

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ
BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Thème

*Synthèse, caractérisation des chalcones et étude
électrochimique d'un complexe de Ru(III)*

Présentée Par :

Ayadi khadidja et Labidi Amina

Le : juin 2022

Jury de soutenance :

Président : M^r KHELLADI Mohamed Redha, Pr, Université B.B.A.M.E.B.E.I
Encadreur : M^{me} TABTI Salima, MCA, Université B.B.A.M.E.B.E.I
Co-Encadreur : M^{elle} AGGOUN Djouhra, MCA, Université Sétif 1
Examineur : M^{elle} MEHRI Mouna, MCB, Université B.B.A.M.E.B.E.I

Dédicaces

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 l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde, à toi mon papa **kamal**.*

*A la précieuse offre du dieu, la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de Mon cœur, ma vie et mon bonheur, celle qu'a m'encouragé et pour votre patience qui m'a toujours donné de la force pour continuer et prospérer dans la vie; maman que j'adore **Salima**.*

Trouvez ici, cher papa et chère mama, Le fruit de tant de dévouements et de sacrifices ainsi que l'expression de ma gratitude et de mon profond amour. Puisse Allah vous accorder santé, bonheur, prospérité et longue vie Afin que je puisse un jour combler de joie vos vieux jours.

*A mes adorables frères **Bilal** et sa femme **Achwak**, **Abderrzak** et sa Femme **Ilham** ,**Youcef Zouhir** et ma sœur **Aycha** et leurs enfants **Mouataz billah** ,**Feras** ,**Rahma**.*

*A mes grand parent que dieu les protège ,**Brahim** , **Horiya** et **Garmeya**.*

*A mes oncles **Abdelhalim**, **Sadek**, **Nacir**,**Fateh** et **kamal** et leurs familles.*

*A mes tendres tantes **Rasika**,**Samah** et **Naenaea**.*

*A mes cher cousines **Rim**, **Samiha** ,**Nadya**,**Wahiba**.*

*A mon adorable, ma moitié, mon binôme **Amina** pour son soutien morale, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet*

*A mes professeurs **Tabti Salima** et **Aggoun Djohra** un remerciement particulier et sincère pour tous vos efforts fournis*

*A Mes amis, pour les souvenirs et les bons moments qu'on a vécu ensemble, à qui je souhaite beaucoup de réussite et succès; **Chahinez**, **Ines**, **Narimène** , **Hadjer** , **Imen**, **Rania**, **Lynda**, **Hanifa**, **Naima**, **Anfel** , **Roqaya** et **Khaoula**.*

*Et à la fin, je **me** remercie pour mon travail et ma diligence, et je souhaite le succès de dieu dans Ma vie.*

Ayadi khadidja

Dédicace

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 **Toufik** 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'acessé de m'encourager, ma mère "**Merzaka** " ***Je t'aime tellement maman****

*A mes frères **Abed el jalile** , **Abed el rahmane***

*A mes très chères sœurs **Chayma**, **Aya***

*A ma très chères grand-mère **kaltum** que dieu prolonge ta vie*

*A ma chérie **Hanen** et ses belles filles **Nour al yaqine** , **Marewa** , **Lujain** et **Assile***

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 très chère cousines enqui j'ai toujours trouvé soutien et réconfort.

*A Mes amis, pour les souvenirs et les bons moments qu'on a vécu ensemble, à qui je souhaite beaucoup de réussite et succès; **Chahinez** , **Ines** , **Narimène** , , **Hadjer** , , **Imen**, **Rania**, **Lynda**, **Hanifa**, **Naima**, **Anfel** , **Roqaya** , **Khaoula**, **Tiziri** , **Nourehane** , **Namira** , **Roumaissa**.*

*A mes professeur **Tabti Salima** et **Aggoun Djohra** un remerciement particulier et sincère pour tous vos efforts fournis.*

A mes tontons et tantes n'oubliez pas mes oncles qui ont toujours été pour moi le plus grand soutien dans mon parcours universitaire ou même dans la vie.

A tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation

*A ma adorable, ma moitié, mon binôme **khadidja** pour son soutien morale, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*Je t'aime et merci d'être avec moi et j'espère que vous continuerez à m'encourager Pour toute la famille **Labidi** et **Labachi***

Amina Labidi

Remerciement

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 encadrant **M^{me} 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 **M^{elle} DJ.Aggoun** pour son aide et sa volonté de contribuer à nos travaux.*

*Nos remerciements s'étendent également à **Mr KHALLADI Redha** et **M^{me} 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 et les ingénieurs de labo **Mr Mihoub Fouad, Mr Ziani Issam** pour leur soutien, encouragement et compréhension.*

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragés 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.

Sommaire

Sommaire.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	iii
Liste des abréviations.....	iiii
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I : *Généralité sur les chalcones*

Introduction :.....	3
I.1. Chalcones :	3
I.2. Synthèse :.....	4
I.3. Intérêt biologique des chalcones :.....	4
I.3.1. Activité anticancéreuse :.....	5
I.3.2. Activité antioxydante :.....	5
I.3.3. Activités antimicrobiennes :	6
I.4. L'acide déhydroacétique :.....	6
I.4.1. La Structure de l'acide déhydroacétique :.....	7
I.4.2. Réactivité du DHA	7
I.5. Travaux scientifique sur les chalcones :	8
Conclusion :	9
Les références :	9

CHAPITRE II: *Les complexes de coordination*

Introduction :.....	11
II.1. Historique :	11
II.2. Généralité sur les complexes métalliques.....	11
II.2.1. Définition :.....	11
II.2.2. Définition d'un ligand:.....	12
II.2.3. Classement des ligands :	12
II.2.3.1. Ligands mono dentés :	12
II.2.3.2. Ligands poly-dentés	13
II.2.4. Formation des complexes de coordination :.....	13
II.2.5. Stabilité des complexes :	14
II.2.6. Théorie du champ cristallin :	14
Principe :.....	14

Sommaire

II.2.7. Généralité sur les métaux :	15
Définition d'un métal de transition :	15
II.2.8. Théorie de Ruthenium :	16
II.3. Etat fondamental de Ru :	16
II.3.1. Les applications de Ruthénium :	17
II.3.2. Quelques exemple sur les complexes de Ru :	18
Conclusion :	19
Les références :	19

CHAPITRE III: Synthèse et méthode de caractérisation

Introduction :	21
III.1. Les méthodes d'analyse :	21
III.1.1. Chromatographie sur couche mince (CCM) :	21
III.1.2. Rapport frontal :	22
III.1.3. Révélation :	23
III.1.4. Principe de ccm :	23
III.2. Les méthodes spectroscopique :	24
III.2.1. Spectroscopie ultraviolette et visible :	24
III.2.2. Principe :	25
III.2.3. Appareillage :	26
III.3. La spectrophotométrie IR :	26
III.4. Technique fusiometrique :	28
III.4.1. Echantillon de mesure :	28
III.5. La conductimétrie	29
III.5.1. Principe de fonctionnement d'un conductimètre :	29
III.6. La méthode électrochimique :	29
III.6.1. La Voltamétrie :	29
III.6.2. Voltamétrie cyclique :	30
III.6.3. Instrumentation et conditions expérimentales :	31
III.7. Methode de Synthèse :	32
III.7.1. Matériel et verrerie utilisé:	32
III.7.2. Réactifs et solvants utilisés :	32
III.7.3. Synthèse des ligands (P1, P2, P3) :	34
III.7.4. Synthèse des complexes Ru(P ₁) ₂ , Ru(P ₂) ₂ , Ru(P ₃) ₂ :	34

Sommaire

Conclusion :	35
Les références :	36

CHAPITRE IV: *Résultats et Discussion*

Introduction :	38
IV.1. Synthèse des ligands P ₁ , P ₂ et P ₃ :	38
IV.1.1. Mécanisme réactionnel :	38
IV.1.2. Synthèse des complexes de Ruthénium (III) :	39
IV.2. Propriétés des composés synthétisés :	40
IV.3. Analyse spectrale par UV-Vis :	40
IV.3.1. Discussion :	42
IV.4. Analyse spectrale par Spectroscopie infrarouge (IR) :	43
IV.5. L'analyse conductimétrique :	46
IV.6. La voltamétrie cyclique :	47
IV.6.1. Comportement électrochimique du complexe Ru(P ₁) ₂ :	47
IV.6.2. Effet de la vitesse de balayage:	49
IV.6.2.1. Etude cinétique du complexe Ru ₂ P ₁ :	51
IV.6.2.2. Etude cinétique du Ru(P ₁) ₂ :	53
Conclusion :	54
Les références :	54
Conclusion générale.....	56

Liste des figures

CHAPITRE I :

Figure I.1: Structure générale des chalcones.....	3
Figure I.2: Structure de deux stéréoisomères (Z et E) des chalcones.	4
Figure I.3: la réaction de formation des chalcones.....	4
Figure I.4: Chalcones à activité anticancéreuse.	5
Figure I.5: Chalcone à activité antioxydant.....	5
Figure I.6: Chalcone à activités antimicrobiennes	6
Figure I.7: Structure de DHA	6
Figure I.8: Représentation des différentes structures possibles du DHA.....	7
Figure I.9: Réaction de l'acide déhydroacétique en milieu acide	7
Figure I.10: L1 4-hydroxy-6-méthyl-3-[(2E)-3-quinolin-8-ylprop-2-énoyl]-2H-pyran-2-one.....	8

CHAPITRE II:

Figure II.1 : Le tableau périodique.....	15
Figure II.2 : les OM métalliques dans des complexes de ruthénium à 18 électrons possédant les GPS Oh et C1	17
Figure II.3: Structure des complexes Ruthénium(II) carbonyle de dhatc	18

CHAPITRE III :

