes, fruits, poissons, huile de soja...) ainsi les composés phénoliques où on va citer l'exemple de thé vert qui est connu pour sa richesse en polyphénols flavonoïdes, qui possèdent des propriétés antioxydantes dues à leurs fonctions de piégeage des radicaux libres et de chélation des métaux, ainsi qu'une activité préventive vis-à-vis de nombreux cancers [50, 52, 53].

Entre 1996 et 2005, plusieurs études [54-57] ont misent en évidence l'impact positif des fruits et légumes dans la réduction de l'incidence des maladies cardiovasculaires.

Aussi, les toutes premières recherches sur les antioxydants ont montré leur capacité à réduire l'oxydation des acides gras insaturés [47].

III-3-1- Les antioxydants primaires :

La cellule est pourvue d'enzymes antioxydantes qui sont des systèmes de défense très efficaces. superoxyde dismutase (SOD), de catalase et de peroxydase (glutathion et ascorbate) [58].

III-3-2- Les antioxydants secondaires :

Ce sont des molécules exogènes. Contrairement aux enzymes antioxydantes, une molécule d'antioxydant piège un seul radical libre. Pour pouvoir fonctionner à nouveau, cette molécule d'antioxydant doit donc être régénérée par d'autres systèmes [58].

III-4- Stress oxydant :

III-4-1- Définition :

Le stress oxydatif se définit comme étant un déséquilibre profond de la balance entre les pro-oxydants et les antioxydants en faveur des premiers, ce qui conduit à des dégâts cellulaires irréversibles [57].

En 1991, Sies a défini la notion de stress oxydant comme l'incapacité de l'organisme à se défendre contre l'agression des espèces oxygénées activées, suite à un déséquilibre lié soit à une production accrue d'EOA soit à une diminution de la capacité de défense antioxydant [52].

III-4-2- Origine du stress antioxydant:

Les radicaux libres sont produits par divers mécanismes physiologiques car ils sont utiles pour l'organisme à dose raisonnable. Cette production physiologique est parfaitement maîtrisée par des systèmes de défense. Dans les circonstances normales, on dit que la balance antioxydants/prooxydants est en équilibre. Si tel n'est pas le cas, que ce soit par déficit en antioxydants ou par suite d'une surproduction énorme de radicaux. L'excès de ces radicaux est appelé " stress antioxydant " [54].

III-4-3- Les conséquences du stress oxydant :

La production excessive de radicaux libres provoque des lésions directes de molécules biologiques :

- Oxydation de l'ADN : les radicaux libres peuvent induire des effets mutagènes ou l'arrêt des réplifications de l'ADN. Ils agissent en provoquant des altérations de base, des ruptures de brins. Ils inhibent la sécrétion d'insuline [54].
- Par ailleurs, le glucose peut s'oxyder dans les conditions physiologiques, en présence de traces métalliques, en libérant des cétoaldéhydes, H_2O_2 et OH^\cdot , qui entraîneront la coupure de protéine ou leurs glycation par attachement du cétoaldéhyde [54].

Une abondante littérature est disponible concernant l'existence d'un stress oxydant et/ou d'une carence en systèmes antioxydants au cours des maladies chroniques : cancers, vieillissement accéléré, le diabète, la maladie d'Alzheimer, les rhumatismes et les inflammations gastro-intestinale.

Récemment, plusieurs études ont montré l'importance des complexes de lanthanides avec les bases de Schiff dans divers domaines et particulièrement en biologie [58-61]. Il a été montré que ces complexes présentent d'importantes activités antioxydantes [11, 62-65]. Nous avons étudié l'activité antioxydante de nos complexes, par la méthode du DPPH.

III-5- Test au DPPH:

Le DPPH (2,2-diphényl-1 picrylhydrazyle) est un radical libre de couleur violette qui devient jaune pale quand il est réduit par un donneur de proton H^+ .

Du point de vue méthodologique, le test au radical libre DPPH est recommandé pour des composés contenant les groupements SH, NH et OH. Il s'effectue à température ambiante, ceci permettant d'éliminer tout risque de dégradation thermique des molécules thermolabiles.

