



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Chimie
Option : Chimie Analytique

THÈME :

Synthèse, Etude de l'activité anti oxydante d'un
complexe de Ru (III) dérivé d'une base de Schiff

Préparé par :
Halkoum Cheyma & Nezzar Roumaissa

Soutenu le : 12/07/2021

Devant le jury :

Président : Mr KHELLADI Mohamed Redha	Pr	U.M. E.B E.I. BBA
Rapporteur : Mme TABTI Salima	MCA	U.M. E.B E.I. BBA
Co-Rapporteur : Mr MIHOUB Fouad	Ing	U.M. E.B E.I. BBA
Examineur : Mr TENNEH Farid	MCB	U.M. E.B E.I. BBA

Année Universitaire 2020-2021



Dédicace

Loué soit Dieu, qui nous a permis de le faire, et nous n'y serions pas arrivés sans la grâce de Dieu sur nous. Je dédie ce travail à celui qui a fait briller le monde de sa lumière et illuminé après les ténèbres de votre condition à notre bien-aimé Muhammad, que les prières et la paix de Dieu soient sur lui.

A tous ceux dont la supplication était le secret de mon succès et de ma tendresse avec un baume chirurgical, à celui de mon ciel sous ses pieds, qui mérite de baiser les pieds et les mains, à celui qui a enduré et a patienté jusqu'à ce que je sois heureux, à celle qui m'a comblé de ses soins et de sa gentillesse, "ma mère bien-aimée", que Dieu prolonge sa vie.

A la lumière de mes yeux, de mon amour-propre, de mon honneur et du symbole de ma dignité, à qui je porte son nom avec fierté, à l'âme pure de mon père, que Dieu le bénisse de sa grande miséricorde.

À mon âme sœur et à mon soutien dans la vie, ma sœur bien-aimée « Maha », que Dieu la guide et dirige ses pas dans cette vie, ainsi que son mari et sa fille « Rawassi »

Ceux qui m'ont soutenu par leurs prières et leur grand amour, mon grand-père et ma grand-mère, que Dieu prolonge leur vie.

De qui je dépends, et pour les difficultés de la vie je dépends d'eux, de mes oncles "Abdel kader-Faysal-Nabil" et mes tantes "Samia et Amal" et leurs enfants, que Dieu les préserve tous.

A ceux avec qui j'ai partagé les détails de la vie universitaire, avec sa douceur et son amertume, mes chers amis surtout Imen, que Dieu leur accorde la réussite.

A tous ceux que ma mémoire a pu atteindre, mais mon journal n'a pas pu

A ceux que mon cœur a mentionnés et que ma plume a oubliés



Et en remerciement à Dieu Tout-Puissant, l'érudit de la science, je dédie ce travail à la communauté scientifique.

Dans l'espoir que cela lui sera utile,

Je dédie ce modeste travail à :

La personne qui a toujours été le meilleur guide de ma vie et la plus proche de mon cœur, mon père **Abdelaziz** qui a toujours espéré me voir grand parmi les meilleurs et qui n'a jamais hésité à faire les plus gros sacrifices pour atteindre mon objectif.

**Je t'aime tellement papa*,*

Le plus grand amour de mon cœur, la prunelle de mes yeux ; Et le printemps de tendresse qui n'a cessé de m'encourager, ma mère "**Rabia**"

Je t'aime tellement maman

A mes frères **Souhaib, Mahdi et Anis**

Qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont toujours soutenu et encouragé,

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, à tous mes amis en qui j'ai toujours trouvé soutien et réconfort **Iman, Baian**

A mes tontons qui ont toujours été pour moi le plus grand soutien dans mon parcours universitaire ou même dans la vie "**Abdenour, Iassa et Boualem**"

Et n'oubliez pas mes oncles

Je t'aime et merci d'être avec moi et j'espère que vous continuerez à m'encourager

Pour toute la famille **Nezzar et Dahmani**

Roumaïssa

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

La première personne que nous tenons à remercier est notre encadrante **Mme TABTI Salima** pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'elle trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

La deuxième personne que nous tenons à remercier est notre co-encadrant **Mr MIHOUB Fouad** pour son aide et sa volonté de contribuer à nos travaux.

Nos remerciements s'étendent également à **Mr KHALLADI Redha** et **Mr TENNEH Farid** et **Mme Mehri Mouna** qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Nous tenons aussi à remercier le personnel du département de science de la matière pour leur soutien, encouragement et compréhension.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

On n'oublie pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Merci à tous et à toutes.



Résumé

L'objectif de cette étude est de préparer un nouveau complexe utilisant une base de Schiff, où les propriétés de ce complexe Ru(II) ont été clarifiées par analyse physico-chimique : point de fusion, IR, UV-Vis.

Un autre objectif est d'étudier l'activité biologique, ce qui a prouvé qu'il a une bonne activité antioxydante.

Mots clés : Base de Schiff, complexe, IR, UV-Vis, Point de fusion , activité antioxydante, DHA, DPPH, Ruthénium.

Abstract

The objective of this note was to prepare a new complex using a Schiff base, where the properties of this Ru (II) complex were clarified by physicochemical analysis: melting point, IR, UV-Vis.

We also studied its biological activity, which proved that it has good antioxidant activity.

Keywords : Schiff's base, complexe, IR, UV-Vis, melting point, antioxidant activity, DHA, DPPH, Ruthénium.

ملخص

كان الهدف من هذه المذكرة هو إعداد معقد جديد باستخدام قاعدة شيف، حيث تم توضيح خصائص هذا مركب الريتينيوم من خلال التحليل الفيزيائي الكيميائي: نقطة الانصهار، الأشعة فوق البنفسجية، الأشعة تحت الحمراء.

كما قمنا بدراسة النشاط البيولوجي والذي اثبت انه يحتوي على نشاط جيد كمضاد للأكسدة.

الكلمات الدالة:

قاعدة شيف، مجمع، الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية، نقطة الانصهار، الريتينيوم، DHA,

DPPH

Liste des abréviations	Signification
I	Ligand I
[Ru (I)₂].X	Complexe de Ruthénium III avec I
Ru	Ruthénium
DHA	Acide déhydroacétique
Arm	Aromatique
λ	Longueur d'onde
Eq	Equivalent
°C	Température en degré Celsius
Rdt	Le rendement
Rf	Rapport frontal
CCM	Chromatographie sur couche mince
cm	Centimeter
DMF	Diméthylformamide
EtOH	Ethanol
MeOH	Méthanol
g	Gramme
ml	Millilitre
IR	Infrarouge
Min	Minutes
UV	Ultra-violet
pf	Point du fusion
M	Masse molaire
Co	Cobalt
Ni	Nickel
μ	Micro
H₂O	Eau
Fe	Fer
Cu	Cuivre
Cd	Cadmium
Zn	Zink
Gd	Gadolinium

Pd	Palladium
Rh	Rhodium
Gb/in²	Gigabyte sur pouce ²
Mo	Molybdène
K	Kelvin
H_{solvant}	Distance parcourue par le front du solvant
HCOOH	Acide formique
CO₂	Dioxyde de carbone
H₂	Dihydrogène
nm	Nanometer
DPPH	De 2,2-diphényle-1-picrylhydrazil
TCA	Acide trichloracétique
DMSO	Diméthylsulfoxyde
RuCl₃	Chlorure de ruthénium
μS	Microseconde
h_{substance}	Distance parcourue par le composé
A	Absorbance
ε	Epsilon
l	Longueur
C	Concentration
V	Volume
FeCl₃	Chlorure ferrique
K₃Fe(CN) 6	Ferricyanure de potassium
Ac	Abs du contrôle
At	Abs du test- Abs du blanc du test.
BHA	Butyl hydroxy anisol
BHT	Butyl hydroxy toluène
HK₂ PO₃ et KH₂ PO₃	Tampon phosphate
IC₅₀	Concentration inhibitrice 50
EC₅₀	La concentration efficace médiane

La liste du tableau :

Titre	Page
Tableau III.1 : Liste des produits utilisés.	23
Tableau III.2 : La Pureté et l'origine des solvants	23
Tableau IV.1 : Propriétés Des Composés Synthétisés.	35

La liste de figure :

Titre	page
Figure I.1 : Structure générale de la fonction imine avec R1, R2, R3 sont des radicaux.	4
Figure I.2 : La réaction de formation des imines.	5
Figure I.3 : Mécanisme réactionnel général de formation des imines.	5
Figure I.4 : Base de Schiff monodentate.	6
Figure I.5 : Base de Schiff bidentate (NN, NO) donneurs.	6
Figure I.6 : Base de Schiff tridentate(ONO, NON) donneurs.	7
Figure I.7 : Base de Schiff tétradentate (NNOO, NNNO) donneurs.	7
Figure I.8 : Base de Schiff pentadentate (N2O3, N3O2) donneurs.	7
Figure I.9 : Base de Schiff hexadentate.	8
Figure I.10 : Structure de DHA.	8
Figure I.11 : Représentant les différentes structures possibles du DHA.	9
Figure II.1 : Exemple d'un complexe monométallique.	12
Figure II-2 : Les métaux de transitions.	15
Figure II.3 : Réaction de réduction du radical libre 2,2-diphényl-1-picryl hydrazyl.	18
Figure III.1 : Schéma du montage de CCM.	25
Figure III.2 : Le chromatogramme.	25
Figure III.3 : L'appareil a capillaire utilisée pour déterminer le point de fusion.	26
Figure III.4 : Le spectre électromagnétique.	26
Figure III.5 : Le principe d'UV-Visible.	27
Figure III.6 : Appareil de mesure la conductivité.	28
Figure IV.1 : Réaction de ligand I.	34
Figure IV.2 : Réaction de complexe $[Ru(I)_2].X$	34
Figure IV.3 : Spectres d'absorption UV-visible du ligand I.	36
Figure IV.4 : Spectres d'absorption UV-visible du complexe de $[Ru(I)_2].X$	36
Figure IV.5 : Comparaison Spectral du spectre d'absorption UV-visible du I et $[Ru(I)_2].X$	37
Figure IV.6 : (A) le spectre IR de ligand I, (B) le spectre IR de composé $[Ru(I)_2].X$, (C) superposition des spectres du ligand et son complexe.	38
Figure IV.7 : Pourcentage d'inhibition des standards vis-à-vis du radical de DPPH.	40
Figure IV.8 : Pourcentage d'inhibition de ligand vis-à-vis du radical de DPPH.	41
Figure IV.9 : Pourcentage d'inhibition de complexe $[Ru(I)_2].X$ vis-à-vis du radical de DPPH.	41

Figure IV.10 : IC50 des produits synthétisé et les standards.	41
Figure IV.11 : Pouvoir réducteur du fer en fonction des concentrations des composées BHA, BHI.	42
Figure IV.12 : Pouvoir réducteur du fer en fonction des concentrations des composées ligand I et complexe [Ru(I) ₂].X	42
Figure IV.13 : EC50 des produits synthétisé et les standards.	43

Sommaire

Liste des abréviations	I
La liste du tableau :	II
La liste de figure :	III
Sommaire	IV
Introduction générale	1
La partie 1 synthèse bibliographique	
Chapitre I : Généralité sur les bases de Schiff	
I-1 Introduction :	4
I-2 Définition d'une base de Schiff:	4
I-3 Classification des Bases de Schiff :	5
I-3-1 Définition d'un Ligand :	6
I-4 L'acide déhydroacétique :	8
I-4-a) Structure de l'acide déhydroacétique :	8
I-5 Conclusion :	9
Les références :	
Chapitre II : Les complexes de coordination	
II-1 Introduction :	12
II-2 Généralité sur les complexes de coordination	12
II-2-1 Définition :	12
II-2-2 Types des complexes :	12
II-2-3 Théorie du champ cristallin :	13
II-2-4 Importance du ligand Base de Schiff :	13
1-En catalyse :	13
2-En biologie :	13
3-En polymère :	13
4-En magnétisme :	14
II-3- Généralités sur les métaux :	14
II-3-1 Définition d'un métal de transition :	14
II-3-2 Propriétés des éléments de transition :	15
II-3-2-1 Le Ruthénium :	15
II-3-3 Importance du Ruthénium et leurs complexes de coordination :	16
II-3-3-1 Importance du Ruthénium :	16
II-4 Les applications de ruthénium :	16
II-5 Les applications biologiques :	17
II-5-1 Activité Antioxydant :	17
II-5-1-1 Définition de l'antioxydant :	17
II-5-1-2. Méthodes d'étude de l'activité antioxydant :	17
II-6 Conclusion :	18
Les références :	
La Partie Expérimentale	

Sommaire

Chapitre III : les principes des techniques utilisées.....	
III-1 Introduction :	22
III-2 matériels et produits :	22
III-3 Les solvants utilisés :	23
III-4 Mode opératoire :	24
III-4-1 Synthèse du ligand I:	24
III-4-2 Synthèse du complexe [Ru(I) ₂].X :	24
III-5 Méthodes de caractérisation :	24
III-5-1 Chromatographie sur couche mince CCM :	24
III-5-2 Technique fusiometrique :	25
III-5-3 Méthodes spectrophotométrique :	26
III-5-3-a Spectroscopie d'absorption dans l'UV visible :	26
III-5-3-b La spectroscopie infrarouge(I.R) :	27
III-5-4 La conductivité :	27
III-6 Les protocoles de l'étude de l'activité antioxydante:	28
III-6-1 Pouvoir réducteur :	28
1-a- Préparation des solutions :	28
1-b Mode opératoire :	28
1-c Expression des résultats :	29
III-6-2 Radical DPPH	29
2-a Préparation des solutions :	29
2-b Mode opératoire :	29
2-c Expression des résultats :	29
III-7 Conclusion :	30
Les références :	
Chapitre IV : résultats et discussion	
IV-1 Introduction.....	33
IV-2 synthèses du ligand et du complexe [Ru(I) ₂]. X:	33
IV-2-1 Synthèse du ligand I :	33
IV-2-2 Synthèse de [Ru(I) ₂].X :	33
IV-3 Propriétés Des Composés Synthétisé :	34
IV-4 Analyse spectrale par UV-Vis :	34
IV-5 Analyse spectrale par Spectroscopie infrarouge (IR) :	36
IV-6 Etude de l'activité antioxydant :	38
IV-6-1 Test DPPH :	39
IV-6-2 Test pouvoir réduction :	41
Les références :	
Conclusion générale.....	45

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, base de Schiff. . Ces ligands, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines. [1]

Les bases de Schiff bidentée constituent une classe de ligands très importante en chimie de coordination car elles ont une grande capacité à complexer les ions métalliques. Leurs complexes présentent plusieurs centres d'intérêt, en raison de la diversité de leurs structures, et de leurs propriétés électroniques et magnétiques. Par ailleurs, ces complexes ont beaucoup d'applications, notamment en biologie, car ils servent de modèles pour mimer des systèmes biologiques naturels. [2]

Notre objectif essentiel dans ce modeste travail s'articule autour de la synthèse organique d'un complexe métallique en utilisant un sel métallique $RuCl_3$ avec un ligand contenant des atomes donneur d'électrons qui se coordonne facilement avec le métal de transition (Ru), l'identification de ce dernier a été faite par les méthodes de caractérisation habituelle (IR, UV, ...) puis l'étude de l'effet DPPH sur ce dernier.