Figure III.1 : Schéma du montage CCM.....	22
Figure III.2 : Plaque CCM	23
Figure III.3 : Appareillage révélation (a) La chambre noire (b) lampe $\lambda=254$	23
Figure III.4: La localisation des rayonnements uv-visible dans le spectre lumineuse.....	24
Figure III.5: Principe de la spectroscopie UV-visible.....	25
Figure III.6 : Appareil spectroscopie UV-Visible.....	26
Figure III.7 : La localisation des rayonnements infrarouge dans le spectre lumineuse.....	27
Figure III.8 : Les types des modes de vibration.....	27
Figure III.9 : La spectrométrie infrarouge.....	28
Figure III.10: Appareil fusionnètre à capillaire utilisée pour déterminer le point de fusion.....	28
Figure III.11 : Appareil de mesure de conductivité.....	29

Figure III.12 : Appareil de voltampérométrie cyclique.....	30
Figure III.13 :Grandeur expérimentales mesurées par voltammétrie cyclique pour processus réversible.....	31
Figure III.14 :Montage expérimentale de l'étude électrochimique.....	32
Figure III.15 : Réaction de synthèse du ligand P1,P2 ,P3.....	34

CHAPITRE IV :

Figure IV.1 : Mécanisme réactionnel de Synthèses des ligands.....	38
Figure IV.2 : La réaction de synthèse des complexes (a) Ru(P₁)₂, (b) Ru(P₂)₂ et (c) Ru(P₃)₂.....	39
Figure IV.3 : Spectre UV-Visible (a) ligand P₁ et (b) complexe Ru(P₁)₂ + ligand P₁	41
Figure IV.4 : Spectre UV-Visible à ligand (a) P₂ et complexe Ru(P₂)₂+P₂ (b)	41
Figure IV.5 : Spectre UV-Visible à ligand (a) P₃ et complexe Ru(P₃)₂+P₃ (b)	41
Figure IV.6: Spectre IR des ligands (a) P₁, (b) P₂, (c) P₃.	43
Figure IV.7: Spectre IR des complexes (a) Ru(P₁)₂, (b) Ru(P₂)₂, (c) Ru(P₃)₂.....	44
Figure IV.8 : Voltampérogrammes de complexe Ru(P₁)₂ enregistrés dans le DMSO-TBAP 0.1M, v=100mV/s.....	48
Figure (III- 18): Voltampérogrammes de complexe Ru(P₁)₂ enregistrés dans le DMSO-TBAP 0.1M, v=100mV/s.	48
Figure IV.19 : Voltampérogrammes cyclique obtenu à différente vitesse de balayage pour Ru₂P₁ sur une plage de tension allant de -600 à 600 mV /ECS.	49
Figure IV.20 : Voltampérogrammes cyclique obtenu a différente vitesse de balayage pour Ru(P₁)₂ sur une plage de tension allant de -200 à 400 mV /ECS.....	50
Figure III-21 : Variation du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour le Ru(P₁)₂.....	51
Figure IV.22 : Voltampérogrammes cyclique obtenu a différente vitesse de balayage pour Ru(P₁)₂ sur une plage de tension allant de -600 à 600 mV /ECS.	52
Figure IV.23 : Variation du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour le Ru(P₁)₂.	53

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Résultats obtenus.....	8
Tableau III.1 :Les lieux de travail des différentes techniques.....	21
Tableau III.2 : Les réactifs utilisé.....	33
Tableau III.3 Les solvants utilisés.....	33
Tableau (IV.1) : Propriétés des composés synthétisés	40
Tableau (IV.2) : Les Résultats des analyses par UV-Vis des composés synthétisés	42
Tableau IV.3: Les principales bandes d'absorption caractéristiques des ligands et leurs complexes métalliques.	45
Tableau IV.4: Résultats d'analyse conductimétrique.....	46
Tableau IV .5. Valeurs de potentiel et de courant pour le pic de réduction.	50
Tableau IV.6. Evolution du courant en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du complexe.....	51

Liste des abréviations	Signification
DHA	Acide déhydroacétique
λ	Longueur d'onde
$^{\circ}\text{C}$	Température en degré Celsius
Rdt	Le rendement
EtOH	Ethanol
MeOH	Méthanol
ml	Millilitre
IR	Infrarouge
Min	Minutes
UV	Ultra-violet
pf	Point du fusion
μ	Micro
H_{solvant}	Distance parcourue par le front du solvant
h_{substance}	Distance parcourue par le composé
A	Absorbance
ϵ	Epsilon
C	Concentration
V	Volume
SCC	Claisen Schmidt Condensation
M	Masse molaire
TF	Température de fusion
Ru	Ruthénium
Rf	Rapport frontal
Do	Degré d'oxydation
Ne	Nombre d'électrons
Nc	Nombre concentration
OM	Orbitales moléculaires
P₁	Ligand1
P₂	Ligand2
P₃	Ligand 3
Ru(P₁)₂	Complexe Ruthénium avec P ₁
Ru(P₂)₂	Complexe Ruthénium avec P ₂
Ru(P₃)₂	Complexe Ruthénium avec P ₃
VC	Voltalab Cyclique
IUPAC	Union International de chimie pure

INTRODUCTION GENERALE

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, tels que les chalcones, les bases de Schiff. ..., elles peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de molécules comportant un ou plusieurs atomes donneurs d'électrons. [1]

Les ligands à base de chalcones et leurs complexes métalliques jouent un rôle de premier plan dans la chimie de coordination moderne. Ces composés possédant de nouvelles caractéristiques structurales, des propriétés spectrales et magnétiques intéressantes, ont fait l'objet de recherches intensives. Recherche en raison de leur importance dans les domaines médical, agricole, analytique, biologique et industriel. Les chalcones sont le produit de condensation de l'acétophénone avec des aldéhydes aromatiques en présence d'une base forte. [2]

Notre premier objectif essentiel réaliser dans le cadre de la préparation de ce mémoire fut alors :

la synthèse des ligands P1 ((E)-4-hydroxy-6-méthyl-3-(3-(quinolin-8-yl)acryloyl)-2H-pyran-2-one), P2 (E)-4-hydroxy-3-(3-(4-méthoxyphényl)acryloyl)-6-méthyl-2H-pyran-2-one, et P3 (E)-3-(3-(4-(diéthylamino)-2-hydroxyphényl)acryloyl)-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one) de ce type de molécule « les chalcones » ainsi que leur caractérisation (UV, IR, point de fusion, conductivité)

Un deuxième objectif s'articule à la synthèse des complexes métalliques $(Ru(P_1)_2, Ru(P_2)_2, Ru(P_3)_2)$ en utilisant un sel métallique $RuCl_3$ avec les ligands synthétisés contenant des atomes donneurs d'électrons qui se coordonnent facilement avec le métal de transition (Ru).

Un autre objectif d'un ligand est l'étude électrochimique d'un complexe de Ruthénium

Le plan de notre travail est reparti en deux parties : théorique et expérimentale

✓ la partie théorique contient deux chapitres qui sont :

Chapitre I : la partie de recherche bibliographique sur les chalcones est l'acide déhydroacétique.

Chapitre II : est basé sur les complexes de coordination et le métal de transition (Ruthénium).

Introduction générale

✓ Après la partie théorique, nous présentons la partie expérimentale en deux chapitres :

Chapitre III: porte sur les principales techniques d'analyse utiliser (UV, IR , CCM) ensuite les protocoles de synthèse .

Chapitre IV : dans ce chapitre on regroupe les résultats des ligands et leurs complexes et la discussion .

Une étude électrochimique d'un complexe de Ru est prévu dans notre travail

En finalise notre modeste travail par une conclusion et les perspectives.

CHAPITRE I :
GENERALITE SUR LES
CHALCONES

Introduction :

La famille des chalcones a suscité beaucoup d'intérêt non seulement du point de vue synthétique et biosynthétique, mais également en raison de ses vastes activités biologiques intéressantes. Les applications thérapeutiques des chalcones remontent à des milliers d'années grâce à l'utilisation de plantes et d'herbes pour le traitement de différents troubles médicaux, tels que le cancer, l'inflammation et le diabète [3]. Les chalcones, chimiquement 1,3-diaryl-2-propène-1-ones, sont des composés structurellement simples qui existent naturellement dans les pigments des pétales et ont également été observés dans le fruit, l'écorce, la noix et la racine d'une variété de plantes, telles que l'Angélique et la Glycyrrhiza trouvées en Afrique, en Asie et en Amérique du Sud . Ils sont également facilement synthétisés par condensation de Claisen-Schmidt d'acétophénone et de benzaldéhyde convenablement substitués dans des conditions acides, basiques ou sans solvant.[4]

I.1. Chalcones :

Le mot « chalcone » est dérivé du mot grec « chalcos », signifiant « bronze », qui résulte des couleurs de la plupart des chalcones naturelles. Les composés de chalcone ont un échafaudage chimique commun de 1,3-diaryl-2-propène-1-one, également connu sous le nom de chalconoïde.[3] La chalcone (figure 1) est une énone aromatique qui représente l'ossature d'une classe de composés chimiques au rôle important en biologie. Elle est constituée d'une molécule de prop-2-èneal ou acroléine liée à chaque extrémité à un groupe phényle. [5] Les ligands à base de chalcone et leurs complexes métalliques jouent un rôle de premier plan dans la chimie de coordination moderne. Ces composés possédant de nouvelles caractéristiques de structure, des propriétés spectrales et magnétiques intéressantes, ont fait l'objet d'intenses.[6]

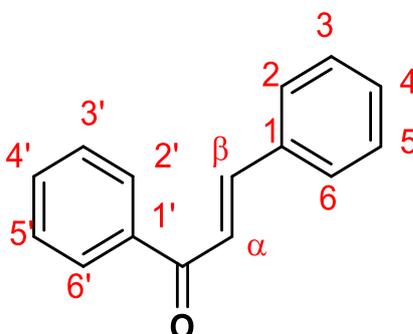


Figure I .1: Structure générale des chalcones.