Cette méthode est basée sur la réduction d'une solution de DPPH en présence d'un antioxydant qui donne un hydrogène ou un électron, la forme non radicalaire DPPH-H est formée. La décoloration du radical DPPH est en fonction de la concentration des différents extraits utilisés et du témoin (contrôle) [66].

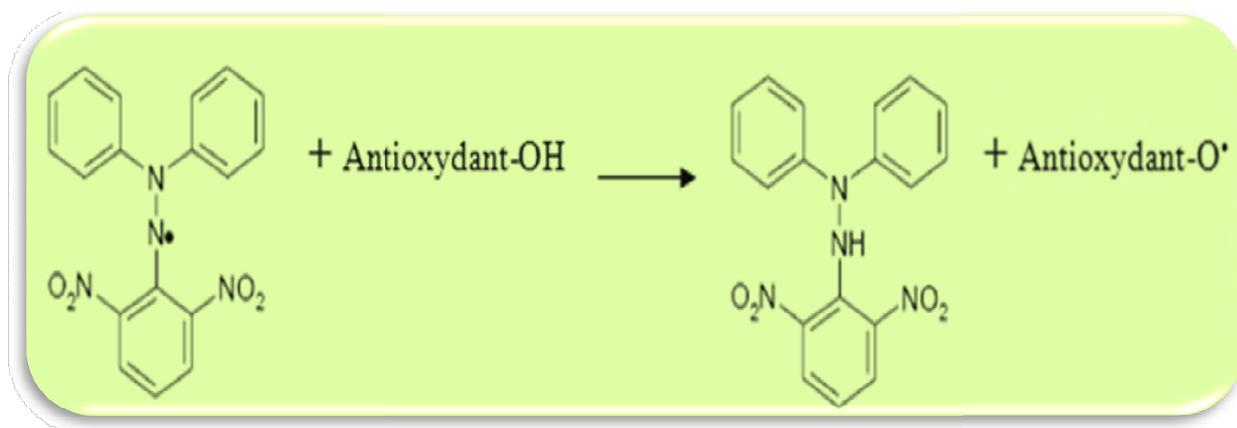


Figure III-2 : Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH [67].

L'activité antioxydante des ligands et de leurs complexes de lanthanides Ln(III) a été déterminée en mesurant la variation de l'absorbance du DPPH à 517 nm par spectrophotométrie [4].

Les solutions mères de 500 μ M de tous échantillons testés et du DPPH ont été préparées dans le DMSO. Une solution de 400 μ L de DPPH a été ajoutée à l'échantillon des solutions à

différentes concentrations (500, 1000, 1500, 2000 et 2500 μL) et diluée avec le DMSO pour un volume total de 4,0 ml.

Un volume de 400 μL de la solution de DPPH a été également dilué à 4,0 ml en utilisant le solvant DMSO pour servir de contrôle.

Les mélanges réactionnels ont été laissés à 25°C pendant 30 min à l'obscurité. L'absorbance a été mesurée à 517 nm. Chaque test est effectué trois fois.

L'effet antioxydant a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$(\%) = \frac{A_0 - A_s}{A_0} \times 100$$

Où A_s est l'absorbance du DPPH en présence de composé testé et A_0 est l'absorbance du DPPH en l'absence du composé testé (contrôle).

III-6- Résultats et Discussions :

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 7 et la figure III-3, l'examen de ces résultats montre :

Pour tous les échantillons, le pouvoir antioxydant augmente avec l'augmentation de la concentration.

Les deux ligands ont montré un pouvoir antioxydant modéré : 11,02 % pour H_2L^1 et 8,46% pour H_2L^2 . Cette activité peut être due à la réaction du DPPH avec le groupement OH des ligands.

Dans le cas de H_2L^1 après complexation, l'activité diminue :

$\text{H}_2\text{L}^1\text{-La}$: 5,70%

$\text{H}_2\text{L}^1\text{-Ce}$: 3,36%

Ceci peut être expliqué par la déprotonation des groupements OH des ligands après complexation, en formant des complexes neutres qui sont inactifs sur le DPPH [4].