Un autre objectif dans notre étude est d'étudier l'activité antioxydante par un radical libre(DPPH) et le pouvoir réducteur.

Sur cela, on a répartie notre manuscrit en deux grandes parties :
théorique et partie expérimentale.

- **La partie 1 synthèse bibliographique** : comporte deux chapitres
le premier résume des généralités sur les bases de Schiff ainsi sur la molécule de base DHA acide déshydroacétique.
Le deuxième chapitre se base sur les complexes de coordination :
définition, classification,...

- **Deuxième partie** : expérimentale répartie en 2 chapitres :

Le premier chapitre porte sur les principes des techniques d'analyse utilisées. (IR, UV,...),
Les protocoles de l'activité biologique (DDPH,...).

Le second chapitre porte sur la discussion des résultats obtenus.

Enfin, ce travail est clôturé par une conclusion générale et quelques perspectives.

La partie 1 synthèse bibliographique



Chapitre I : Généralité sur les bases de Schiff

Généralité sur les bases de Schiff

I-1 Introduction :

Les bases de Schiff ont une grande variété d'applications dans de nombreux domaines de chimie tel que : chimie pharmaceutique, chimie organique et organométallique et des autres domaines tel que : en biologie, cosmétique...

Les bases de Schiff possèdent d'excellentes caractéristiques, similitudes structurales avec substances biologiques naturelles, les procédures de préparation relativement simple et la flexibilité qui permet la synthèse et la conception avec des propriétés structurales appropriées [3]. par exemple, à ce niveau on peut évoquer l'usage de ces composés en chimie de coordination ou le nombre des sites donneurs d'é devient un sujet d'une grande attractivité du fait qu'il est possible de rencontrer des bases de Schiff ayant une à plusieurs sites donneurs et différemment substitués ..

Dans ce chapitre on va parler des différents types de ligand ainsi on va donner une brève bibliographie sur l'acide dehydroacétique qui est notre molécule de base de formation de la base de Schiff étudié dans ce travail.

I-2 Définition d'une base de Schiff:

Le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec les aldéhydes ou les cétones sont appelés azométhines, bases de Schiff ou imines. Ces composés ont été synthétisés pour la première fois en 1864 par Hugo Schiff. Elles sont obtenues par l'action d'une amine primaire sur un groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone) en donnant une fonction imine. (Figure I.1) C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle. [5]

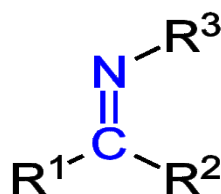


Figure I.1 : Structure générale de la fonction imine avec R₁, R₂, R₃ sont des radicaux.

La réaction globale de la formation des imine « base de Schiff » :

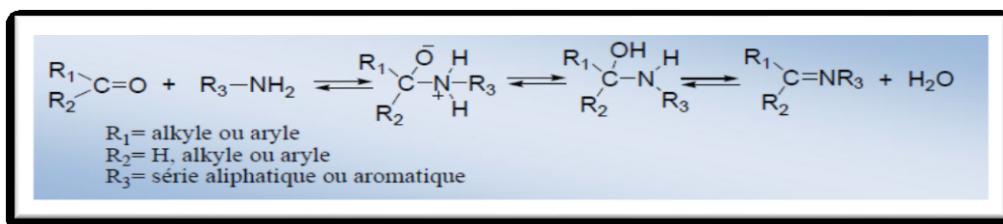


Figure I.2 : la réaction de formation des imines.

Mécanisme de formation des imines « bases de Schiff » :

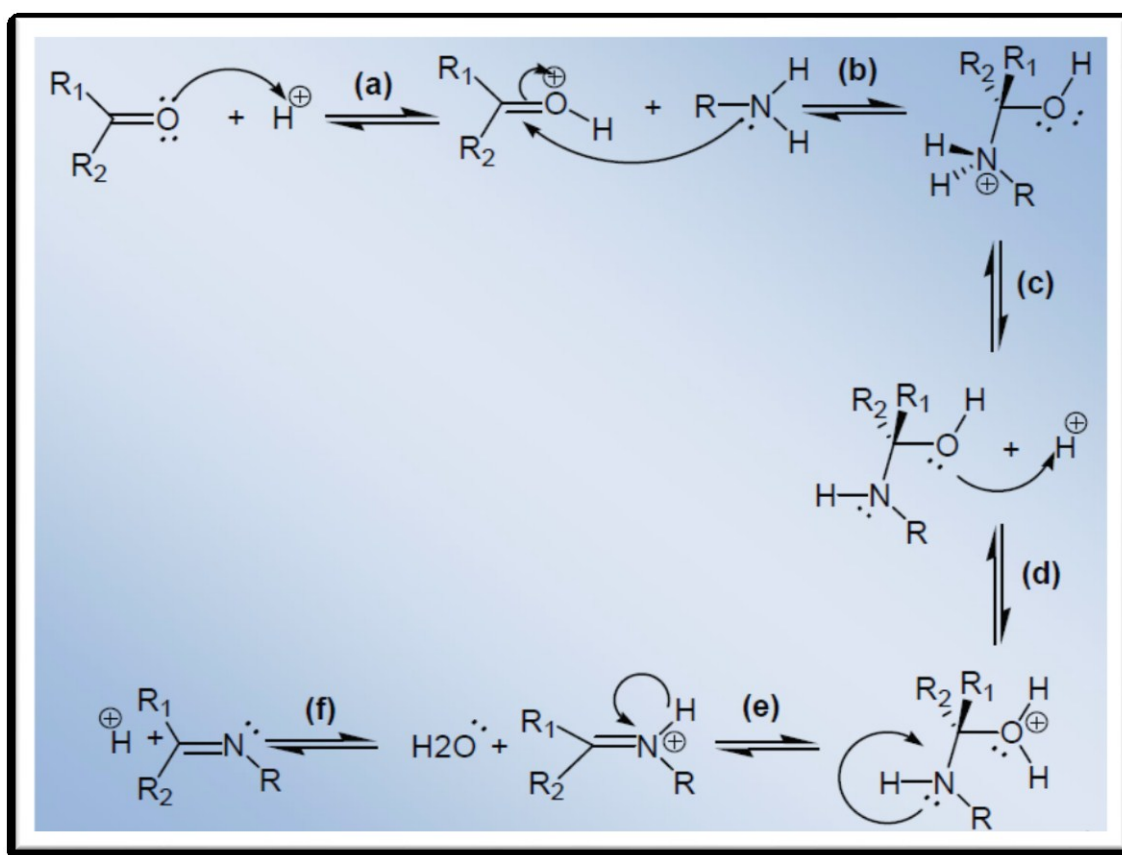


Figure I. 3: Mécanisme réactionnel général de formation des imines.

I-3 Classification des Bases de Schiff :

Etant donné que ce type de molécule possède des atomes donneurs d'é, tel que azote, oxygène, soufre, les bases de Schiff portent aussi le nom 'ligand' puisque elles peuvent se coordonner avec les centres métalliques pour former des complexes de coordination:

I-3-1 Définition d'un Ligand :

Un ligand est un ion ou une molécule qui se lie à un atome de métal central pour former un complexe de coordination. La nature de la liaison métal-ligand oscille entre la liaison covalente et la liaison ionique. [4]

En général la structure des molécules base de Schiff portent au moins un atome donneur qui est l'atome d'azote de la fonction imine.

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs structures: [6]

A) Base de Schiff monodentate :

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. Un exemple est donné **figure I.4** résultant de la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation. [6]

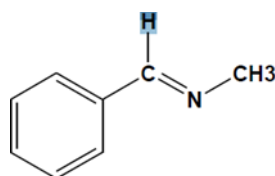


Figure I.4 : Base de Schiff monodentate.

B) Base de Schiff bidentate :

Ce type de base Schiff peut exister sous la forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être OO, NO et aussi NN, tels que les composé suivants : [6]

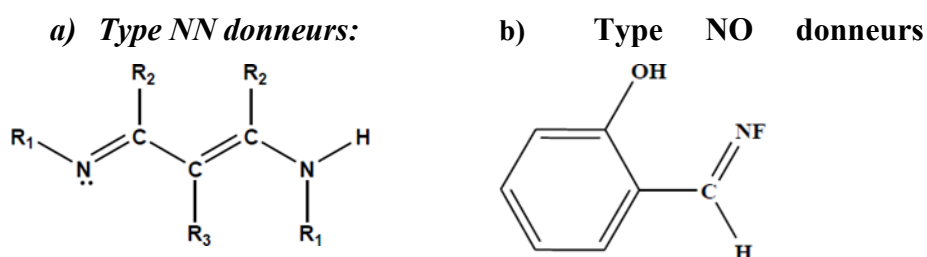


Figure I.5 : base de Schiff bidentate (NN, NO) donneurs.

Chapitre I : Généralité sur les bases de Schiff

C) Base de Schiff tridentate :

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate. [6]

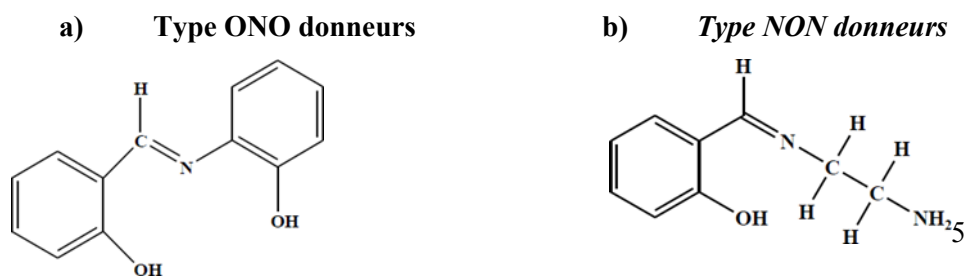
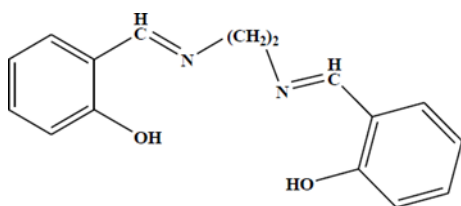


Figure I.6 : base de Schiff tridentate(ONO, NON) donneurs .

D) Base de Schiff tétradentate :

a) **Type NNOO donneurs:**



b) **Type NNNO donneurs:**

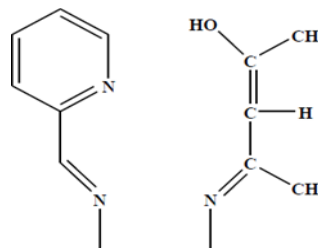
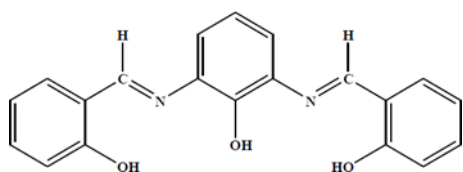


Figure I.7 : Base de Schiff tétradentate (NNOO, NNNO) donneurs.