La chalcone existe donc sous la forme de deux stéréoisomères (Z et E) en fonction de la disposition des substituants autour de la double liaison centrale. Il est naturellement synthétisé par un grand nombre de plantes suivant la voie métabolique des phénylpropanoïdes.

Ils sont également des intermédiaires dans la biosynthèse des flavonoïdes, et sont des composants chimiques de nombreuses plantes médicinales traditionnelles. [6]

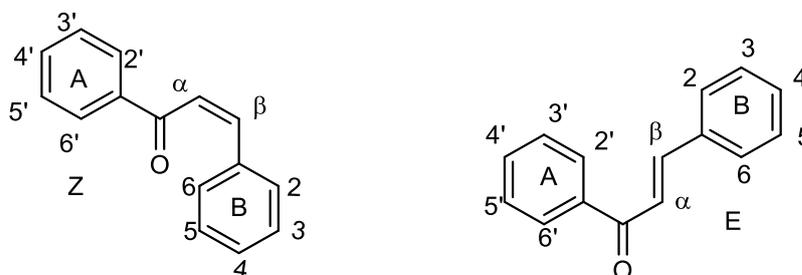


Figure I.2: Structure de deux stéréoisomères (Z et E) d'une chalcone.

I.2. Synthèse :

En 1880-1881 L. Claisen et J. G. Schmidt ont publié les rapports de leurs recherches de condensation catalysée par une base entre un aldéhyde et une cétone, ce qui semble être le premier rapport publié de la préparation des chalcones. Différentes synthèses de Claisen-Schmidt condensation (SCC) ont été réalisées utilisant différents catalyseurs qui ont été développés. Au milieu de ces nombreuses méthodologies classiques de la base aqueuse comme catalyseur dans la SCC demeure la méthode la plus populaire de synthèse des chalcones. [2]

La réaction globale de la formation des chalcones :

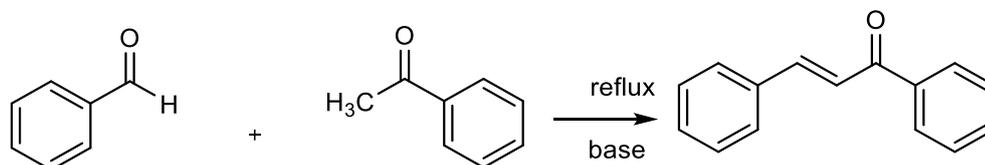


Figure I.3: la réaction de formation des chalcones.

I.3. Intérêt biologique des chalcones :

Les chalcones représentent un groupe essentiel de produits naturels et synthétiques et certains d'entre eux possèdent une large gamme d'activité pharmacologique telle que antimicrobienne

[7]antitumorale, anticancéreuse[8], antibactérienne[9] antituberculeuse , anti-inflammatoire , antioxydant ,antileishmanien[10], activité antipaludique [11]

I.3.1. Activité anticancéreuse :

Les dérivés de la chalcone sont utilisés pour lutter contre les différents types de cancers. En effet, ils sont capables d'empêcher la prolifération des cellules tumorales et d'inhiber l'activité des interleukines-5 (qui stimulent les globules blanches) . [12] Ils se révèlent particulièrement efficaces contre les cancers des ovaires, de l'utérus et du sein [13] .

L'Isoliqui retigenin **1**, le Flavokawain **2** et l'hamilcone **3**, sont des exemples de composés anticancéreux [12]

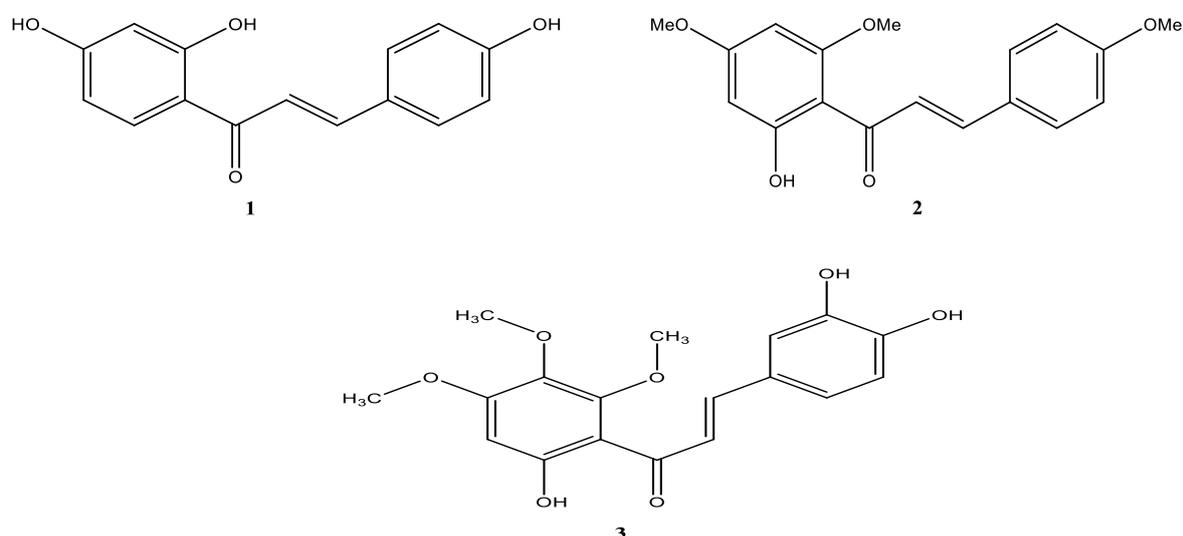


Figure I.4: Chalcones à activité anticancéreuse. [12]

I.3.2. Activité antioxydante :

Beaucoup de chalcones ont été isolés à partir de sources naturelles avec une activité Antioxydante importante. Parmi les chalcone, la glycyrrhiza inflata enchinatin **4** et isoliquiniligenin **5**. [14]

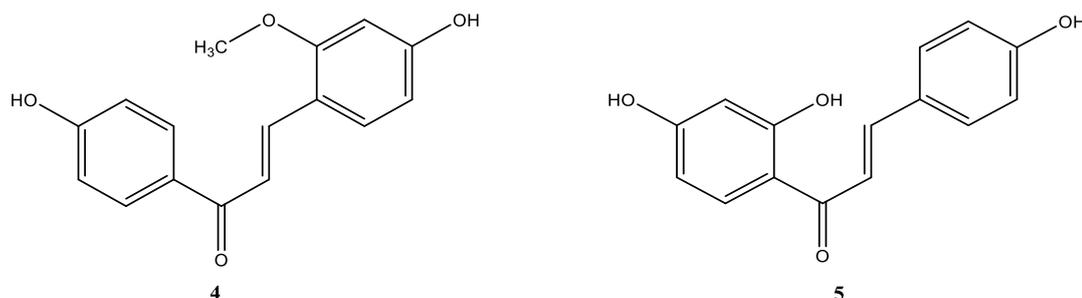


Figure I.5: Chalcone à activité antioxydant. [14]

I.3.3. Activités antimicrobiennes :

Les chalcones naturelles isolées de *Glycyrrhiza inflata* [15], notamment la Licochalcone 6, la Licochalcone 7, la Licochalcone. [16]

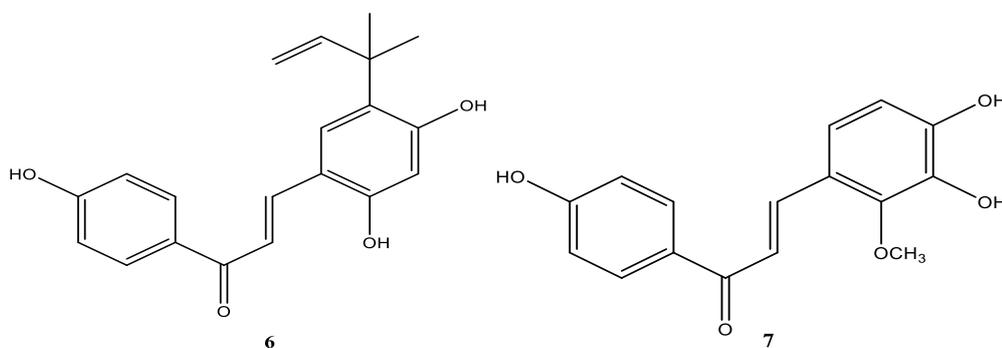


Figure I.6: Chalcone à activités antimicrobiennes.[16]

I.4. L'acide déhydroacétique :

L'acide déhydroacétique (DHA) figure (I.7) 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. [17]

La chimie de l'acide déhydroacétique a été largement étudiée comme matière première pour la synthèse des produits naturels, [18] il joue un rôle important dans la synthèse organique et il est utilisé dans la préparation de nouveaux dérivés fonctionnels à large spectre d'application[19]

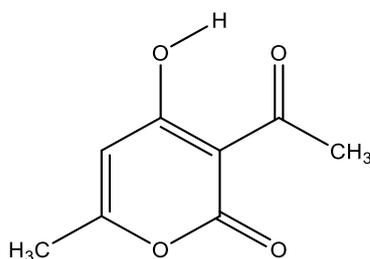


Figure I.7: Structure de DHA.