Dans le cas de H_2L^2 , après complexation avec le lanthane, l'activité antioxydante est passée de 8,46% à 19,91%.

Ce qui prouve que dans ce cas la complexation a favorisé l'activité antioxydante.

Tableau n°7 : l'activité antioxydant de ligands base de schiff et leurs complexes à différentes concentrations.

Echantillons testé	Inhibition %				
	62,5 μ M	125 μ M	187,5 μ M	250 μ M	312 μ M
H ₂ L ¹	5,4	7,91	8,53	9,22	11,02
H ₂ L ¹ /La	1,19	1,52	2,27	2,72	5,7
H ₂ L ¹ /Ce	1,12	1,76	0,64	2,24	3,36
H ₂ L ²	2,45	2,86	4,16	6,59	8,46
H ₂ L ² /La	17,78	18,84	19	19,60	19,91
H ₂ L ² /Ce	2,46	2,54	2,75	3,02	4,19

La figure suivante montre l'activité antioxydante à différentes concentrations :

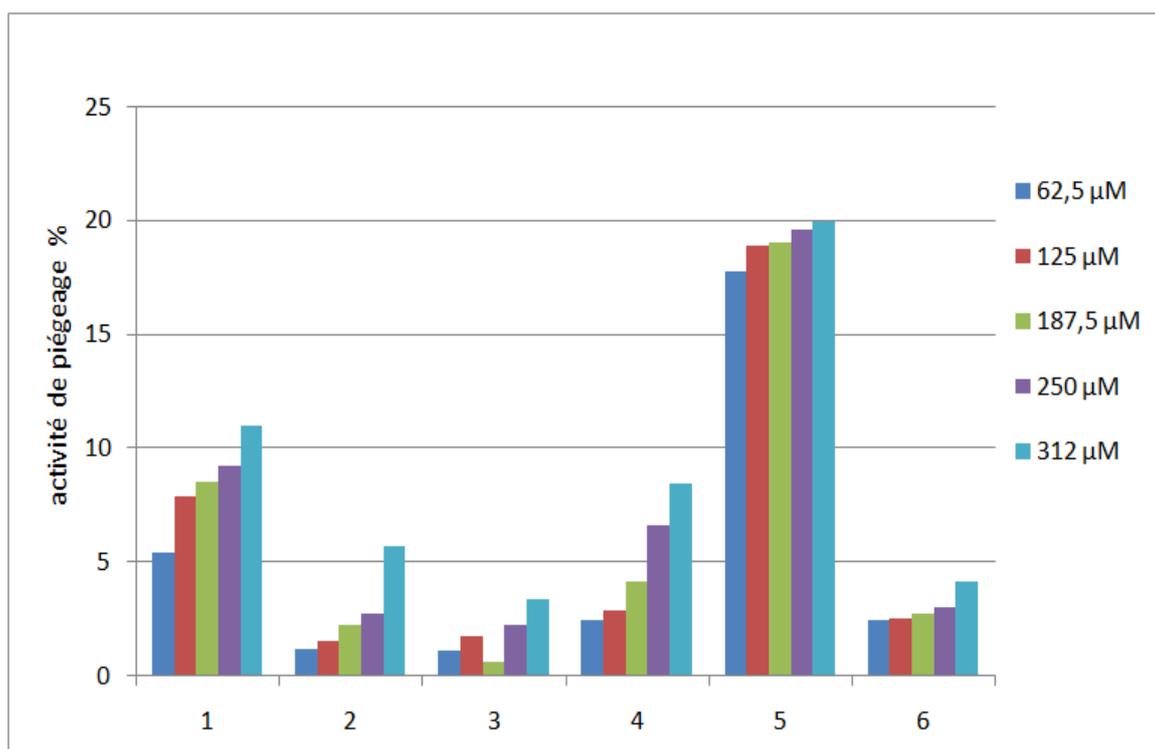


Figure III-3 : L'activité de piégeage de DPPH.