E) Base de Schiff pentadentate :

a) **Type N2O3 donneurs :**



b) **Type N3O2 donneurs:**

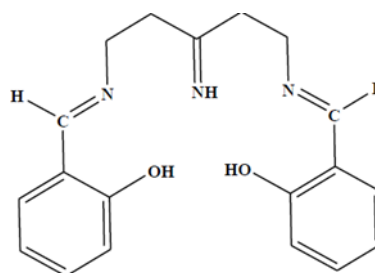


Figure I.8: Base de Schiff pentadentate (N2O3, N3O2) donneurs. [6]

F) Base de Schiff hexadentate :

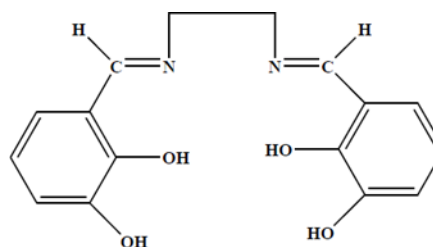


Figure I. 9: Base de Schiff hexadentate.

I-4 L'acide déhydroacétique :

L'acide déhydroacétique (DHA) est un composé organique hétérocyclique oxygéné à six chaînons, dérivé de la 2-pyrone. De formule générale $C_8H_8O_4$, son nom selon l'IUPAC est le 3-acetyl-4-hydroxy-6-méthyl-pyran-2-one. Il est issu des sources naturelles et il a été obtenu pour la première fois par chauffage de l'acétoacétate d'éthyle. [7]

Ce composé qui a été isolé à partir de sources naturelles joue un rôle important dans la synthèse organique. Il est utilisé dans la préparation de nouveaux dérivés fonctionnels à large spectre d'application. [7]

Nous sommes intéressé à avoir une idée sur cette molécule puisqu'elle notre ligand utilisé dans notre simple étude est un dérivé de DHA.

I-4-a) Structure de l'acide déhydroacétique :

3-acetyl-6-méthyl-2,4-dione-5-dihydropyrane a été suggérée depuis longtemps. On observe la position privilégiée de l'hydrogène en position 3 qui est entre trois groupements carbonyles permet d'envisager trois énolisations possibles : 1a, 1b, 1c, les protons des hydroxydes peuvent alors s'ioniser et donner à ce Composé un caractère acide, d'où son nom courant. [8]

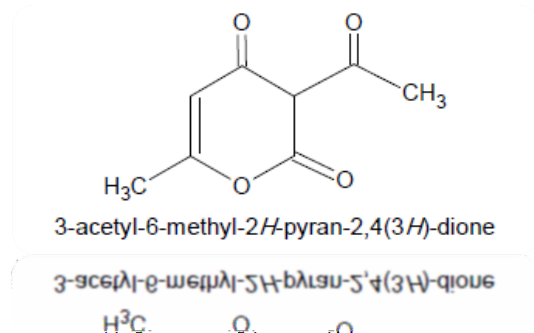


Figure I.10: Structure de DHA.

- Les différentes structures possibles du DHA : [8]

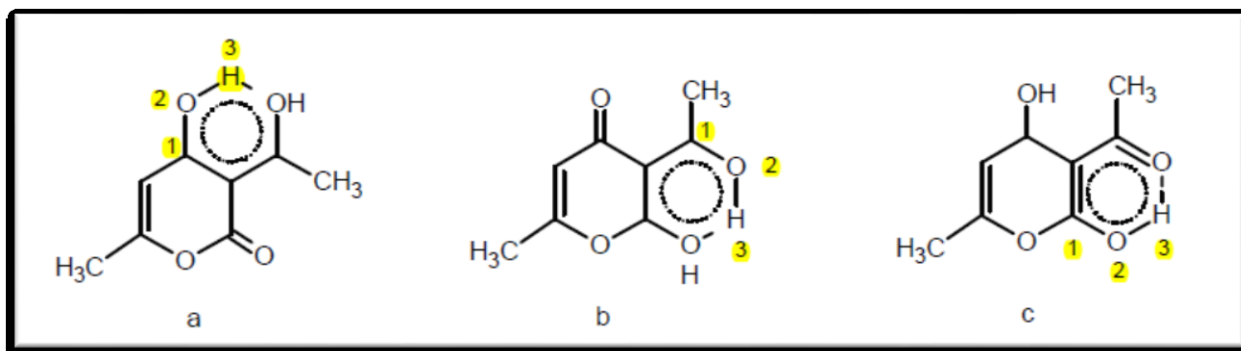


Figure I.11: Représentant les différentes structures possibles du DHA.

I-5 Conclusion :

La bibliographie faite dans ce chapitre nous a permis de connaître les différentes caractéristiques sur les bases de Schiff obtenues par condensation des aldéhydes ou cétones avec les amines primaires, sur cela, et tant que notre molécule de base de synthèse est DHA, on a donné un bref résumé.

Chapitre I : Généralité sur les bases de Schiff

Les références :

- [1] F. Fenanir « synthèse et caractérisations de nouvelles molécules a effet thérapeutique contenant des ligands (bases de schiff)», Mémoire Magister. Université Ferhat Abbas Sétif -1- .2009. P97.
- [2] A.Boulekroune « Complexes de bases de Schiff avec Mn(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II) : Synthèse, Caractérisation et Activité Antibactérienne ».Mémoire Magister. Université A. Mira Bejaïa .2013.P52.
- [3] F.Kerma « Synthèse de quelques bases de Schiff ».Mémoire Magister. Université Ziane Achour Djelfa .2015.P43.
- [4] <https://www.aquaportail.com/definition-5028-ligand.html.06/06/2021.12:47>
- [5] H. Debab « synthèse et étude du comportement électrochimique de ligands bases de schiff et leurs complexes ». Thèse doctorat. Université Ferhat Abbas -1- Sétif.2018.
- [6] K.Mokhnache, A.Karbab et N.Charef « Les bases de schiff: Classification et Applications ». Laboratoire de Biochimie Appliquée .Université Ferhat Abbas -1- Sétif.2020, Vol 19, P16-22. file:///C:/Users/Pc-Store/Downloads/24280-63741-1-PB%20(5).pdf.
- [7] S. Rahmouni « synthèse, caractérisation structurale de complexes et ligands dérivés de DHA étude électrochimique, théorique et cathecolase activité ».Thèse Doctorat. Université Ferhat Abbas-1-Sétif .2018.P183.
- [8] N. Douadi « Etude comparative de la synthèse des molécules susceptibles d'intérêt pharmacologique catalysée par les hétéropolyacides ».Université Akli Mohand Oulhadj .Bouira. 2015. P 33.

Chapitre II : Les complexes de coordination

Chapitre II : Les complexes de coordination

II-1 Introduction :

Les complexes de coordination jouent un rôle important en chimie organique et organométallique.

En 1963 Ziegler et Natta ont obtenu le prix Nobel de chimie pour leurs travaux dans ce domaine, qui ont conduit notamment au développement de catalyseur basée sur les métaux de transition.

L'importance des complexes de coordination déborde largement le cadre de la chimie organique de synthèse. En effet, la chlorophylle, vitale pour la photosynthèse des plantes, est un complexe de magnésium et l'hémoglobine qui apporte l'oxygène aux cellules des êtres vivants est un complexe de fer. [1]

II-2 Généralité sur les complexes de coordination

II-2-1 Définition :

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou de plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands. Cette entité peut être électriquement neutre, chargée positivement ou négativement; donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination. [2]

C'est une association entre un acide de Lewis **M** et une base de Lewis **L** pour former une liaison covalente de coordination. [1]

II-2-2 Types 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 données dans le tableau 1 sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaire). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (tri nucléaire), polymétallique (polynucléaire). [1]

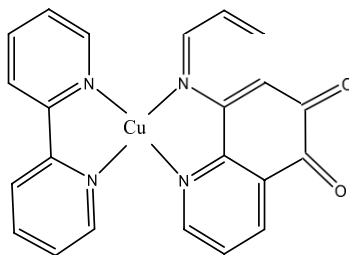


Figure II.1 : exemple d'un complexe monométallique.

Chapitre II : Les complexes de coordination

La géométrie des complexes peut être identifiée selon le nombre des sites donneurs d'électrons des atomes qui sont coordonnés avec le métal (atome central), et on cite quelques types : complexe avec géométrie tétraédrique, octaédrique, ..

II-2-3 Théorie du champ cristallin :

Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal « atome central » et les ligands, c'est à dire une interaction ionique (atome central charge positive ; ligand avec doublet libre \equiv charge négative). [3]

II-2-4 Importance du ligand Base de Schiff :

L'importance des bases de Schiff réside dans leur utilisation comme antibactérienne, antifongique, anti tuberculose, anticancéreuses et anti tumeurs, ainsi que leurs capacités de capturer des ions métalliques. Les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie analytique et industrielle, comme elles ont l'habitude de résister à la corrosion des métaux. [4]

1-En catalyse :

Les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employées dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple: des réactions d'époxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition. Des complexes de Co(II) avec la base de Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfines. Certains complexes de cuivre, attachés à des acides aminés, augmentent le taux d'hydrolyse (de 10 à 50 fois) plus que l'ion de cuivre (II) seul. [4]

2-En biologie :

Ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec Le Co et Fe montrent une activité bactériostatique vers B. Sublitis, E. Coli et S. Aureus. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff composés du furfural, semi-carbazide et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne. D'autres applications biologiques peuvent être citées: antifongique, anti oxydantes et diurétiques, antiviral, insecticide, anti-inflammatoires, anti-tumeur et cytotoxique. [4]

3-En polymère :

Ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényle et vinyle.[4]

Chapitre II : Les complexes de coordination

4-En magnétisme :

Ils sont utilisés comme aimants moléculaires (de tailles étendues) ou molécules à haut spin (de tailles nanométriques). G.Leniec et al ont déterminé des interactions antiferromagnétiques fortes entre les complexes de Gd(III) et la diminution de moment magnétique avec la diminution de la température. [4]

II-3- Généralités sur les métaux :

Les éléments **d** sont les éléments appartenant au **bloc d** de la classification périodique. Leur configuration électronique est en général de type $(n-1)$, avec **n** variant de 4 à 7 et x de 1 à 10.

Les éléments **d** diffèrent entre eux par le remplissage de la sous-couche, la couche externe **s** ne comportant au maximum que deux électrons. Il en résulte de grandes analogies dans leurs propriétés. Par exemple, ils ont la propriété d'exister sous plusieurs degrés d'oxydation. Les éléments **d** font partie d'une plus grande famille que l'on appelle les métaux de transition et qui regroupent les éléments d et f. [5]

II-3-1 Définition d'un métal de transition :

Dans le tableau périodique, les métaux de transition s'insèrent entre les colonnes 3 à 11. Ils correspondent aux groupes IB à VIIB et comprennent les lanthanides et les actinides, leur configuration électronique externe reste en principe la même avec une orbitale **s** saturée ; il y a cependant quelques exceptions (Chrome, Cuivre ...) pour lesquelles l'orbitale **s** n'est occupée que par un seul électron, pour satisfaire la règle de Hund, les couches internes se complètent peu à peu par le remplissage des orbitales **d** par 10 électrons et des orbitales **f** par 14 orbitales. Plusieurs métaux de la plus haute importance technologique ou médical et autre domaine, tel que le fer, cuivre, mercure, nickel, cobalt, chrome, ruthénium ... Les métaux de transition et leurs ions forment de nombreux complexes de coordination ; cette propriété importante doit être mise en relation avec la présence d'orbitales **d** partiellement occupées qui permettent aux atomes et ions d'agir comme accepteurs de liens de coordination, la faible taille des ions des métaux de transition, résulte de la perte des électrons de la couche externe, favorise également la formation de ces complexes . [1]

Chapitre II : Les complexes de coordination

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté avec les métaux de transition (Scandium à Zinc) en rose. Les autres éléments sont colorés par groupes : H (vert), Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (rouge) ; Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (orange) ; B, Al, Ga, In, Tl, Nh (gris) ; C, Si, Ge, Sn, Pb, Fl (jaune) ; N, P, As, Sb, Bi, Mc (vert) ; O, S, Se, Te, Po, Lv (bleu) ; F, Cl, Br, I, At (jaune) ; He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Og (bleu). Les séries des lanthanides (La à Yb) et des actinides (Ac à No) sont indiquées par des symboles * et ‡ respectivement.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																He	
2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	‡ Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
			↓															
			*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	
			‡	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	

Sc Métaux de transition

Figure II-2 : Les métaux de transitions.

II-3-2 Propriétés des éléments de transition :

Les métaux de transition possèdent la caractéristique de conduire l'électricité et ils présentent pour certains une toxicité élevée.

Les métaux de transition ont une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus la cohésion du métal est grande.[6]

II-3-2-1 Le Ruthénium :

Il est un métal blanc à gris argent, de densité avoisinant 12,2 (platinoïde léger avec Rh et Pd) et de lustre métallique caractéristique. Il appartient au système cristallin hexagonal, en particulier caractérisé par un réseau hexagonal compact.

Il s'agit d'un métal relativement dur, mais cassant. Il fond vers 2 330 °C et bout vers 4 100 °C. Il a des propriétés analogues à l'osmium et au platine.

Milieux chimiquement agressifs, aux acides et aux bases. Il est inaltérable à l'air et insoluble dans l'eau, il est pratiquement inattaquable par les acides, y compris par l'eau régale, à moins d'ajouter du chlorate de potassium, opération qui rend l'oxydation explosive.

Il est facilement soluble dans les bases fondues. Ce métal, en poudre de plus ou moins grande surface spécifique, est un catalyseur polyvalent. Il sert à favoriser l'hydrogénation, comme certaines réductions et oxydations. [7]

II-3-3 Importance du Ruthénium et leurs complexes de coordination :

II-3-3-1 Importance du Ruthénium :

Les bougies d'allumage haut de gamme ont des électrodes recouvertes d'un alliage de platine et de ruthénium.