I.4.1. La Structure de l'acide déhydroacétique :

3-acetyl-6-méthyl-4-hydroxy 5,4-dihydropyrane a été suggérée depuis longtemps. On observe la position privilégiée de l'hydrogène en position 3 qui est entre trois groupements carbonyle 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.[20]

Les différentes structures possibles du DHA :

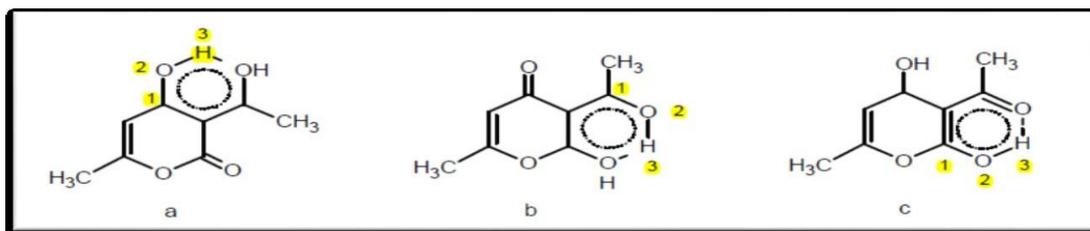
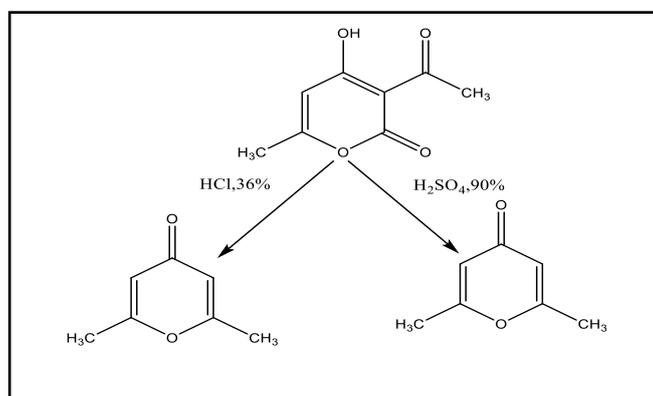


Figure I.8: Représentation des différentes structures possibles du DHA.

I.4.2. Réactivité du DHA

Deux réactions intéressantes sont présentées sur l'acide déhydroacétique.

1. La transformation en milieu acide peut conduire à la formation du 2,6-diméthyle -4- Pyrone[17]:



2. L'action directe des amines primaires conduit au 2,6-diméthyle-4-pyridone :

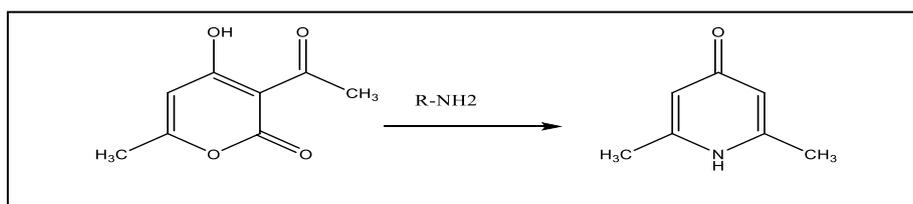


Figure I.9: Réaction de l'acide déhydroacétique en milieu acide.

I.5. Travaux scientifique sur les chalcones :

Les chercheurs **S. TABTI et al** [11] ont effectué la synthèse de ce type de molécule chalcones dérivés de DHA ; ils ont préparé le ligand L1 (4 hydroxy-6-methyl-3-[(2E)-3-quinolin-8-ylprop-2-enoyl]-2H-pyran-2-one) à partir d'un mélange équimolaire de l'acide déhydroacétique et quinoleine-3-carboxaldéhyde, et ils ont obtenu les résultats suivants :

Tableau I.1 : résultats obtenus pour ligand L1 (4 hydroxy-6-methyl-3-[(2E)-3-quinolin-8-ylprop-2-enoyl]-2H-pyran-2-one)

Composé	Formule Brute	M (g /mol)	Aspect	Rdt (%)	Tf (°C)	Analyse élémentaire(%) Expérimentale <i>calculée</i>			
						C	H	O	N
L1	C ₁₈ H ₁₃ NO ₄	307.08	Poudre vert Olive	80	215	70.11 (70.33)	4.41 (4.23)	20.19 (20.84)	4.90 (4.55)

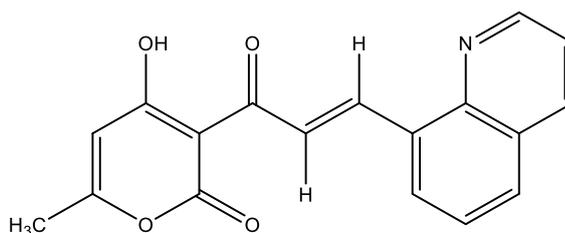


Figure I.10: Structure des ligand L1 4-hydroxy-6-methyl-3-[(2E)-3-quinolin-8-ylprop-2-enoyl]-2H-pyran-2-one.

Conclusion :

La bibliographie faites dans ce chapitre nous a permis de connaitre les différents caractéristique des chalcones obtenus par condensation des aldéhydes et des cétones.

Les références :

- [1] M, Nath.; P.- K, Saini.; A, Kumar. New di- and triorganotin (IV) complexes of tripodal Schiff base ligand containing three imidazole arms : Synthesis , structural characterization , anti - inflammatory activity and thermal studies. *J. Organomet . Chem .* 695 . 2010 .1353 .
- [2] D.E. Bouzaouia « Synthèse de dérivée de 1,4-dihydrobenzo[4 ,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-2-yl]-2H-chromen-2-one à partir de dérivées d'acryloyl-2H-chromen-2-one » . Mémoire Master . Université Zain Achor Djelfa . P 13.Chapitre 1. 2014.
- [3] C, Zhuang.; W, Zhang.; C, Sheng.; W, Zhang.; C, Xing.; Z, Miao .Chalcone : une structure privilégiée en chimie médicinale .*J. Chem .Rev.*117.2017.7762.
- [4] G, Jennings.; M.-D, Smith.; S.-M, Kuang.; L.-M, Hodges.; J, Tyrell .; R.-T, Williamson.; P, Seaton .; Orthorhombic Polymorphs of 1-Phenyl-3-(3-Hydroxyphenyl)-2-Propen-1-One . *J . Chem . Crystallogr .*42.2012.159.
- [5] M. Baghdadad « Synthèse et evaluation de l'activité biologique de quelques spiro-[oxindole-pyrrolidines] » . Mémoire Magister . Université D'oran Es-SENIA. P9 . Chapitre I. 2013.
- [6] B.-T, Thaker.; R.-S, Barvalia. Bidentate coordination behaviour of chalcone based ligands towards oxocations :VO(IV) and MO(V). *J. Spectrochim . acta. Part. Mole. Biomole. Spectro.*112. 2013.101.
- [7] E, Perozo-Rondon.; M.-R, Martin –Aranda.; B, Casal.; J.-C, Duran-Valle.; N.-w, Lau.; F.-X, Zhang.; X.-F, Yeung .Crystal structure of (E)-1,3-bis (6-methoxynaphthalen-2-yl) prop-2-en-1-one .*J. Catal Today.*114.2006. 183.
- [8] Y, Jiang.; Q, Yang.; S, Zhang. Computation of Structure Activity and Design of Chalcone Derivatives . *J. Computational. Chemistry .*7. 2019.51.
- [9] A, Solanke.; S, Lad.; S, Solankes.; G, Patel. of Chalcones pyrazolines amino pyrimidines and pyrimidinethiones as anti-bacterial agents . *J. Chem.* 48 .2009.1442.
- [10] V.-D, Joshi.; M.-D, Kshirsagar.; S,Singhal. Synthesis and Antimicrobial activities of Various Pyrazolines from chalcones .*J. Chem.Tech .Research.*4.2012.971.
- [11] S. Tabti « Synthèse , Etude electrochimique et catalytique de certains composés heterocycliques » . Thèse Doctorat . Université Ferhat Abbas –sétif . P 9.Chapitre I . P 33. Chapitre II.2015.

- [12] N. Hachemane «Synthèse des composés 4,6-diaryl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-Ones ». Mémoire Master . Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou .P 3 . Chapitre I.2018.
- [13] J.-F, Pillo . chalcone-définition. . Journal des femmes santé .2015.
- [14] T.Ben Halima « Formation de liaisons carbone-carbone via activation d'alcools propargyliques » . Thèse Doctorat . Université de Québec .P7.Chapitre 1.2011.
- [15] H, Haraguchi.; K, Tanimoto.; Y, Tamura.; k, Mizutani.; T Kinoshita . Mode of Antibacterial Action of Retrochalcones from Glycyrrhiza Inflata .J. Phytochemistry . 48 .1998. 125.
- [16] A. KONE « Récentes avancées dans la synthèse de topopyrones et de calothrixines synthèse et évaluation biologique de molécules de type benzimidazolyl-chalcone ». Thèse Doctorat . Université de Nantes , Felix Houphouet-Boigny comue et de Bretagne Loire .P70 .Chapitre III.2018.
- [17] 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 . P7.Chapitre I.2018.
- [18] B.-A, Bumi., J.-A, Ellman. Dehydroacetic acid precursor of a novel pyridopyrimidine, thiazolo-pyrimidine and pyridone . J. Am. Chem . Soc. 114 . 1992.10997.
- [19] M, El Abbassi ., B, Djerrari ., E.-M, Essassi., J, Fifani . L' acide dehydracétique ,precuteur de synthese de benzodiazepines .J. *Tetrahedron. Letters* .30 .1989.7069.
- [20] A. Djedouani « Synthèse ;caractérisation structurale et analytique de complexes métallique et ligands dérivés de l'acide déhydroacétique » . Thèse Doctorat . Université Ferhat Abbas –sétif. P14. Chapitre I.2008.

CHAPITRE II :
LES COMPLEXES DE
COORDINATION

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 basé sur les métaux de transition. L'importance des complexes de coordination déborde largement le cadre de la chimie organique de synthèse [1].

2.1. Historique :

Les composés de coordination avaient été décrits dès le milieu du XVIII^e siècle ; dans la seconde moitié du XIX^e siècle, divers chimistes, en particulier Blumstrand et S. M. Jorgensen, tentèrent d'appliquer à ce type de composés, appelés alors improprement « combinaisons moléculaires », les théories la liaison de valence et de l'enchaînement des atomes. L'idée de la coordination d'ions ou de groupes d'atomes suivant une disposition géométrique autour d'un ion central fut émise en 1893 par Alfred Werner, véritable fondateur de la chimie de coordination, qui a reçu le prix Nobel en 1913. Werner montra, par exemple, que les propriétés des complexes ayant un nombre de coordination égal à 6 pouvaient s'interpréter en admettant que les six groupements fixés étaient disposés, autour de l'atome central, aux sommets d'un octaèdre régulier. Ainsi, la combinaison moléculaire $\text{CoI}_3, 6\text{NH}_3$ devait en réalité se formuler $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$. Une autre propriété importante que Werner put expliquer ainsi était l'existence des isomères *cis-trans* [2].