(1): H₂L¹, (2): H₂L¹+ Lanthane, (3): H₂L¹+ Cérium, (4): H₂L², (5): H₂L²+ Lanthane, (6):H₂L²+Cérium.

Conclusion générale



Conclusion :

Au cours du présent travail, nous avons synthétisé et caractérisé deux ligands bases de Schiff et quatre complexes de Ln(III), avec le lanthane et le cérium.

Les bases de Schiff ont été synthétisées par condensation de l'éthylène diamine ou l'ortho phénylène diamine avec le salicylaldéhyde, la synthèse de leurs complexes est effectuée par réaction de ces ligands avec les sels de lanthanides.

Les composés isolés ont été caractérisés par spectrométrie IR et diffraction des rayons X sur poudre. La comparaison des spectres IR des complexes à ceux des ligands correspondants a permis de déterminer le mode de coordination des ligands, il a été montré que ces derniers se sont liés de manière tétradentate par le groupement N_2O_2 .

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que nos complexes sont semi cristallins, nous n'avons pas de références sur les mêmes complexes afin de pouvoir exploiter ces spectres, plusieurs tests de cristallisations ont été effectués afin d'obtenir un monocristal pour pouvoir faire une résolution structurale mais aucun résultat effectif n'est obtenu à ce jour.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'évaluation du pouvoir antioxydant des ligands et des complexes obtenus, par la méthode du DPPH.

Les résultats ont montré une activité modérée pour les ligands, qui diminue après complexation dans le cas de H_2L^1 . Dans le cas de H_2L^2 , l'activité augmente après complexation avec le lanthane.

Il a été montré également que dans tous les cas, l'activité augmente avec l'augmentation de la concentration de l'échantillon.

L'étude du mécanisme d'action de ces composés sur le DPPH est nécessaire afin de pouvoir mieux interpréter ces résultats.

Sommaire

Introduction générale:	1
------------------------------	---

Chapitre I: Etude bibliographique

I-1- Introduction	3
I-2- Complexes.....	3
I-2-1- Définition	3
I-2-2- Classifications des complexes	3
I-3- Ligands	3
I-4- Bases de Schiff	4
I-4-1- Définition	4
I-4-2- Synthèse d'une base de Schiff	4
I-4-3- Classification des bases de Schiff	5
I-5- Synthèse des complexes bases de Schiff	8
I-6- Applications des complexes bases de Schiff	10
I-7- Terres rares.....	11
I-7-1- Les lanthanides	12

Chapitre II : Etude expérimentale

II-1- Techniques d'analyses	17
II-1-1- méthodes spectroscopiques.....	17
• Spectrométrie infra rouge (IR)	17
• Spectrométrie UV-vis	17
II-1-2- la diffraction des rayons X	18
II-2- partie pratique	18
II-2-1- solvants, réactifs et produits	18

II-2-2- Synthèses des ligands.....	19
II-2-3- Synthèse des complexes	21
II-3- Caractérisation des produits synthétisés	22
II-3-1- Caractérisation des ligands	22
• La spectrométrie infra rouge.....	22
• La diffraction rayon X.....	24
II-3-2- Caractérisation des complexes	26
• Spectrométrie IR	26
• La diffraction des rayons X.....	29

Chpître III: Etude du pouvoir antioxydant

III-1- Introduction	34
III-2- Radicaux libres	34
III-2-1- Définition.....	34
III-2-1- Principaux radicaux libres	35
III-2-3- Origine des Radicaux libres.....	35
III-3- Effet antioxydant	36
III-3-1- Les antioxydants primaires	36
III-3- 2- Les antioxydants secondaires	36
III-4- Stress oxydant	37
III-4-1- Définition.....	37
III-4-2- Origine du stress antioxydant	37
III-4-3- Les conséquences du stress oxydant.....	37
III-5- Test au DPPH	38
III-6- Résultats et Discussions	39

Conclusion

Conclusion	41
------------------	----

Références bibliographiques

Liste des figures :