En alliage, le ruthénium permet de rendre résistants le platine et le palladium et d'en faire par exemple des électrodes ou des plumes pour stylo. Il renforce également la résistance du titane à la corrosion.

Il sert à la fabrication de disques durs depuis 2001. Il s'agit d'un revêtement de trois atomes d'épaisseur entre deux couches magnétiques. Ce matériau permet actuellement de stocker jusqu'à 25,7 Gb/in² et permettra d'atteindre les 400 Gb/in².

Supraconducteur en alliage avec le Mo à des températures inférieures à 10,6 K.

- Il permet de catalyser la décomposition de l'acide formique (HCOOH) en dihydrogène (H₂) et dioxyde de carbone (CO₂), servant au stockage de dihydrogène pour alimenter une pile à combustible.
- Catalyse asymétrique en chimie organique (réduction de liaison carbonyle, réaction de métathèse).

Dans les cellules photosensibles Grätzel, permettant de produire de l'électricité sur le modèle de la photosynthèse, il est utilisé dans le photo-pigment. Sert comme élément de revêtement de surface dans l'horlogerie et la joaillerie (mouvements, bijoux, etc). [7]

II-4 Les applications de ruthénium :

Le ruthénium a une grande variété d'applications dans divers domaines. Peu d'applications du ruthénium sont énumérées ci-dessous.

Le ruthénium trouve une application à la fois dans l'industrie électronique et dans l'industrie chimique. Dans l'industrie électrique, il est utilisé dans la fabrication de puces électroniques. Chimiquement, il est utilisé sous forme d'anodes pour la production de chlore dans les cellules électrochimiques. Le ruthénium est utilisé comme durcisseur lorsqu'il est mélangé avec d'autres métaux pour former un alliage. Cette caractéristique du ruthénium est utilisée dans la préparation de bijoux en palladium.

Le Ruthénium a également une application en thérapie. Par exemple, l'isotope 106 de Ru a une application dans la radiothérapie des cellules malignes de l'œil. Le RuO₄ est utilisé dans les enquêtes criminelles car il réagit avec toute graisse ou substance grasse contenant des

Chapitre II : Les complexes de coordination

pigments sébacés pour donner une coloration noire ou brune due à la formation de pigments de dioxyde de ruthénium.

Les complexes de ruthénium ont tendance à absorber les rayons lumineux du spectre visible. Cette propriété du ruthénium trouve une application dans la fabrication de cellules solaires pour la production d'énergie solaire. La vapeur de ruthénium se dépose sur la surface du substrat et possède une propriété magnéto résistive. Cette propriété de Ru est utilisée pour créer une couche ou un film sur des disques durs. [8]

II-5 Les applications biologiques :

Les bases de Schiff sont caractérisées par un groupe imine, qui permet de préciser le mécanisme de la transamination et la réaction de racémisation dans le système biologique. [1]. Il présente un effet antibactérien, antioxydant et antifongique dans leurs propriétés biologiques. Les complexes métal-imine ont été largement étudiés en raison d'utilisation antitumorale et herbicide, ils peuvent fonctionner comme modèles pour des espèces biologiquement importantes. Grâce à leur importance dans la vie humaine, les ligands et les complexes sont exploités dans divers domaines [1], parmi les quel on peut citer :

II-5-1 Activité Antioxydant :

II-5-1-1 Définition de l'antioxydant :

Les antioxydants sont des molécules naturelles ou synthétiques qui possèdent la propriété de protéger les tissus vivants d'être endommager par les radicaux libres. Donc inhibe les processus d'oxydation dans ces phases initiales.

Le Pouvoir antioxydant est un caractère déterminant la tendance d'une molécule de piéger les radicaux libres en faible concentration et d'une grande efficacité. [1]

II-5-1-2. Méthodes d'étude de l'activité antioxydant :

Plusieurs méthodes sont utilisées pour évaluer l'activité Antioxydant in vitro par le piégeage des différents radicaux libres, ainsi que la méthode utilisant le radical libre DPPH (diphényl-Picrylhydrazyle). [1]

A) Le piégeage du radical libre DPPH :

Le DPPH (2-2-diphényl hydrazyl-1-picryl hydrazyl) est un radical libre stable de couleur violacée qui absorbe à 517 nm. En présence de composés anti-radicalaires, le radical DPPH est réduit et change de couleur en virant au jaune. Les absorbances mesurées à 517 nm

Chapitre II : Les complexes de coordination

servent à calculer le pourcentage d'inhibition du radical DPPH, qui est proportionnel au pouvoir anti-radicalaire de l'échantillon. [1]

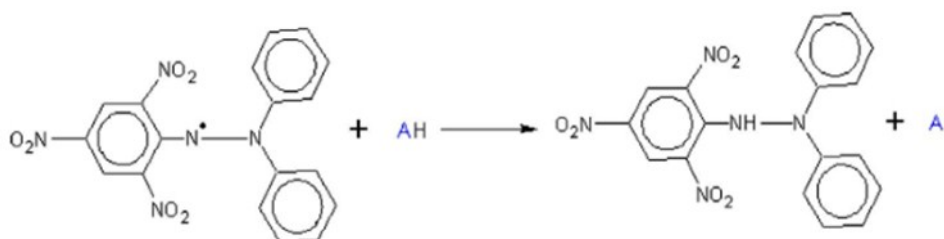


Figure II.3 : réaction de réduction du radical libre 2,2-diphényl-1-picryl hydrazyl.

II-6 Conclusion :

Dans ce chapitre, on a donné un aperçu générale sur les complexes de coordination en général et le complexe $[\text{Ru}(\text{I})_2]\cdot\text{X}$ en particulier, Puis nous avons évoqué l'importance de cette dernière et ses applications biologiques, et un idée sur les métaux de transitions et en particulier le ruthénium, ces applications et caractéristique.

Quelques notions sur l'activité antioxydante aussi été donné brièvement.

Chapitre II : Les complexes de coordination

Les références :

- [1] F.Cherdoud « Synthèse et caractérisation des ligands bases de schiff et leur application biologique ».Mémoire master académique. Université Mohamad Boudlaf M'sila. 2017.P48.
- [2] A.Henni «Synthèses et Caractérisations des Ligands, Complexes de Zinc et Complexes de Zinc-Alcalino-terreux ».Mémoire magister .Universite Abou Bekr Belkaid Tlemcen.2013.P91.
- [3]http://ressources.univlemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/04Chimie_descriptive/res/Chimie_descriptive-el3d.pdf 05/06/2021.18:34.
- [4] H.Tedjani, M.Touansa « Synthèse, caractérisation et application biologique des ligands base de schiff ». Mémoire magister.Université Echahid Hamma Lakhdar, EL Oued. 2018. P56.
- [5]https://uel.unisciel.fr/chimie/elementsdl/elementsdl_ch01/co/apprendre_ch1_01.html.05/06/2021.17:30.
- [6] https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9tal_de_transition.05/06/2021.17:48.
- [7]<https://fr.wikipedia.org/wiki/Ruth%C3%A9nium#:~:text=Propri%C3%A9t%C3%A9s%20physiques%20et%20chimique%20du%20corps%20simple%20m%C3%A9tallique,-Le%20corps%20simple&text=Il%20s'agit%20d'un,Sa%20m%C3%A9tallurgie%20est%20complexe>.05/06/2021.18:13.
- [8] K.Shau,K.Dash et K.Mishra.P.Kashyap « Properties and applications of Ruthénium ». nal chapter 17 .2018.P14. <https://cdn.intechopen.com/pdfs/61475.pdf>.

la Partie Expérimentale

la Partie Expérimentale

Chapitre III : les principes des techniques utilisées

Chapitre III : les principes des techniques utilisées

Chapitre III : les principes des techniques utilisées

III-1 Introduction :

La chimie analytique est la partie de la chimie qui concerne l'analyse des produits, l'identification et la caractérisation des substances chimiques connues ou non. Dans ce chapitre on va parler de la synthèse organique du complexe dont on va donner une idée sur les différents produits et matériels utilisés ainsi que les différentes de caractérisation.

III-2 Matériels et produits :

Le suivi de la réaction et la pureté du produit obtenu a été vérifié et contrôlé par CCM dans un mélange de Dichlorométhane /Ethanol (9/1, V/V) en utilisant des plaques en gel de silice (MERCK, HX616621 ; feuilles aluminium CCM 20X20cm gel de silice 60F₂₅₄), avec une révélation des produits utilisant une lampe UV (VL-6.C 254nm et 365nm).

Le point de fusion du complexe synthétisé a été déterminé en utilisant un appareil de système KOFLER type WME. (Nr 7270) et un fusiomètre (Stuart, melting SMP3) .

Le spectre UV-vis a été enregistré à la température ambiante dans le méthanol (C=10⁻⁵ M) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1700 SHIMADZU relié à un microordinateur équipé d'un logiciel UV-Probe 2.21.

Le spectre IR du ligand synthétisé a été réalisé dans un laboratoire à l'université de FARHAT ABBES à Sétif.

La conductivité : pour mesurer la conductivité molaire comme propriété physique. Utilisant un appareil conductimètre INLABO (7.5....12 V)/DC, RS 232, Cond 730. Elle est mesurée dans le laboratoire (10) chimie à université Mohamed El Bachir El Ibrahimi.

➤ Matériel utilisés:

Ballon de réaction – Réfrigérant –Cristalliseur –Bain de sable –Eprouvette graduée – Becher –Papier filtre – Erlen Meyer– Buchner –Barreau magnétique –Thermomètre – Agitateur magnétique–Balance électrique –Chauffe ballon– Pipette pasteur-micro pipette– plaque CCM.

➤ Les produits utilisés :

Dans notre travail nous avons utilisé les produits suivants sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Chapitre III : les principes des techniques utilisées

Tableau III.1 : Liste des produits utilisés.

Nom	Formule Brute	Masse molaire (g/mol)	Aspect et Couleur
DHA	C ₈ H ₈ O ₄	168	Poudre blanche
I	C ₁₅ H ₁₅ O ₅ N	289	Cristaux vert
Chlorure de ruthenium	RuCl ₃	207.57	Cristaux vert foncé
DPPH	C ₁₈ H ₁₂ N ₅ O ₆	394.32	Poudre violet
TCA	C ₂ HCl ₃ O ₂	163.38	Cristaux incolores
Tampon phosphate	HK ₂ PO ₄ +KH ₂ PO ₄	310.262	Solution incolore
Ferricyanure de potassium	K ₃ Fe(CN) ₆	329.244	Poudre cristalline rouge
Chlorure ferrique	FeCl ₃	162.204	Cristaux noirs à bruns

III-3 Les solvants utilisés :

La liste des solvants utilisés dans toute la partie pratique est présentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2 : La Pureté et l'origine des solvants.

Solvant	Pureté %	Origine
EtOH	100	VWR(CHIMI ALS)
MeOH	99.8	RANKEN
DMF	99.9	Sigma-Aldrich
DMSO	99.9	Sigma-Aldrich
Ether éthylique	99	VWR(PROLABO)
Dichlorométhane	99.9	CARLO ERBA
Acétonitrile	99.5	VWR(CHIMI ALS)

III-4 Modes opératoires :

III-4-1 Synthèse du ligand I:

Synthèse et caractérisation du ligand I : (4-hydroxy-3-*N*-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethanimidoyl]-6-méthyl-2*H*-pyran-2-one):

Le ligand a été synthétisé par nos collaborateurs au laboratoire(09) de chimie organique de la faculté des sciences de la matière de l'université Mohamed El Bachir El ibrahimi Bourdj Bou Arreridj. Dont le mode opératoire a été donné comme suivant :

La synthèse a été réalisée à reflux en utilisant un mélange équimolaire de l'acide déhydroacétique (1.68 g; 0.01mol) et le : 3-hydroxy-4-methoxy aniline (1.39g, 0.01 mol) dans l'éthanol chaud. La recristallisation a été faite dans l'éthanol, le solide récupéré est lavé avec l'éther puis laissé sécher à l'air.

III-4-2 Synthèse du complexe [RuI₂].X :

On fait réagir dans un ballon de 100ml à reflux, un mélange de 2mmol de ligand « I (0.144 g; 0.02mol) » avec le sel métallique « RuCl₃ (0.0707 g; 0.01mol) » dans un volume de 25 ml éthanol absolu, la réaction est laissée sous agitation pendant 3 jours, le solvant a été évaporé par simple distillation, le solide formé est laissé sécher à l'air libre. La pureté du complexe formé a été contrôlée par CCM, le produit est ensuite caractérisé par les autres techniques.