2.2. Généralité sur les complexes métalliques

2.2.1. Définition :

Un composé de coordination est une entité chimique constituée d'un atome central et d'un ou plusieurs coordinats, ou ligands, éventuellement en nombre supérieur à celui qui résulterait de la valence ou du degré d'oxydation usuel de l'atome central .[2] Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands. [3] Les complexes organométalliques sont décrits sous la forme $[\text{MX}_x\text{L}_l]$. Cette écriture a de nombreux avantages car elle permet de connaître le nombre d'électrons (**N.E**), le degré d'oxydation (**D.O**), ainsi que le nombre de coordination (**N.C**) [4].

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :



M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal) .

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal).

z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle).

l : nombre de ligands de type L coordonnés.

x : nombre de ligands de type X coordonnés[5].

II.2.2. Définition d'un ligand:

Le mot ligand vient du mot grec ligare (avoir l'intention de se lier), les ligands sont des molécules ou atomes qui entourent l'atome central (aussi appelés coordinats). Ces derniers liés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl⁻, Br⁻, I⁻), des molécules neutres (comme l'eau H₂O ou l'ammoniac NH₃) ou des ions moléculaires (organiques: comme l'acétate CH₃COO⁻ ou minéraux comme l'ion phosphate PO₄⁻³) [6]. Beaucoup de molécules organiques ou inorganiques ont un grand nombre de paires électroniques libres et de nombreux arrangements géométriques possibles, il est tout à fait utile de mettre au point une classification générale des ligands, selon leurs structures et leurs nombres d'atomes donneurs [7].

II.2.3. Classement des ligands :

Selon le nombre de sites sur lesquels une molécule d'un ligand est coordonnée au atome métallique central, les ligands ont été classés comme mono dentés (ou uni dentés) et les ligands poly dentés (ou multi dentés).

II.2.3.1. Ligands mono dentés :

Les ligands qui n'ont qu'un seul atome donneur ou sont coordonnés par un électron paire sont appelées ligands mono dentés. Ces ligands sont coordonnés à l'ion métallique central à un site ou par une seule liaison métal-ligand. Ces ligands peuvent être des molécules neutres ou sous forme anionique

a/ Les noms des ligands neutres ,par exemple :

-(C₂H₅)₃N Triethyl amine.

-CH₃NH₂ Méthyle amine.

- CH₃CN Acetonitrile.

b/ Les ligands neutres auxquels sont attribués des noms spéciaux , par exemple :

- CO Carbonyle.
- NO..... Nitrosyle.
- NS..... Thionitrosyle.

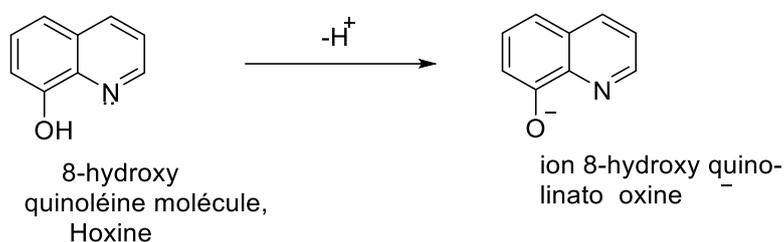
Ligands anioniques (négatifs) . Les noms des ligands négatifs se terminent par o

- F⁻ Fluoro.
- Cl⁻ Chloro.
- Br⁻ Bromo.

II.2.3.2. Ligands poly-dentés

Ceux-ci peuvent être bi-dentés, tri-dentés, tétra-dentés, penta-dentés et hexa-dentés, si le nombre d'atomes donneurs présents dans une molécule du ligand attaché avec l'atome métallique central est respectivement 2, 3, 4, 5 et 6. (une molécule de ces ligands forme 2, 3, 4, 5 et 6 liaisons coordonnées métal-ligand respectivement. Les ligands bidentés peuvent être des molécules neutres ou des anions[8].

Ion quinolinato 8-hydroxyle (oxine)



-Attachment of oxine ion to a metal atom (M) in complex compounds

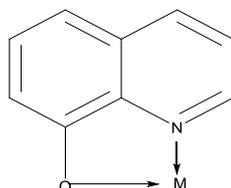


Figure II.1 : Structure de ligand ion quinolinato 8-hydroxyle (oxine)

II.2.4. Formation des complexes de coordination :

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de

transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence. La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons, en provenance de la couche 'S' et 'P' du ligand, avec des orbitaux vides du métal[9].

II.2.5. Stabilité des complexes :

La stabilité d'un complexe est un paramètre très intéressant ,mais il est très difficile de prévoir à priori cette stabilité ,car elle dépende de plusieurs facteurs .[10] Et parmi les différents facteur influençant ,on peut distinguer ceux qui sont liés à la nature de l'ion métallique central (structure électronique ,densité de charge et polarisabilité) .Et ceux qui sont liés à la nature des structures des ligands [effet stérique préorganisation ,structure électronique ,atomes donneurs polarisabilité]

Plus la stabilité grande \rightarrow la dissolution est faible \rightarrow plus les concentrations des constituants sont faibles \rightarrow plus le complexe est parfait[11].

II.2.6. Théorie du champ cristallin :

Différentes théories et différents modèles permettent de décrire les liaisons chimiques, il existe en particulier quelques théories permettant d'expliquer la formation de la liaison chimique dans les complexes de coordination selon le modèle du champ cristallin , elle permet de décrire la distribution électronique de l'ion métallique pour diverses symétries environnantes et explique en particulier les propriétés magnétiques, de spin et la couleur des complexes de coordination [12].

➤ Principe :

Bethe , en 1929 , et Van Vleck , en 1932, ont proposé une interprétation de la structure des complexes par une interaction électrostatique entre le cation de l'élément de transition et les ligands qui sont considéré comme des anions. Considérons un complexe octaédrique formé de six ligands identiques L. Lors de la formation du complexe, quand un ligand s'approche du cation, il va interagir plus fortement avec les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, dirigées suivant les liaisons, qu'avec les trois autres orbitales d .En d'autres termes , partant des cinq orbitales d de générées de l'ion isole, faisons agir un champ de charges négatives de symétrie sphérique, que l'on appelle le champ cristallin. Sous l'influence de ce champ, l'énergie de ces orbitales est relevée en raison de la répulsion entre ce champ négatif et les électrons des orbitales, mais les cinq orbitales restent dégénérées. Si le champ résulte maintenant de ligands réels, la symétrie n'est plus sphérique en raison du nombre limité des ligands et de leur distribution dans l'espace[13].

II.2.7. Généralité sur les métaux :

Les métaux de transition désignent généralement les éléments de la classification périodique dont la sous-couche d est partiellement remplie. Cette caractéristique leur confère plusieurs propriétés, dont l'existence de plusieurs degrés d'oxydation stables et la complexation de leurs ions avec des ligands comportant des doublets électroniques libres. Les ligands s'unissent aux ions métalliques par un type de liaison particulière, dite liaison de coordination qui correspond à l'apport d'une ou de plusieurs paires d'électrons de la couche de valence du ligand, aux orbitales vides du métal[14].

➤ **Définition d'un métal de transition :**

L'une des caractéristiques la plus frappante des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre. Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc 's'et 'p'[15].

Les éléments du bloc 'd' diffèrent entre eux par le remplissage de la sous-couche '(n-1) d', 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 [16].

Trois géométries de complexes sont courantes, octaédrique, tétraédrique et plan carré. Les complexes des métaux de transition sont généralement colorés en raison de la transitions énergétiques dans le domaine du visible. Ce phénomène s'explique par la théorie électrostatique du champ cristallin ou plus encore par la théorie des orbitales moléculaires[14].

Dans notre étude on est intéressé par la synthèse des complexe du Ru (III) dont on va donné un bref résumé sur le metal Ruthénium .

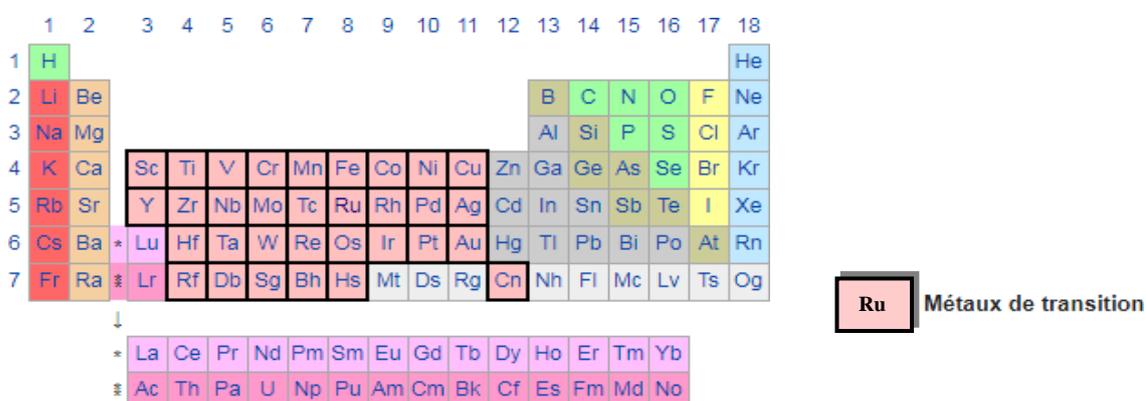


Figure II.2: Tableau périodique.

II.2.8. Théorie du 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 2330 °C et bout vers 4100 °C. Il a des propriétés analogues à l'osmium et au platine .