Figure I-1: Réaction de formation d'une base de Schiff (mécanisme)	4
Figure I-2 : Base de Schiff monodentate.....	5
Figure I-3 : Base de Schiff bidentate.....	5
Figure I-4 : Base de Schiff bidentate type (N, N)	6
Figure I-5 : Base de Schiff tridentate	6
Figure I-6 : Base de Schiff tétradentate type NNOO donneurs.....	6
Figure I-7 : Base de Schiff tétradentate type N_4	7
Figure I-8 : Base de Schiff pentadenté (N_2O_3 donneurs).....	7
Figure I-9 : Base de Schiff pentadenté (N_3O_2 donneurs).....	7
Figure I-10 : Base de Schiff hexadentaté	8
Figure I-11 : Synthèse de complexe base de Schiff avec les ions lanthanides	8
Figure I-12 : position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique.....	13
Figure II-1 : synthèse du N, N-Bis (salicylidène) ortho phenylène diamine (H_2L^1).....	19
Figure II-2 : Synthèse du N,N-Bis (salicylidène) éthylène diamine (H_2L^2).....	20
Figure II-3 : spectre IR du ligand H_2L^1	23
Figure II-4 : spectre IR du ligand H_2L^2	24
Figure II-5 : Diffractogramme du ligand H_2L^1	24
Figure II-6 : diffractogramme du ligand H_2L^2	25
Figure II-7 : spectre IR du complexe H_2L^1/La	27
Figure II-8 : Spectre IR de complexe H_2L^2/La	27
Figure II-9 : Spectre IR de complexe H_2L^1/Ce	28
Figure II-10 : Spectre IR de complexe H_2L^2/Ce	28
Figure II-11 : Diffractogramme de complexe H_2L^1/La	29
Figure II-12 : Diffractogramme de complexe H_2L^1/Ce	30
Figure II-13 : Diffractogramme de complexe H_2L^2/La	30
Figure II-14 : Diffractogramme de complexe H_2L^2/Ce	31
Figure II-15 : Diffractomètre du ligand H_2L^1 et son complexe avec Lanthane.....	32
Figure II-16 : Diffractomètre du ligand H_2L^1 et son complexe avec le Cérium.....	32
Figure II-17 : Diffractomètre du ligand H_2L^2 et son complexe avec le Cérium.....	33
Figure II-18 : Diffractomètre du ligand H_2L^2 et son complexe avec Lanthane.....	33

Figure III-1 : Exemple de réactions d'un radical	34
Figure III-2 : Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH	38
Figure III-3 : L'activité de piégeage de DPPH.....	40

Liste des tableaux :

Tableau n°1 : Abréviation, nom et découverte des terres rares.....	12
Tableau n°2 : Propriétés chimiques et physiques des terres rares	14
Tableau n°3: Les différents solvants, réactifs et produits utilisés.....	19
Tableau n°4 : Les données cristallographiques de H_2L^1	25
Tableau n°5 : Principales bandes IR de ligand H_2L^2 et leurs complexes.....	29
Tableau n°6 : Principales bandes IR de ligand H_2L^1 et leurs complexes.....	29
Tableau n°7 : l'activité antioxydant de ligands base de schiff et leurs complexes à différentes concentrations.....	40

Liste des abréviations :

IR : infra rouge.

UV : ultra-violet.

DRX : diffraction des rayons X.

Ln : lanthanides.

La : lanthane.

Ce : cérium.

DPPH : (2,2-diphényl-1 picrylhydrazyle).

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

EOA : espèces oxygénées activées.