III-5 Méthodes de caractérisation :

III-5-1 Chromatographie sur couche mince CCM :

La chromatographie d'adsorption est une technique de purification et de séparation de composés basée sur la différence d'affinité existant entre ces composés, la phase mobile, qui entraîne les composés, et la phase stationnaire. [1] Cette technique a rapidement supplanté la chromatographie sur papier, car elle est plus rapide et elle est utilisée autant pour les composés polaires que non polaires. [2]

Principe de cette technique :

Lorsque la plaque sur laquelle on a déposé l'échantillon est placée dans la cuve, l'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité. En outre, chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. Cette vitesse dépend d'une part, des forces électrostatiques retenant le composant sur la plaque

Chapitre III : les principes des techniques utilisées

stationnaire et, d'autre part, de sa solubilité dans la phase mobile. Les composés se déplacent donc alternativement de la phase stationnaire à la phase mobile, l'action de rétention de la phase stationnaire étant principalement contrôlée par des phénomènes d'absorption. [3]

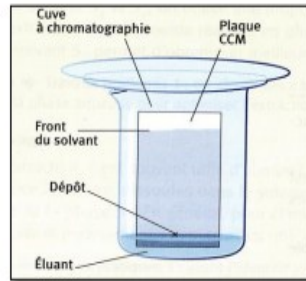


Figure III.1 : Schéma du montage de CCM.

Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique des substances, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale ou R factor (R_f) :

$$R_f = \frac{h \text{ substance}}{H \text{ solvant}}$$

Avec :

h substance : Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache).

H solvant : Distance parcourue par le front du solvant

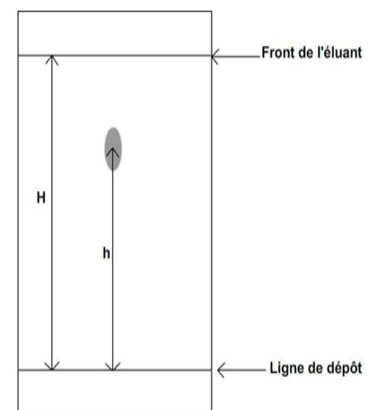


Figure III.2 : Le chromatogramme.

Chaque tache correspond à un constituant et on l'identifie par comparaison du R_f avec un témoin (une même substance migre à la même hauteur dans des conditions opérations identiques). [4]

III-5-2 Technique fusiometrique :

Ce terme désigne le changement d'état d'un matériau quand celui-ci passe d'un état solide à un état liquide. Le point de fusion, notée T_f est la température exacte nécessaire à cette transformation et sa détermination est très importante puisqu'elle est hautement dépendante de la pureté du matériel testé. [5] Il est possible de déterminer la nature d'une substance (identification) par la mesure de sa température de fusion.

Chapitre III : les principes des techniques utilisées

Appareillage :

L'appareil à capillaire est utilisé pour déterminer le point de fusion, l'échantillon est placé dans un capillaire lui-même placé dans un bloc de métal chauffé progressivement. La fusion de l'échantillon est alors repérée visuellement tandis qu'un gradient de température est appliqué au bloc de métal. Cette méthode, bien que plus lente, est néanmoins plus précise. [6]



Figure III.3 : L'appareil à capillaire utilisée pour déterminer le point de fusion.

III-5-3 Méthodes spectrophotométrique :

III-5-3-a Spectroscopie d'absorption dans l'UV visible :

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon.[7]

Elle permet également à nous donner une idée sur les différentes bandes de transition des fonctions chimiques dans la molécule tel que les transitions $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ et aussi les transitions d-d caractérisant la formation des complexes de coordination selon le modèle du champ cristallin

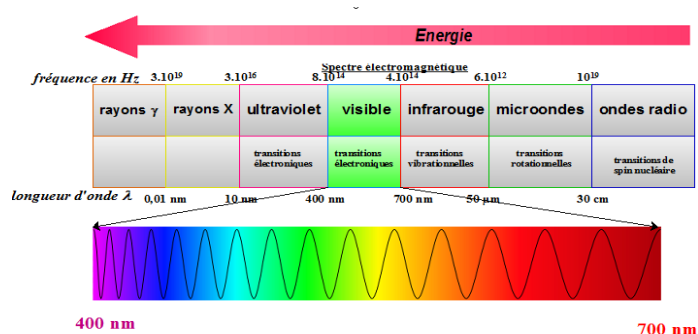


Figure III.4 : Le spectre électromagnétique.

Principe de la mesure, caractéristique principale : La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon l C$), qui montre une

Chapitre III : les principes des techniques utilisées

relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie. [8]

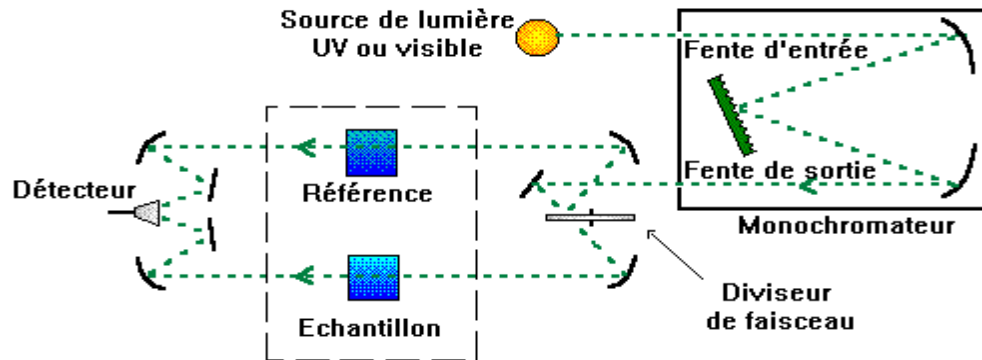


Figure III.5 : Le principe d'UV-Visible.

III-5-3-b La spectroscopie infrarouge(I.R) :

La spectroscopie Infrarouge est une spectroscopie moléculaire d'absorption : la substance étudiée reçoit un rayonnement électromagnétique. Certaines radiations sont absorbées par la molécule. L'examen des radiations absorbées permet d'en déduire des informations sur la structure de la molécule. [9]

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques, c'est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes, son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires. [10]

Le domaine de l'IR s'étend d'environ 700 nm à environ 50 μm ; on y distingue trois intervalles : l'IR proche, l'IR moyen et l'IR lointain. Les longueurs d'onde utilisées en analyse sont celles qui vont de **2,5 μm à 25 μm** . Cela correspond à une gamme de nombre d'onde généralement utilisée est 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . [9]

- Proche infrarouge : (4000 à 12500 cm^{-1})
- Moyen infrarouge : (400 à 4000 cm^{-1})
- Lointain infrarouge : (10 à 100 cm^{-1})

III-5-4 La conductivité :

La conductivité est la mesure de la capacité d'une eau à conduire un courant électrique. La conductivité varie en fonction de la température. Elle est liée à la concentration et à la

Chapitre III : les principes des techniques utilisées

nature des substances dissoutes. En général, les sels minéraux sont de bons conducteurs par opposition à la matière organique qui conduit peu. [11]

Le Principe de la conductivité d'une solution est la mesure de la capacité des ions à transporter courant électrique. Ce passage du courant électrique s'effectue par la migration des ions dans un champ électrique produit par un courant alternatif. [11]

Elle est définie comme l'inverse de la résistance d'un volume de $1,0 \text{ cm}^3$ de solution. Sa mesure s'effectue par l'utilisation d'une cellule de conductivité couplée à un conductimètre, et la conductivité s'exprime en $\mu\text{S}/\text{cm}$. [11]



Figure III.6: Appareil de mesure la conductivité.

III-6 Les protocoles de l'étude de l'activité antioxydante:

III-6-1 Pouvoir réducteur :

1-a- Préparation des solutions :

- Tampon phosphate à 0.2M, Ph 6.6 composé de HK_2Po_4 et KH_2Po_4 ,
- Ferricyanure de potassium [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$] à 1% : 1g /100ml H_2O distillé ,
- Acide trichloracétique (TCA) à 10% : 10g/100ml H_2O distillé,
- Chlorure ferrique (FeCl_3) à 0.1% : 0.1g/100ml H_2O distillé,
- Gamme de 6 concentrations pour les différents extraits et les standards,

1-b Mode opératoire :

- 1.25ml d'extraits ou de standards,
- 1.25ml de tampon phosphate,
- 1.25ml de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$,
- Agitation et incubation 20min à 50°C dans un bain-marie,
- Ajouter immédiatement 1.25ml de TCA,
- 1.25ml surnageant + 1.25ml d' H_2O distillé,

Chapitre III : les principes des techniques utilisées

- 0.5ml de FeCl₃,
- Lecture de l'Abs à 700nm,
- Pour le blanc, l'extrait est remplacé par du méthanol,

1-c Expression des résultats :

Pour chaque concentration, une absorbance est mesurée et les résultats sont représentés sous forme de graphique.

III-6-2 Radical DPPH :

2-a Préparation des solutions :

- Solution de DPPH à 0,1mM dans du méthanol.
- Solution d'extrait et de standards (dans du méthanol) : préparer une solution mère à 1mg /ml et effectuer des dilutions à partir de cette dernière suivant la loi $C_1V_1=C_2V_2$.
- La gamme de 6 concentrations est déterminée après avoir réalisé un essai à 100 ug/ml (valable pour tous les tests qui suivent).
- Prévoir du méthanol pour la lecture.

2-b Mode opératoire :

Allumer tous d'abord le spectrophotomètre et régler λ correspondante (valable pour chaque test),

A l'obscurité mélanger,

- 1,5ml de solution d'extraits ou de standard,
- 0,5ml de solution DPPH,
- Bien agiter,
- Incuber 30min à l'obscurité,
- Mesurer les Abs à 517nm,
- Le blanc de tests contient : 1,5ml d'extrait et 0,5ml de méthanol,
- Le contrôle contient : 1,5ml de méthanol et 0,5ml de DPPH,
- Pour chaque concentration, le test est réalisé en triplicata (pour tous les tests).

2-c Expression des résultats :

Les résultats sont représentés en % d'inhibition :

$$\% \text{ d'inhibition du radical PDDH} = (A_C - A_T) / A_C \times 100$$

Ou : A_C = Abs du contrôle,

A_T = Abs du test- Abs du blanc du test.

Chapitre III : les principes des techniques utilisées

- Calcule de l'IC50 : c'est la concentration inhibitrice à 50%, en d'autres termes c'est la concentration d'extrait ou de standards qui inhibe 50% du radical libre, elle est obtenue par logiciel OriginPro.

III-7 Conclusion :

En conclusion : dans ce chapitre on a parlé de synthétisé de notre complexe, les techniques utilisées pour étudier ses caractéristiques, ainsi que la connaissance de ses activités biologiques (anti oxydantes), à travers ses informations, on a obtenu les résultats énoncés le long du chapitre IV.

Chapitre III : les principes des techniques utilisées

Les références :

- [1] A. Bourgeois, E.Thummen « Fiche sur la technique de la chromatographie sur couche mince ».2002.<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/chromatographie/fiche-sur-la-technique-de-la-chromatographie-sur#:text=La%20chromatographie%20d'adsorption%20est,compos%C3%A9s%2C%20et%20la%20phase%20stationnaire>.
- [2] [https://www.etudier.com/dissertations/Chromatographie-Sur-Couche-Mince-Ccm.université Dr. Molay.saida. 26-05-2021](https://www.etudier.com/dissertations/Chromatographie-Sur-Couche-Mince-Ccm.université%20Dr.%20Molay.saida.26-05-2021). P6.
- [3]<http://www.ycees.ac-rouen.fr/galilee/iesp27/chromato/chromatographie3.htm>.Méthodes chromatographique 26-05-2021.
- [4]H.Touabet , A.Boudaha « synthèse de nouveaux complexes des métaux de transition Cu , Co et Ni d'un ligand base de schiff ».mémoire master. Université Mohamed El Bachir Elibrahimi Bourdj bou arreridj.2018. P42.
- [5] N.Boumazza , N.Hasni « synthèse, caractérisation et évaluation de l'activité antioxydante des molécules d'intérêt biologique ».Mémoire master. Université de Guelma.2020.95P.
- [6]A.Djendel « Synthèse, Caractérisation,Oxydation Biomimétique Du Catechol Utilisant Des Complexes Formes In Situ Avec Des Hydrazones ». Mémoire master. Université Mohamed El Bachir El Ibrahimy –Bordj Bou Arreridj.2019.P121.
- [7]A.Eloi«Introduction a la spectroscopie UV-Visible ».2012.
<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible>.
- [8] B. Dustou , L.Latapie « Spectrophotomètre UV-Visible ».2019.
<https://lgc.cnrs.fr/wp-content/uploads/2019/05/Spectro-UV-cor.pdf>.
- [9] D.Jean « La spectroscopie IR ».10P.
- [10] « Technique spectrométrique, spectrométrie d'absorption infrarouge ». 2015.75P.
[//ww2.cnam.fr/physique/DOCUMENTS/POLYS/PHR101/PHR101-IRTF-15-12-08.pdf](http://ww2.cnam.fr/physique/DOCUMENTS/POLYS/PHR101/PHR101-IRTF-15-12-08.pdf)
- [11] « Détermination de la conductivité : méthode électrométrique ». Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.2015.9P.
<https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA115Cond11.pdf>

Chapitre IV : résultats et discussion

Chapitre IV : résultats et discussion

IV-1 Introduction

Suite à la synthèse donnée dans le chapitre précédent on va parler dans ce présent chapitre de:

1. La caractérisation par les méthodes spectroscopiques (IR, UV) et les autres techniques tel que la conductivité et le point de fusion, la discussion des résultats obtenus dont lesquelles sera donner une proposition de la structure du complexe $[\text{Ru}(\text{I})_2] \cdot \text{X}$
2. Une étude de l'activité antioxydante ligand et son complexe sera aussi discutée dans ce chapitre

IV-2 synthèses du ligand et du complexe $[\text{Ru}(\text{I})_2] \cdot \text{X}$:

IV-2-1 Synthèse du ligand I :

Le mécanisme réactionnel de synthèse du ligand I, est donné comme suit :

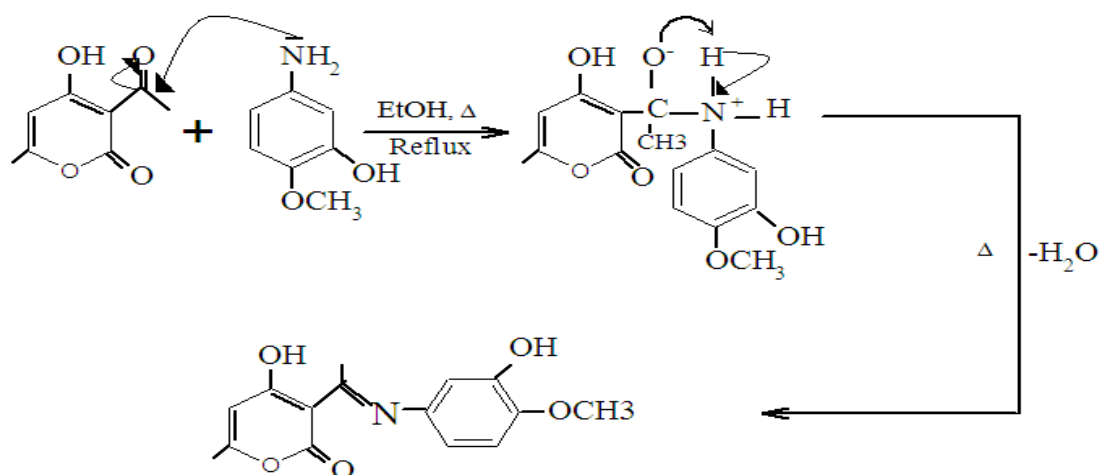


Figure IV.1 : Réaction de synthèse du ligand I.