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[17].

II.3. Etat fondamental de Ru :

Le ruthénium est un métal de transition qui possède 44 électrons. Sa configuration électronique ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^7$), constitue une des exceptions à la règle de Klechkowski dans sa colonne, Ce métal est connu pour former des complexes à 18 électrons. A l'état fondamental, dans de tels systèmes, le ruthénium se trouve généralement au degré d'oxydation (+II). On parlera de complexe d^6 . On distingue deux extrêmes pour ces complexes en termes de groupes ponctuels de symétrie (GPS). Ils peuvent par exemple être de symétrie octaédrique (Oh) mais aussi son symétrie (C1). La perte de symétrie d'un complexe de ruthénium implique de nombreuses modifications sur les orbitales moléculaires (OM) centrées sur le métal, qu'on représente sur la figure 1.1. Dans un complexe octaédrique $[RuL_6]^{n+}$ (avec L ligand) à 18 électrons, les(OM) 'd'centrées sur le ruthénium sont communément regroupées sous l'appellation « bloc d ». est constitué de trois OM doublement occupées d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , non-liantes pour des raisons de symétrie et de deux OM antiliantes dz^2 et dx^2-y^2 . Ces cinq OM constituent l'ensemble $t_{2g}-e_g$. L'introduction d'un ligand de type π dans la sphère de coordination modifie sensiblement ce schéma[18].

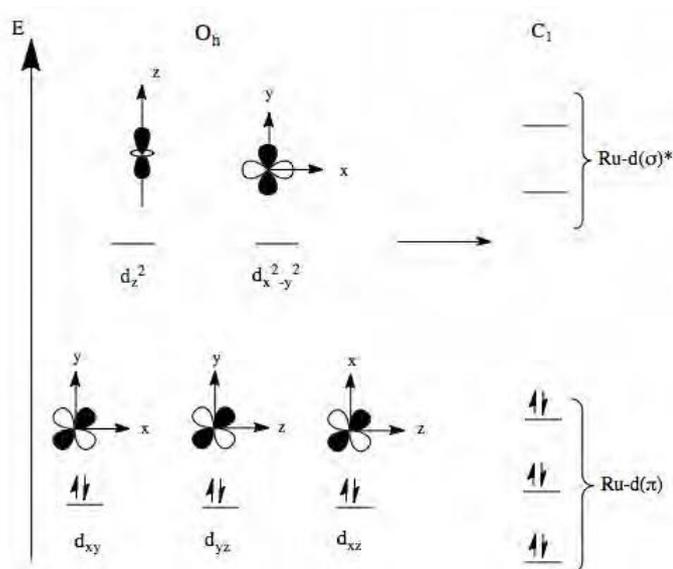


Figure II.3: les OM métalliques dans des complexes de ruthénium à 18 électrons possédant les GPS O_h et C_1 .

II.3.1. Les applications de Ruthénium :

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

Il trouve une application à la fois dans l'industrie électronique et dans l'industrie chimique. Dans l'industrie électronique 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 est utilisée dans la préparation de bijoux en palladium.

Le Ruthénium a également une application en thérapie. Par exemple, l'isotope 106 de Ru est utilisé dans la radiothérapie des cellules malignes de l'oeil. Le RuO_4 est utilisé dans les enquêtes criminelles car il réagit avec toute graisse ou substance grasse contenant des 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[19].

II.3.2. Quelques exemple sur les complexes de Ru :

Kannan et al ont synthetisé un complexe de Ru (II) dérivé de DHA dont la reaction a été présenté comme suit fig (II.4) [20].

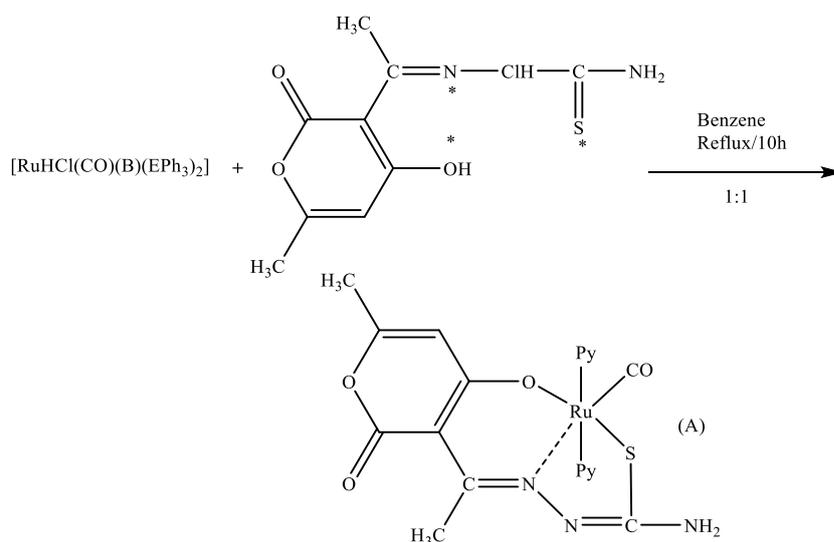


Figure II.4: Structure des complexes Ruthénium(II) carbonyle de dhatsc.

La formation de complexe a donné la molécule (A), la coordination du ligand DHA avec le Ru a été fait par les sites donneurs d'électron [oxygène de (OH)] et le site de donneur de l'atome d'azote du groupe azomethine.

Conclusion :

Dans ce chapitre, on a donné un aperçu générale sur les métaux de transition et on a préciser la recherche sur le Ruthénium et ses application et caractéristique.

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.P48. 2017.
- [2]<https://www.universalis.fr/encyclopedie/coordination-chimie-composes-de-coordination>
16/04/2022.
- [3] F. Fenanir « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules a effet thérapeutique contenant des ligands (base de schiff) ». Mémoire Magister .Université Ferhat Abbas de setif.P19.Chapitre I.2009.
- [4] M .Belguendouz « Etude de l'activité catalytique des complexes cu(II)-basse de schiff en présence de l'acétophénone par voltamétrie cyclique » . Mémoire Magister. Université Mohamed Boudiaf d'oran.P9. chapitreI.2014.
- [5] M.K .Boukebbous « étude de complexes métalliques des ligands soufrés ,azotés et d'autres molécules halogénés ». Mémoire Magister. Université mentouri constantine.P16. Chapitre I.2009.
- [6] W.Redjda «Synthèse, caractérisation et pouvoir antioxydant des complexesdeCu(II),Co(II) et Ni(II) avec une base de Schiff et l'ion thiocyanate ». Mémoire Master. Université A. MIRA – Béjaïa.P8.Chapitre I .2013
- [7] S. Boulefred « Etude spectrophotométrique des chlorocomplexes de cobalt (II) en milieu méthanoïque » . Mémoire Magister. Université de Tlemcen. P39.Chapitre II. 2009
- [8] A, Hameed .Nomenclature of coordination compounds .J.Coordination Chemistry. 11. 2018.
- [9] M, Gerloch .; E.-C, Constable . Métaux de transition et activation de l'oxygène .J. Transition metal chemistry. 2000.211.
- [10] A. Ghames « Synthèse ,caractérisation de l'efficacité inhibitrice et biologique des dérivés du 4,4'-diaminobenzyl et de leurs complexes métalliques » . Mémoire Doctorat .Université Ferhat Abbas sétif 1.P6.Chapitre I.2017.
- [11] N. Laoufi « Complexometrie ».Cours. Université benkhedda faculté de médecine département de pharmacie .laboratoire de chimie analytique 2ème année pharmacie. P12.2015.
- [12] S. Azoug « Complexes à transition de spin » .Mémoire Master.Université A.Mira Bejaia .P27.Chapitre II.2019.
- [13] J. Marucco. Chimie des solides (1^{ère} édition) .Université Paris 11. (2004).

[14] M. Hamlaoui « Elaboration et caractérisation par diffraction des rayons x de nouveaux polymères de coordination à base de cuivre (II) ».Mémoire Magister .Université mentouri-Constantine.P16.Chapitre I.2009 .

[15] F. Touri « Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphorylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimique et complexantes ».Mémoire Magister .Université Ferhat Abbas –setif.P11.Chapitre I.2012.

[16] A. Reggad « Etude de premier principe des propriétés structurales ,électroniques et magnétique des sulfures des métaux de transition ».Thèse Doctorat .Université Djilali liabes sidi belabbes.P6.Chapitre I.2017.

[17]<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>.

[18] R . PIAU « Etude théorique des propriétés photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium » .Thèse Doctorat .Université Toulouse 3 Paul Sabatier . P15.Chapitre I.2013.

[19] A, Sahu.; D, Dash.; K, Mishra.; S, Mishra.; R, Yadav.; P, Kashyap . Properties and applications of Ruthénium .J. Chem .14.2018.

[20] S, Kannan.; M, Sivagamasundari.; R, Ramesh.; Y, Liu. Ruthénium(II) carbonyl complexes of dehydroacetic acide thiosemicarbazone: Synthesis, structure, light emission and biological activity . J. Organomet .Chem .693.2018.2251 .

CHAPITRE III :
SYNTHESE ET METHODE
DE CARACTERISATION

Introduction :

Dans ce chapitre on est intéressé par la description des méthodes d'analyse des produits synthétisés

Les méthodes de caractérisation utilisées dans notre travail sont :

Spectroscopie ultraviolette et visible (**UV-visible**).

La spectroscopie infrarouge **IR**.

La chromatographie sur couche mince (CCM) : pour suivre la réaction de synthèse ainsi pour contrôler la pureté du produit obtenu

La technique fusiométrique : Les points de fusion ont été déterminés en utilisant la technique de capillaire.

La méthode conductimétrique : pour mesure la conductivité molaire comme propriété physique.

La méthode électrochimique : on va étudier le comportement électrochimique des couples redox du **Ru(P₁)₂** par voltampérométrie cyclique.

Tableau III.1 : Lieux de travail des différentes techniques.