SOD : superoxyde dismutase

ADN : Acide désoxyribonucléique

Références bibliographiques



Références bibliographiques:

- [1] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, *Inorganic Chemistry Communications*, 33 (2013) 118–124.
- [2] B. Shafaatian, A. Soleymanpour, N. Kh. Oskouei, B. Notash, S.A. Rezvani, *Spectrochimica Acta Part A*, 128 (2014) 363–369.
- [3] B. Kołodziej, E. Grech, W. Schilf, B. Kamien'ski, A. Pazio, K. Woz'niak, *Journal of Molecular Structure*, 1063 (2014) 145–152.
- [4] Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, W. Al Momani, A. A. Al-Ghzawi, *Spectrochimica Acta Part A*, 81 (2011) 570–577.
- [5] A. Ringbon « Les complexes en chimie analytique », Dunod Paris 1967.
- [6] F. Dar kebira, Mémoire de Magister, Université Abou bekr belkaid – Tlemcen, 2013.
- [7] G. Lefebvre, L.Sajus, PH.Teyssie « Catalyse par complexes de coordination », Editions Techni-Paris 1972.
- [8] A. Kochem, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2012.
- [9] W. Derafa, Mémoire de Magister, Université de Sétif, 2011.
- [10] F. Fenanir, Mémoire de Magister, Université de Sétif, 2009.
- [11] V.A. Shelke, S.M. Jadhav, S.G. Shankarwar, A.S. Munde, T.K. Chondhekar, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 25 (3) (2011) 381-391.
- [12] S. F. A. Kettle « Physico-chimie inorganique », De Boeck Université, 1999.
- [13] Sh. Chen, R. QingFan, S. Gao, X. Wang, Y. L. Yang, *Journal of Luminescence*, 149 (2014) 75–85.
- [14] Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, J. Al-Mustafa, *Chemical Papers*, 67 (2013) 194–201).
- [15] Y. Yang, P. F. Yan, P. Gao, T. Gao, G. F. Hou, G. M. Li, *J Inorg Organomet Polym*, 23 (2013) 1211–1218.
- [16] N. Platzer, N. Goasdoue, *Journal of Organometallic Chemistry*, 160 (1978) 455-466.
- [17] A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P.A. Vigato, *Inorganica Chimica Acta*, 2 (1994) 135-146.
- [18] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki, *Justus Liebigs Ann. Chem*, 503 (1933) 84.
- [19] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. J. A. Deng, *Chem. Soc.*, 113 (1991) 7063.
- [20] A. D. Cort, Ch. Pasquini, L. Schiaffino, *Supramolecular Chemistry*, 19 (2007) 79-87.
- [21] K. Ouari, Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2008.
- [22] L. Brioschi, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 2012.

- [23] J. Flahaut « Les elements des terres rares », MASSON, Paris, 1969.
- [24] J.D.Lee « Précis de chimie minérale traduit par V.Hérault », Dunod,Bordas Paris, 1979.
- [25] A. C. Ferrand, Thèse de Doctorat, Université Claude-Bernard, 2004.
- [26] S. Dronet, Lanthanides , Actinides et imageries par résonances magnétique, Paris ESPCI-124^{ème}, 2007.
- [27] J. Mesplede « Précis de Chimie », Bréal, 2003.
- [28] M. L. Kahna, T.M. Rajendiran, Y. Jeannin, C. Mathonie`re, O. Kahn, Chemistry, 3 (2000) 131–137.
- [29] Encarta, 2009.
- [30] M. Laville, Néphrologie & Thérapeutique, 7 (2011) 154–161.
- [31] C. Martine, Thèse de Doctorat, Université Genève, 2005.
- [32] O. Bentouila, Mémoire de Magistère, Université d’Ouargla, 2005.
- [33] L. Sronek, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2007.
- [34] B. H. Stuart « Infrared Spectroscopy, Fundamentals and Applications », JohnWILEY & Sons, Ltd, 2004.
- [35] N. Rabasso « Chimie organique, généralités, étude des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques », De Boeck & Larcier, 2006.
- [36] K. Buijs, M. J. Maurice, Analytica Chimica Acta, 47 (1969) 469-474.
- [37] D. R. Browning « Méthodes Spectroscopiques », MASSON & CIE, PARIS, 1974.
- [38] N. Tounsi, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2006.
- [39] V. Z. Mota, G. S.G. Carvalho, P. P. Corbi , F. R. G. Bergamini, A. L. B. Formiga, R. Diniz, M. C.R. Freitas, A. D. da Silva, A. Cuin, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 99 (2012) 110–115.
- [40] M. Dadkhah, M. Salavati-Niasari, Materials Science in Semi conductor processing 20 (2014) 41-48.
- [41] F. Tavakoli, M. Salavati-Niasari, F. Mohandes, Ultrsonics Sonochemistry 21 (2014) 234-241.
- [42] R. M. Silverstein, F. X. Webster and D. J. Kiemle « Identification spectrométrique de composés organique », 2^{ème} édition, de boeck, 2007.
- [43] Z. Guoliang, F. Yunlong , W. Yihang, journal of rare earths, 24 (2006) 268 – 275.
- [44] F. Tavakoli, M. Salavati-Niasari, F. Mohandes, Ultrsonics Sonochemistry, 21 (2014) 234-241.