IV-2-2 Synthèse de $[\text{Ru}(\text{I})_2] \cdot \text{X}$:

La réaction de synthèse de notre complexe est donnée comme suit :

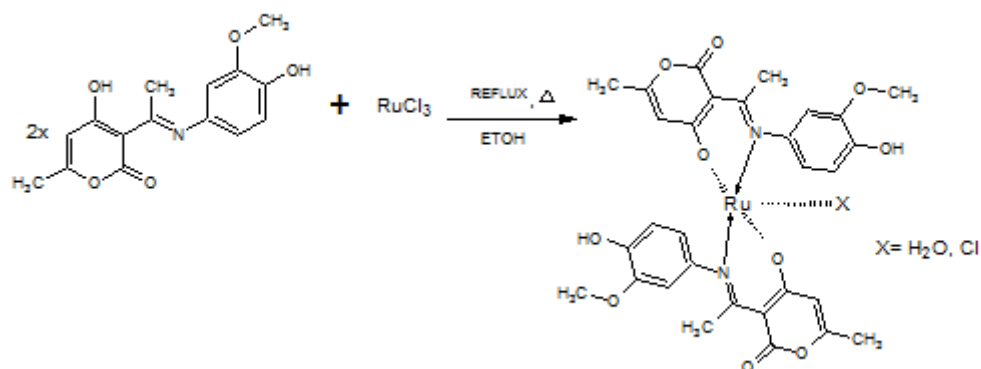


Figure IV.2 : Réaction globale de synthèse du $[\text{Ru}(\text{I})_2] \cdot \text{X}$.

IV-3 Propriétés Des Composés Synthétisé :

Les résultats de la caractérisation physico chimique du ligand **I** sont donnés dans cette partie, dont notre objectif est de faire une comparaison avec ceux obtenus du complexe synthétisé afin de confirmer la réussite de la complexation de ce ligand avec le métal Ruthénium.

Les produits obtenus sont des poudres solides, stable à l'air. Le rendement, le point de fusion sont répertoriés dans le **tableau (IV.1)**.

Tableau IV.1 : Propriétés Des Composés Synthétisés.

Composé	Formule brute	M (g/mol)	Couleur	Rf	Conductivité $\mu\text{S/cm}$	T _f (°C)	Solubilité	Rdt %
I	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$	289	Poudre cristalline verte	0.8	-	175	CH_2Cl_2 (à froid) Ethanol (à chaud)	68
Ru(I)₂.X	$(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N})_2$ Ru. X	785.57	Aubergine foncé	0.66	5	>350	Méthanol, DMF, CH_3CN , DMSO	72

IV-4 Analyse spectrale par UV-Vis :

Les spectres UV-visible du ligand et son complexe sont enregistrés dans une solution de DMF à très faible concentration entre 200 et 1200nm, à température ambiante en utilisant des cellules en quartz standard de 1cm.

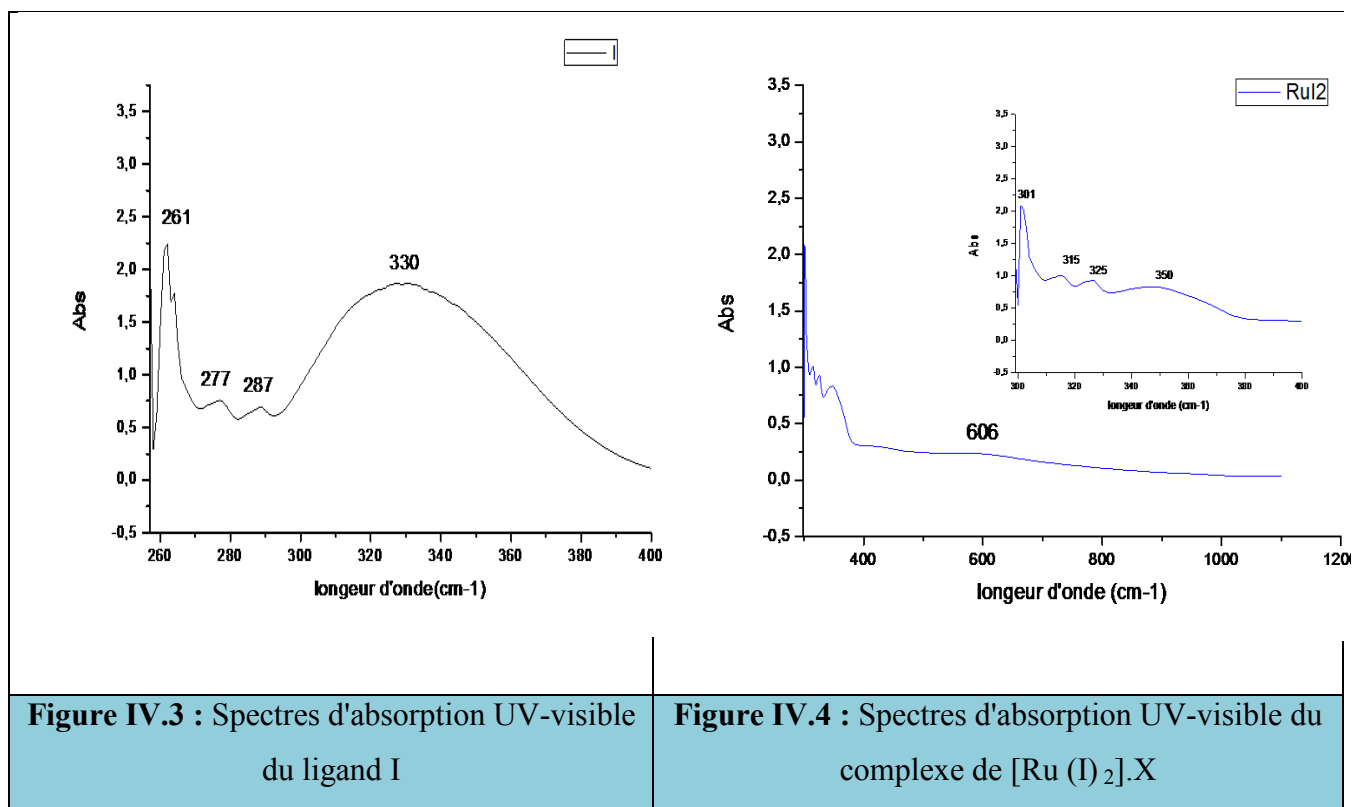
La figure (IV.3) illustre le spectre UV-visible du ligand, qui présente une bande d'absorption intense à 330 nm et qui peut être attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupe C=N [1]. En conjugaison avec le système aromatique.

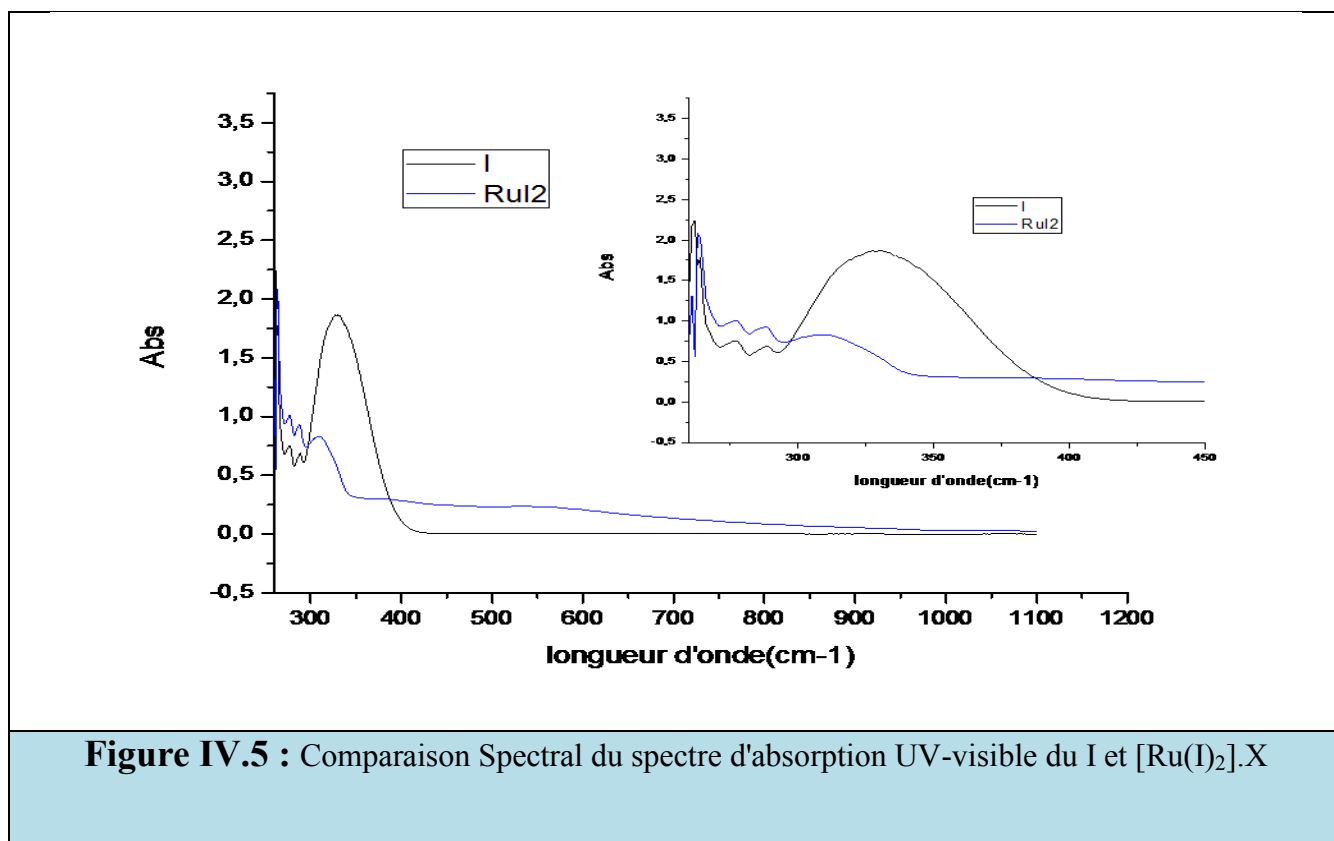
Les transitions qui apparaissent dans l'intervalle 261- 287 nm sont attribués aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ des fonctions chimiques OH, OCH_3 , C=O et du système aromatique.

Chapitre IV : résultats et discussion

Pour le spectre d'absorption UV-vis du complexe de Ruthénium $[\text{Ru}(\text{I})_2].\text{X}$ (**Figure(IV.4)**) enregistré dans le domaine 300-900nm en milieu DMF :

En comparaison avec le spectre du ligand (figure. **IV.5**), il y a un déplacement hypsochrome de 20nm de La bande, se situant au tour de 350 nm qui est attribué à la transition $\pi-\pi^*$ du chromophore azométhine ($\text{C}=\text{N}$), Ceci s'explique par l'électronégativité de l'atome d'oxygène exerçant un effet électroattracteur sur le centre métallique conduisant à une augmentation de la densité électronique sur la liaison C-O qui entraîne l'augmentation de la valeur de la constante de force de liaison. Ce phénomène renforce donc la coordination du métal de transition avec les oxygènes des deux phénolates du cycle DHA, un épaulement très clair vers 606 nm [1] est attribué à la transition d-d qui nous confirme la coordination du métal (Ru) avec les sites donneurs d'électrons les atomes d'oxygène et d'azote.