La technique	Ce travail a été effectué à
UV-V	Laboratoire 05 de l'environnement de l'Université Mohamed El-BachirEl-Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj
CCM	laboratoire 10 de chimie organique de l'Université Mohamed El-BachirEl-Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj.
point de fusion	
La conductivité	
IR	l'Université Farhat ABBASS de Sétif.
V.C	

III.1. Les méthodes d'analyse :

III.1.1.Chromatographie sur couche mince (CCM) :

En 1938 Ismailov et Schreiber ont constaté à la suite de la rupture de la colonne chromatographique que la séparation des composés se poursuivait à plat sur la paillasse du laboratoire. Actuellement, elle est réalisée sur une plaque de verre (ou d'aluminium, de polymère ou

sur une baguette de quartz) recouverte d'une fine couche de phase stationnaire . Les substances à séparer sont déposées à la surface de ce film solide . On plonge l'extrémité inférieure de la plaque dans une cuve, contenant le solvant de migration et saturée en celui - ci .

Suivant la nature des phases stationnaires et mobiles , la séparation est due :

- soit à un phénomène d'adsorption ;
- soit à un phénomène de partage ;
- ou à la superposition des deux phénomènes .

Avec cette technique , il est également possible de mettre en jeu des procédés d'échanges d'ions .

La chromatographie sur couche mince est une méthode d'analyse quantitative inscrite à la pharmacopée européenne (4e édition) .[1]

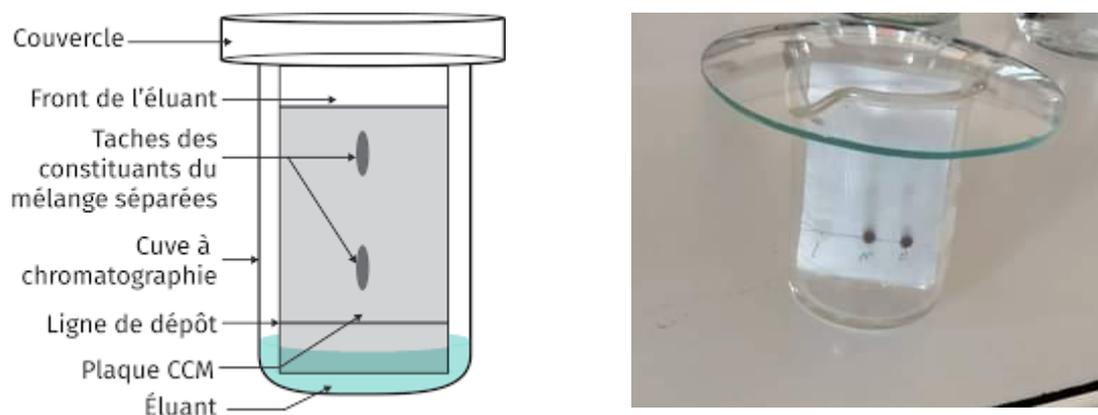


Figure III.1 : Schéma du montage CCM.

III.1.2.Rapport frontal :

Les rapports des hauteurs de migration du composé et du front de l'éluant est appelé rapport frontale, noté R_f défini par le rapport suivant :

$$R_f = \frac{h_{\text{substance}}}{H_{\text{solvant}}} \quad 0 < R_f < 1$$

d : Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache) entre la ligne de base et sa position au moment de la révélation

h : Représente la distance parcourue par le front du solvant entre la ligne de base et le front du solvant. [2]

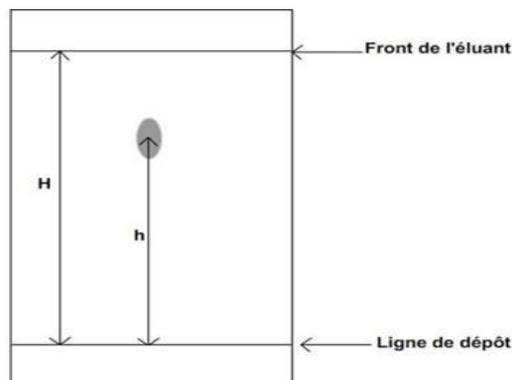


Figure III.2 : Plaque CCM.

III.1.3. Révélation :

Lorsque les taches sont invisibles, on utilise un révélateur soit une lampe UV double bande ou un réactif chimique ou bien un mélange des solvants pour l'apparition des taches. Pour nos expériences, nous avons réalisé la CCM avec une révélation sous une lampe UV double bande ($\lambda = 254$ et 365 nm) .



Figure III.3 : appareillage révélation (a) La chambre noir (b) lampe $\lambda=254$.

III.1.4. Principe de ccm :

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique d'analyse qualitative. Elle a pour but de séparer les produits d'un mélange et permet d'identifier un composé, de vérifier sa pureté ou de suivre l'avancement d'une réaction en analysant des prélèvements successifs du milieu réactionnel afin de mettre en évidence l'apparition des produits et/ou la disparition des réactifs.

Le principal intérêt de la CCM est d'identification rapide des composés d'un mélange. En contrepartie, l'analyse est uniquement qualitative et ne permet pas le dosage d'un composé. Lors d'une CCM, le mélange à étudier est déposé sur un solide poreux adsorbant appelé phase stationnaire qui recouvre une plaque rigide inerte. La partie inférieure de cette plaque est mise en contact avec un solvant appelé phase mobile qui monte par capillarité : on parle d'éluant et la phase mobile est appelée éluant.

Lors de l'éluant, les différents composés du mélange migrent plus ou moins haut sur la plaque du fait de la compétition entre trois phénomènes :

- L'adsorption des composés sur la phase stationnaire .
- La solubilisation des composés dans l'éluant .
- L'adsorption de l'éluant sur la phase stationnaire (qui remplace les composés adsorbés sur la phase stationnaire et les « pousse » alors vers le haut) . [3]

III.2. Les méthodes spectroscopiques :

La spectroscopie d'absorption UV / Visible est l'une des méthodes d'analyse de la spectroscopie moléculaire . C'est l'une des plus utilisées . Elle permet l'analyse structurale de certaines molécules . Elle permet aussi de nombreuses déterminations quantitatives . En outre , elle s'avère une méthode très précieuse en chimie physique pour l'étude des équilibres et des cinétiques en solution . Elle est inscrite à la pharmacopée européenne (7e édition) .[1]

III.2.1. Spectroscopie ultraviolette et visible :

La matière est absorbée par les radiations lumineuses dans un intervalle approximatif de 180 à 1100 nm, plus précisément du proche ultraviolet (180-400 nm) au très proche infra-rouge (700-1100 nm) dans lequel se trouve la plage du spectre visible. La spectroscopie UV-Visible a pour but d'indiquer les informations d'aspect quantitatif sur les composés.[4]

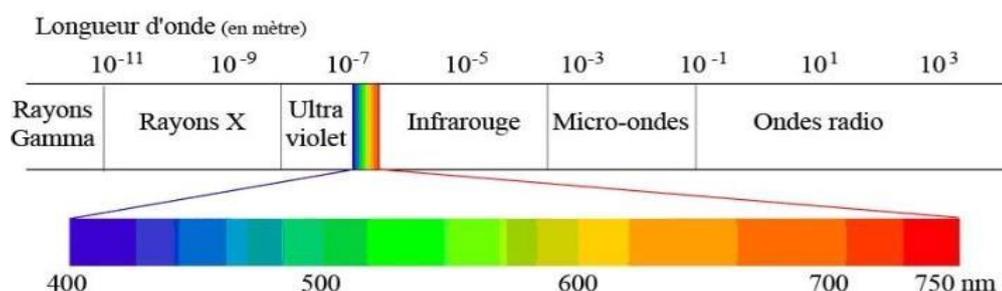


Figure III.4: La localisation des rayonnements uv-visible dans le spectre lumineuse.

III.2.2. Principe :

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

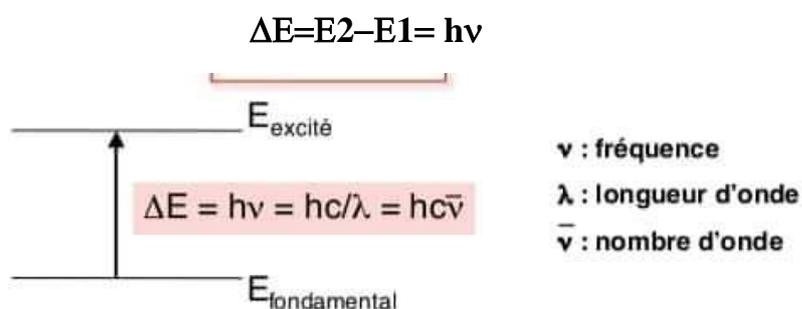


Figure III.5: Principe de la spectroscopie UV-visible.

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEER LAMBERT qui s'exprime Lorsqu'un rayonnement par la relation suivante :

$$A = \log(I/I_0) = f(\lambda)$$

L'absorbance (A) mesurée par un spectrophotomètre dépend de plusieurs facteurs :

- La largeur (L) de la cuve.
- La concentration (C) de la substance dissoute.
- Le coefficient d'absorption molaire(ϵ), aussi appelé coefficient d'extinction molaire. Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement.

Ces grandeurs sont liées par la loi de Beer-Lamber :

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon C$$

Où:

A : absorbance (sans unité).

I₀ : Intensité du faisceau lumineux incident.

I : Intensité du faisceau lumineux transmis.

ϵ : Coefficient d'absorption ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

C : Concentration de la solution analysée en ($mol \cdot L^{-1}$).