- [45] M. Dadkhah, M. Salavati-Niasari, *Materials Science in Semi conductor processing*, 20 (2014) 41-48.
- [46] V.A. Shelke, S.M. Jadhav, S.G. Shankarwar, A.S. Munde and T.K. Chondhekar, *Bull. Chem. Soc. Ethiop*, 25 (2011) 381-391.
- [47] W. Djeghboub, Thèse de Magister, Université de Constantine, 2010.
- [48] J.Fossey, D. Lefort, J. Sorba « Les radicaux libres en chimie organique », Paris, Masson, 1993.
- [49] Z. Mohammedi, Thèse de Magistère, Université de Tlemcen, 2006.
- [50] J.O. Defraigne, J. Pincemail, *Rev Med Liege*, 63 (2007) 2– 4.
- [51] Z. Hadbaoui, Mémoire de Magister, Université d’Ouargla, 2007.
- [52] J. Pincemail, M. Meurisse, R. Limet, J. O Defraigne, *Vaisseaux, Cœur, Poumons*, 4 (1999) 1–3.
- [53] A. Soussi, F. Croute, J. P. Soleilhavoup, A. Kammoun, A. El Feki, *C. R. Biologies* 329 (2006) 775–784.
- [54] J. M. Reimund, *Nutrition clinique et métabolisme*, 16 (2002) 275–284.
- [55] Th. Chepda, Ch. Perier, A. Chamson, J. Frey, *Nutr. Clin. Mdtabol*, 13 (1999) 115-20.
- [56] J. Pincemail, J. Lecomte, E. Collart, J. P. Castiaux, J.O. Defraigne, *Vaisseaux, Coeur, Poumons*, 6 (2001) 3.
- [57] J.O. Defraigne, J. Pincemail, *Rev. Med. Liege*, 62 (2007) 4-7.
- [58] A. N. Harrar, Mémoire de Magistère, Université ferhat abbas Setif, 2012.
- [59] J. B. Miellea, A. Darchya, B. Gressierb, T. Dineb, M. Luyckxb, C. Brunetb, L. Dubreuil, *Pathologie Biologie*, 55 (2007) 390–397.
- [60] J. L. Beaudeau, J. Delattre, P. Therond, D. B. Rousselot, A. Legrand, J. Peynet , *Immuno-analyse & Biologie spécialisée*, 21 (2006) 144–150.
- [61] A.C. Gigante, D.J.C. Gomes, L.S. Lima, F.J. Caires, O. Treu-Filho, M. Ionashiro, *Thermochimica Acta*, 536 (2012) 6– 14.
- [62] M. P. Ippolito, *Arch Environ Contam Toxicol*, 58 (2010) 42–52.
- [63] X. Forceville, P. Van Antwerpen , *Réanimation*, 17 (2008) 442-453.
- [64] M. P. Ippolito, C. Fasciano, L. d’Aquino, M. Morgana, F. Tommasi, *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 58 (2010) 42–52.
- [65] N. Lin, H. Zhang, Q. Su, *Diabetes & Metabolism*, 38 (2012) 250–257.
- [66] C. Popovici, Ilonka Saykova, B. Tylkowski, *Revue de génie industriel*, 4 (2009) 25-39.
- [67] A. Attou, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2011.