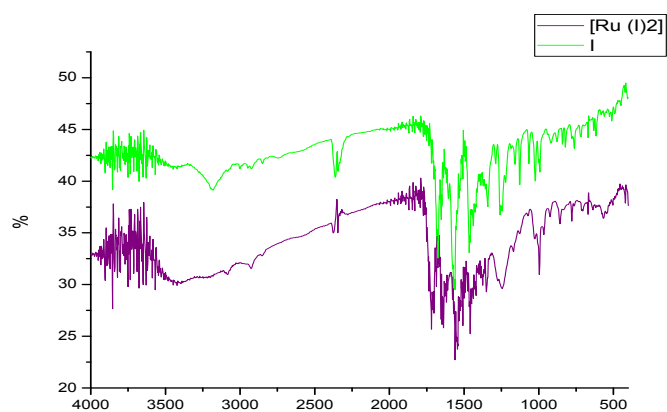
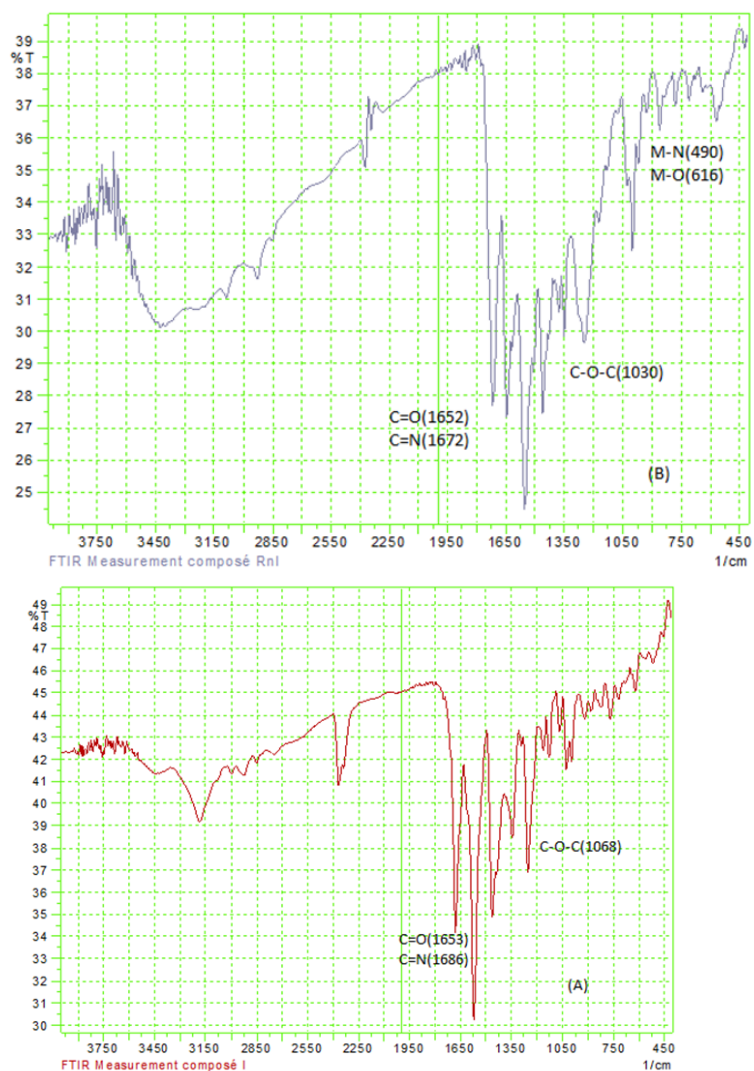




IV-5 Analyse spectrale par Spectroscopie infrarouge (IR) :

Les analyses en infrarouge ont été menées sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 1000 FTIR à double faisceau, muni d'un système d'acquisition à transformée de Fourier, le KBr est le support utilisé pour la préparation des pastilles, les spectres sont tracés entre 450 et 4000 cm^{-1} [2].

Les vibrations d'élongation sont les plus importantes des groupements Fonctionnels présents au sein des structures, Les bandes d'absorption caractéristiques pour le ligand I et $Ru(I)_2$ sont représentées dans la **figure IV.6** :



(c)

Figure IV.6 : (A) Le spectre IR de ligand I, (B) Le spectre IR de composé $[\text{Ru}(\text{I})_2] \cdot \text{X}$, (C) superposition des spectres du ligand et son complexe.

Chapitre IV : résultats et discussion

Les spectres IR pour le ligand présente une bande fine à environ 3415 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration des groupements hydroxyle (O-H libre). Cependant Une bande large apparait vers 3189 cm^{-1} pour $[\text{Ru}(\text{I}_2)]\cdot\text{X}$ attribuée à la vibration des groupements hydroxyle (O-H_{libre}), ces bandes .Sont assimilés à la présence des molécules d'eau.

Pour les deux composés, la présence d'une bande à environ 1169 cm^{-1} pour I et 1159 cm^{-1} pour $[\text{Ru}(\text{I}_2)]\cdot\text{X}$ attribuée à la vibration des groupements hydroxyle (O-H liée) . du cycle phénolique

La vibration de la liaison C-H_{arm} est environ $2375\text{-}2361\text{ cm}^{-1}$ confirme la présence du groupement C-H du cycle aromatique, La bande trouvée dans l'intervalle $1459\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la fonction (C=C) du cycle aromatique.

Le spectre IR du ligand de la fonction (C = N) donne une vibration au voisinage de 1686 cm^{-1} par rapport à son complexe à 1672 cm^{-1} , cela fait apparaitre un décalage clair dans les fréquences des bandes d'azométhine, ce qui indique que l'atome d'azote du groupe azométhine est coordonné au métal, ce déplacement bathochrome peut être expliqué par l'augmentation de la délocalisation d'électrons à travers le centre du métal nouvellement coordonné. [3]

Les bandes d'absorption de la fonction carbonyle (C= O) apparaitre à 1653 et 1652 cm^{-1} pour I et $[\text{Ru}(\text{I}_2)]\cdot\text{X}$ respectivement. [4]

La vibration des groupements C-N peut être apparait à $1247\text{-}1259\text{ cm}^{-1}$ et la vibration des groupements C-O-C à $1068\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ pour I et $[\text{Ru}(\text{I}_2)]\cdot\text{X}$ respectivement. [5]

En outre, de nouvelles bandes apparaissent de 616 et 490 cm^{-1} dans les spectres des complexes métalliques qui sont attribués à $\nu(\text{M-O})$ et $\nu(\text{M-N})$, respectivement, ce qui confirme la coordination tétradenté du Ruthénium(II), avec le ligand.

IV-6 Etude de l'activité antioxydant :

L'activité antioxydant du ligand et son complexe a été réalisée au niveau de laboratoire (09) de chimie organique université Mohamed El Bachir El Ibrahimi. Selon les deux méthodes : test de réduction DPPH et le pouvoir réducteur.

IV-6-1 Test DPPH :

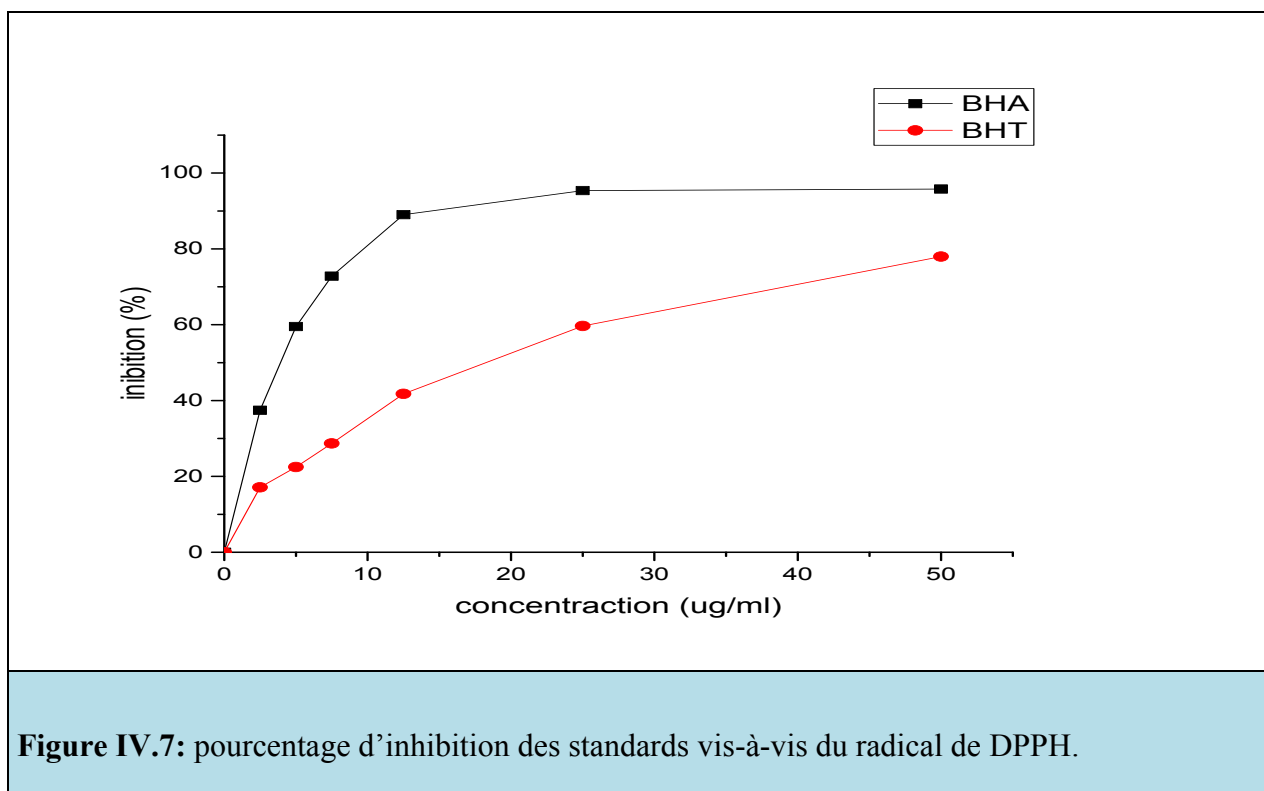
Cette méthode est basée sur la mesure de la capacité des antioxydants à piéger le radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazil (DPPH.). Ce dernier de couleur violette se réduit en présence des capteurs de radicaux libres, en 2,2'-diphényl-1-picrylhydrazine de couleur jaune en acceptant un atome d'hydrogène. Ceci permet de suivre à l'aide d'un spectrophotomètre la cinétique de décoloration à 517 nm. Ce test est très utilisé, car il est rapide, facile et non couteux. [6]

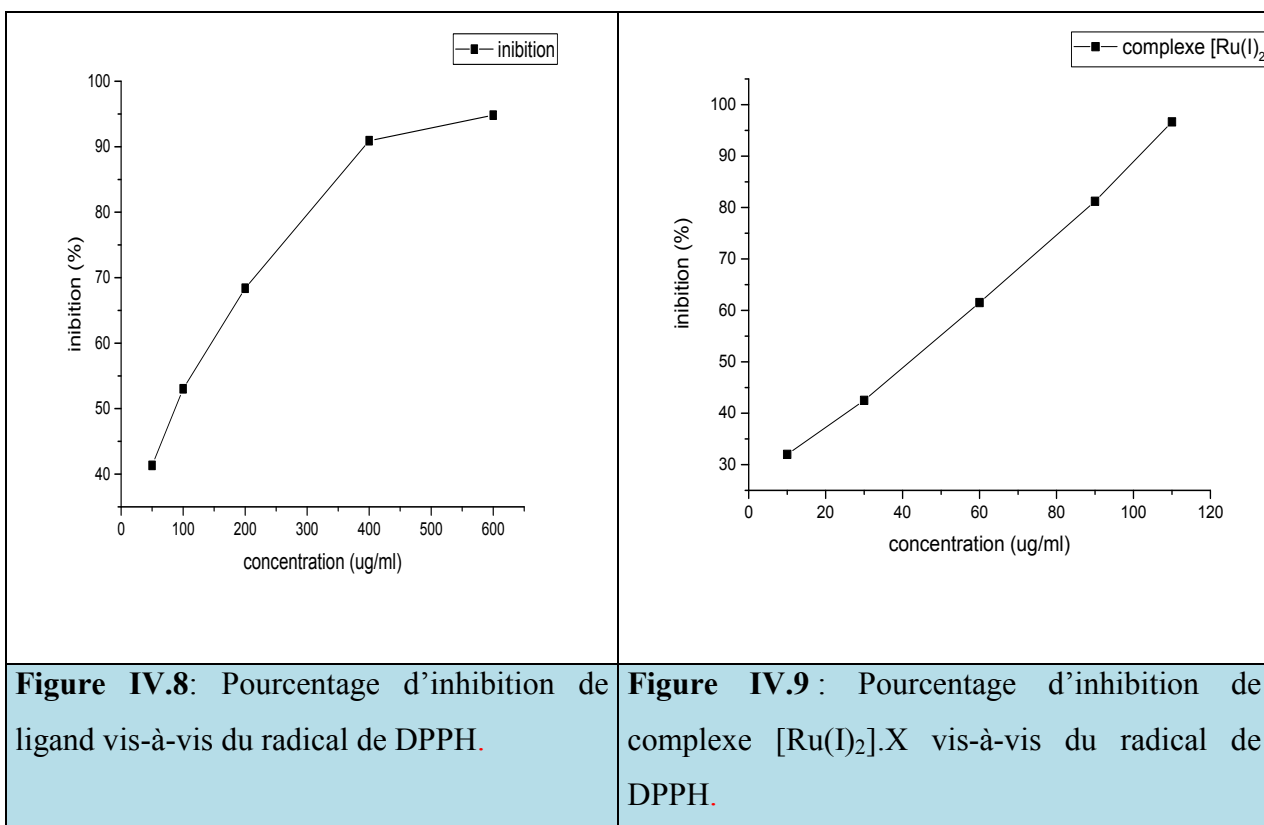
Le résultat obtenu a été utilisée pour calculer le pourcentage d'inhibition selon l'équation suivante :

$$I\% = [(A_{\text{blanc}} - A_{\text{échantillon}}) 100] / A_{\text{blanc}}$$

Chaque point expérimental est exprimé en termes de valeur moyenne de trois tests.

Les trois **figures (IV.7-8-9)** représentent le pourcentage d'inhibition des trois produits testé en fonction de la concentration.





Les résultats ont révélé que le ligand et son complexe Ru(II) présentent une bonne activité en tant qu'agents de radicaux libres « Plus la concentration est élevée, plus l'inhibition est élevée ».

A partir de ces figures on peut calculer la valeur de IC_{50} (c'est la concentration nécessaire pour la réduction de 50% de radical DPPH), plus la IC_{50} est faible plus l'antioxydant est puissant. (Figure IV.10).

Les IC_{50} calculés sont représentés sur la figure suivante :

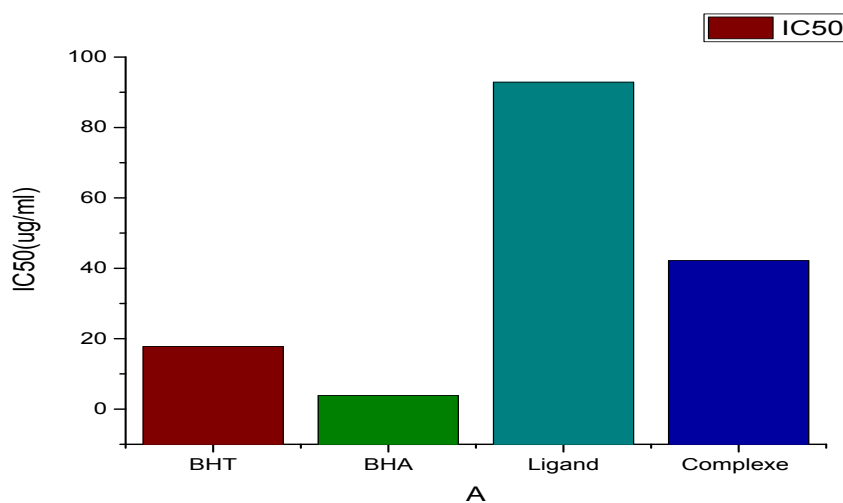


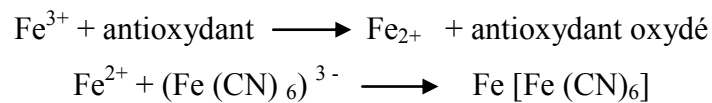
Figure IV.10 : IC_{50} des produits synthétisés et les standards.

Chapitre IV : résultats et discussion

Les valeurs de IC_{50} du complexe Ru(II) est plus faible ($42,18\mu\text{g/ml}$) par rapport à celle du ligand ($92,87\mu\text{g/ml}$). Cela signifie que le complexe Ru(I)₂ est le plus actif, mais cette activité reste faible par rapport au standard utilisés qui ont donné des valeurs de IC_{50} égales à $3,85\mu\text{g/ml}$ et $17,76\mu\text{g/ml}$ pour le BHA et le BHT respectivement.

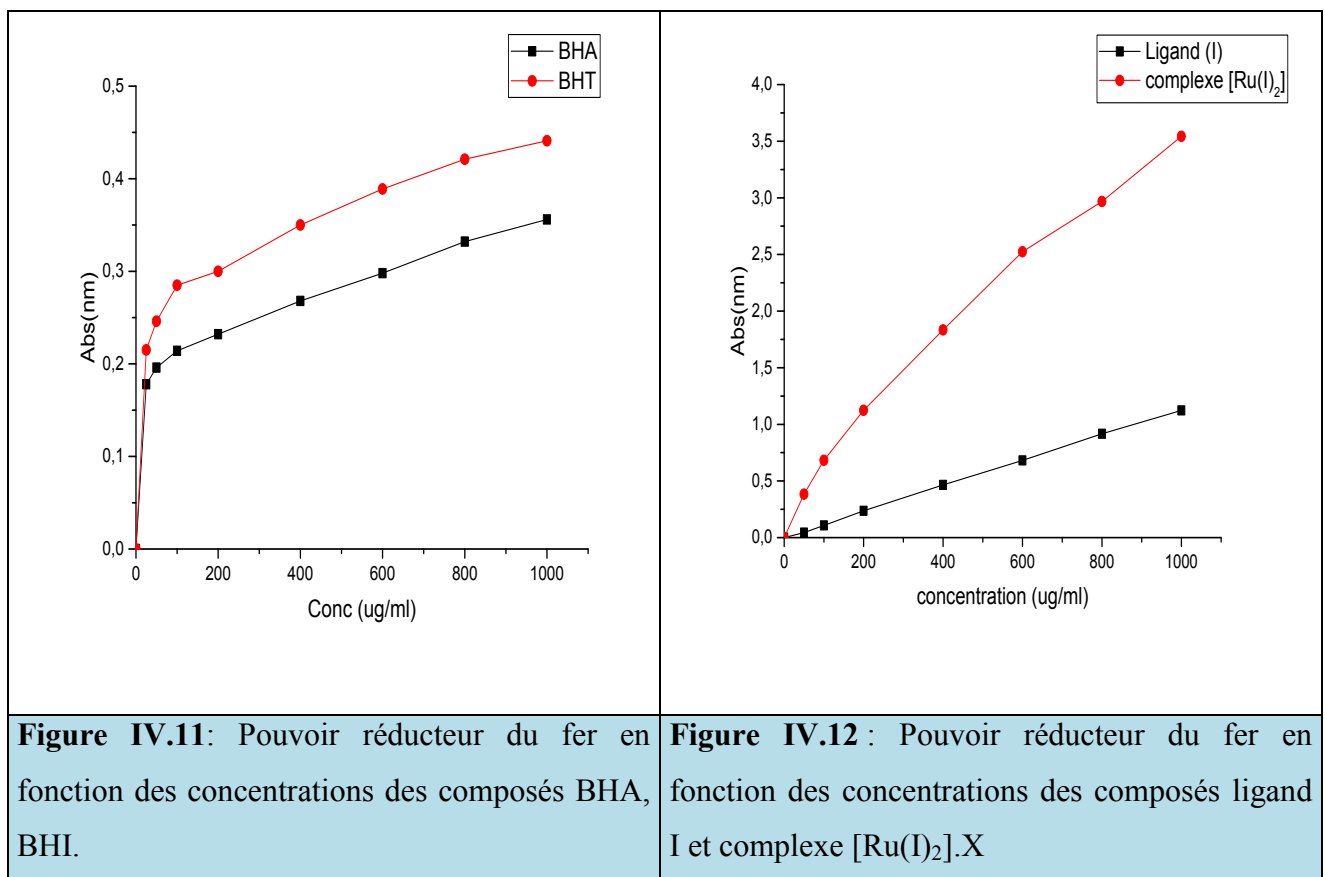
IV-6-2 Test pouvoir réduction :

Le test du pouvoir réduction détermine la capacité d'une molécule antioxydante à réduire le fer ferrique du complexe ferricyanide Fe^{3+} en fer ferreux Fe^{2+} . Cette réduction se traduit par une coloration verte dont l'intensité est proportionnelle au pouvoir réducteur.



Le pouvoir réducteur du ligand et de son complexe et les standards BHT, BHA ont été évalué selon la procédure décrite par Oyaizu (1986). [4]

La variation de l'absorbance avec la concentration des produits sont présentés graphiquement dans la **Figure (IV. 11-12)**.



Chapitre IV : résultats et discussion

D'après la courbe, Absorption = f (concentrations), il en résulte que le pouvoir réducteur de tous les composés dépend de la concentration.

En outre, les valeurs EC_{50} des composés et de standards ont également été calculées (**figure IV.13**). Nous rappelons que la concentration effectrice EC_{50} est la concentration de l'échantillon qui correspond à une absorbance égale à 0,5.

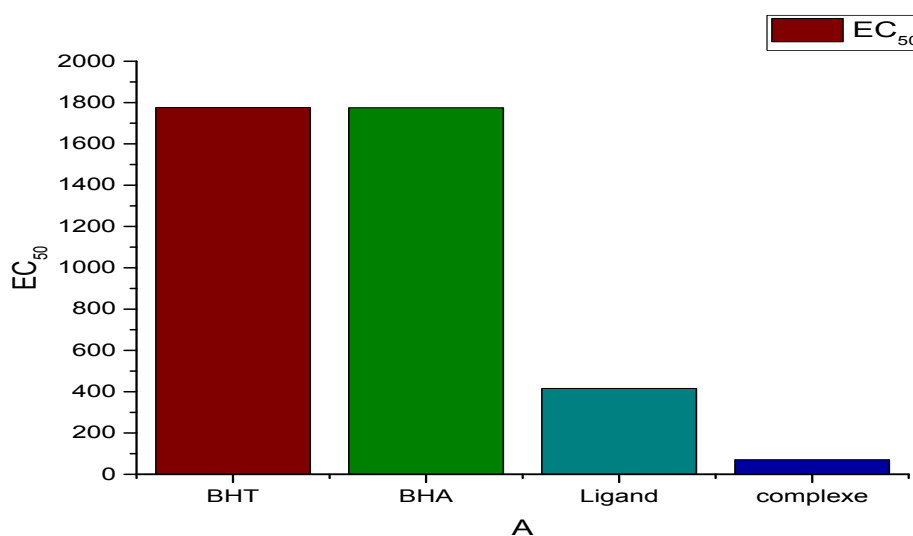


Figure IV.13 : EC_{50} des produits synthétisé et les standards.

D'après les figures les valeurs de EC_{50} sont inférieure à ceux des standards cela signifie que notre produit est plus actif que les standards. D'autre part la comparaison entre ligand et ce complexe montre que le complexe est plus actif que le ligand avec un EC_{50} très faible égale à 415.45 μ g/ml et 70.45 μ g/ml.

IV-7- Conclusion :

Dans ce chapitre on a donné les résultats et discussions de notre travail (UV-vis ,IR, activité anti oxydante)

Chapitre II : Les complexes de coordination

Les références :

- [1]N. Bounab et al. « Synthesis, electrochemical and heterogeneous electrocatalytic behaviors of a novel non symmetrical copper(ii) complex j fundam appl sci». 2019, 11(1), 492-512
- [2]A. Djendel « synthèse, caractérisation, oxydation biomimétique du catéchol utilisant des complexes formes in situ avec des hydrazones ».mémoire master. Université Mohamed El Bahir El Ibrahimy –Bordj Bou Arreridj.2019.P82.
- [3]A. Ourari, M. Khelafi, D. Aggoun, A. Jutand, C. Amatore, Electrocatalytic oxidation of organic substrates with molecular oxygen using tetradentate ruthenium(III)-Schiff base complexes as catalysts *Electrochimica Acta* 75 (2012) 366–370
- [4] Tahani I. Kashar. Amal H. El-Sehli « Synthesis, characterization, antimicrobial and anticancer activity of Zn(II), Pd(II) and Ru(III) complexes of dehydroacetic acid »hydrazine»file:///C:/Users/issaminfo/Downloads/article%20complexe%20Ruthenium+DHA.pdf. 2013.14:10.30/06/2021.
- [5]N.Chitrapriya, V.Mahalingam, M,Zaller ,R.Jayabalan , K.Swaminathan ,K.Natarajan. « Synthesis, crystal structure and biological activities of dehydroacetic acid complexes of Ru(II) and Ru(III) containingPPh3/AsPh3».https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0277538707006857#.14:25.30/06/2021.
- [6] K. Douadi «Synthèse, étude structurale et mise au point du comportement pharmaceutique d'une nouvelle série de molécules bioactives» .mémoire doctorat. Université Ferhat Abbas - Setif1 .2020 .P157 .

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, on a pu synthétiser et caractériser par les méthodes physico-chimiques (IR, UV,...) un complexe d'un métal de transition Ruthénium (III).

Le produit obtenu avec un rendement de 72% est un point de fusion supérieure à 350 °c est stable a l'air et possède une bonne activité antioxydante par effet du radical libre DPPH de même pour le test du pouvoir de réducteur, ces résultats ont été comparée avec ceux trouvé pour le ligand (I) qui est lui-même présente une activité meilleur par rapport à celle trouvé dans les standards BHA et BHT.

En perspective, cette étude sera complétée par les autres techniques d'analyses (micro-analyse, spectre de masse, RMN, DRX) pour avoir une idée sur la structure exacte du complexe trouvé.

D'autres application seront aimé de les étudier telle que l'activité anti microbienne, anti bactérienne, pour avoir plus de propriétés.