L : épaisseur de la cuve en (cm).[5]

III.2.3. Appareillage :

Le spectrophotomètre UV-VIS est un appareil simple qui permet d'effectuer une mesure spectrométrique. Il est constitué d'une lampe (source de rayonnement) au deutérium pour la gamme UV qui produit de la lumière dans le domaine 170-375 nm, une lampe à incandescence de tungstène pour le domaine du visible qui produit la lumière de 350-750nm, un monochromateur qui sépare les longueurs d'onde de la lumière dans l'espace, et puis on place une fente de sortie correspondant à la longueur d'onde désirée de lumière et un détecteur du rayonnement final. Le tout est relié à un système de traitement des données qui permet de transformer les informations reçues pour le détecteur en spectre d'absorption. [6]



Figure III.6 : Appareil spectroscopie UV-Visible.

III.3. La spectrophotométrie IR :

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques . Lorsqu'un échantillon est traversé par un faisceau lumineux IR , une partie de la lumière est absorbée . C'est grâce à cette absorption que nous allons pouvoir déceler la présence de groupements d'atomes caractéristiques . Les molécules , au passage du rayonnement IR , subissent des mouvements de vibration internes (d'élongation et de

déformation) . Ces vibrations sont à l'origine des pics et des bandes d'absorption que nous observons sur le spectre IR .[7]

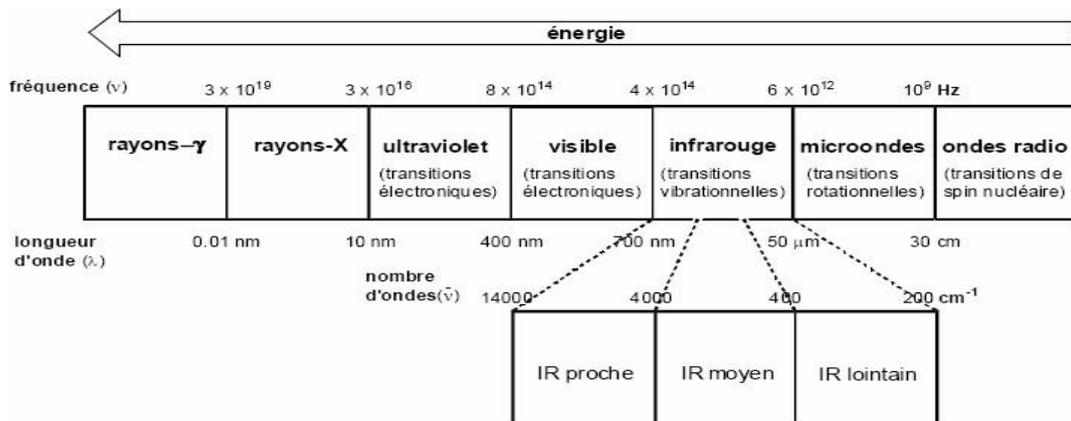


Figure III.7 : La localisation des rayonnements infrarouge dans le spectre lumineuse.

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 700nm et 1mm. L'infrarouge est subdivisé en IR proche (PIR: de 0,7 μm à 1,4 μm), IR moyen (MIR: de 1,5 à 3 μm) et IR lointain (de 3 μm à 1 000 μm). Les groupes moléculaires ou les réseaux constituant de verre possèdent un certain nombre de modes de vibration caractéristiques qui sont déterminés par les masses des atomes constitutants, les forces interatomiques et la géométrie des arrangements, c'est-à-dire la structure. Les vibrations modifient le moment électrique dipolaire, ce qui entraîne l'absorption des ondes électromagnétiques dans la région 1 à 100 μm qui correspond au domaine de la spectrographie infrarouge. [8]

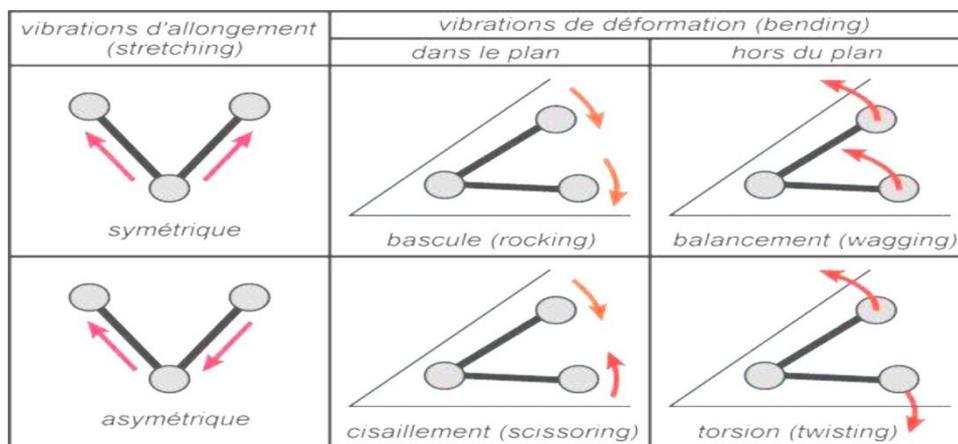


Figure III.8 : Les types des modes de vibration

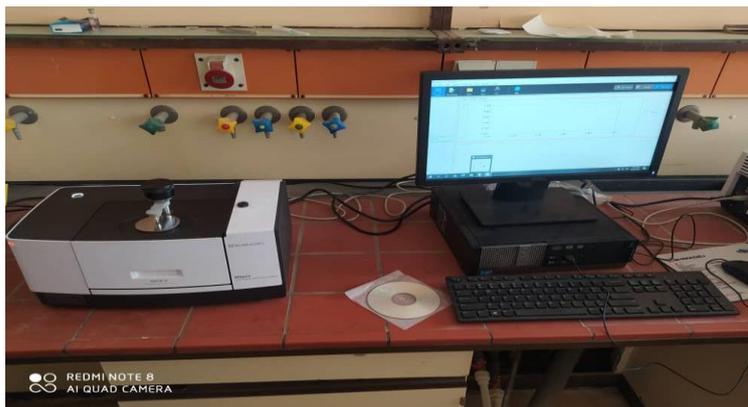


Figure III.9 : La spectrométrie infrarouge.

III.4. Technique fusiométrique :

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 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. Cette technique est donc utilisée pour définir la qualité d'une substance.



Figure III.10: L'appareil fusiomètre à capillaire utilisée pour déterminer le point de fusion.

III.4.1. Echantillon de mesure :

La prise du point de fusion des produits obtenus s'est faite par un Fusiomètre BÜCHI Melting point B - 540, est un appareil de mesure présentant un gradient de température, varie de 40 ° C à 350 ° C. La substance est placée directement dans des tubes capillaires sans avoir besoin d'aucun accessoire, lors du chauffage à partir d'un point donné, un changement de texture apparaît dans l'échantillon. [9]

III.5. La conductimétrie

Le procédé habituel pour la mesure de la conductivité, consiste à mesurer la résistance d'une quantité connue de solution comprise entre deux électrodes maintenues fixes l'une par rapport à l'autre et qui constitue une cellule conductimétrique. Lorsque les particules qui constituent la solution polymère sont soumises à l'effet d'un champ électrique externe, elles migrent en entraînant dans leur mouvement le solvant, et un courant est généré. La conductivité électrique de la solution résultant des contributions des conductivités individuelles des ions et des macromolécules, est sensible aux profils de concentration des différentes espèces ioniques et à leurs conductivités ioniques équivalentes associées.

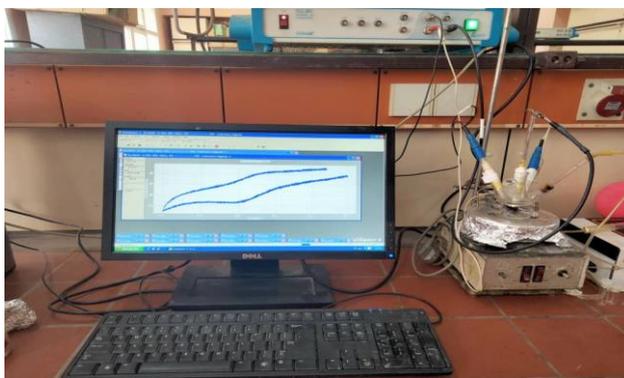


Figure III.11 : : L'appareil de voltampérométrie cyclique.

III.5.1. Principe de fonctionnement d'un conductimètre :

Le conductimètre est en fait un ohmmètre délivrant un courant alternatif pour éviter les effets de la polarisation dus au passage du courant. Les électrodes sont en platine platiné (c'est-à-dire recouvert de platine finement divisé) .[10]

III.6. La méthode électrochimique :

L'électrochimie est une discipline qui s'intéresse à l'étude des interfaces entre les conducteurs électrochimiques (les métaux et les conducteurs ionique). Un premier aspect repose sur la thermodynamique et permet d'accéder à des données physico-chimiques d'équilibre. Un deuxième aspect traite les transferts d'électrons aux interfaces et de la cinétique.

III.6.1. La Voltamétrie :

La voltamétrie consiste à tracer la courbe de polarisation (courbe intensité-potential) d'une substance sur une électrode fixe métallique. Contrairement à la polarographie où les vitesses de balayage qui sont faible 0,1-0,5V/minute, en voltamétrie elle varie de 0,1-100V/s.[11]



Figure III.12 : L'appareil de mesure de conductivité

III.6.2. Voltamétrie cyclique :

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final). Avec une vitesse de balayage v , nous avons, dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_i + vt$ (balayage aller) et $E(t) = E_i - vt$ (balayage retour); le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction. D'après le voltampérogramme obtenu dans le cas d'un système réversible (Figure 4), on déduit les paramètres i_{pc} et i_{pa} correspondants respectivement au courant de pic cathodique et au courant de pic anodique ainsi que les deux potentiels associés E_{pc} et E_{pa} . Le rapport $[Ox]/[Red]$ à la surface de l'électrode obéit à tout moment à l'équation de Nernst:



$$E = E^0 + (RT/nF) \ln (Ox)/(Red)$$

Avec :

R: constante des gaz parfaits

F: le Faraday (96485 coulombs)

T: la température absolue

E⁰ : le potentiel standard

(Ox) et **(Red)** sont respectivement les activités relatives des espèces oxydante et réductrice. [12]

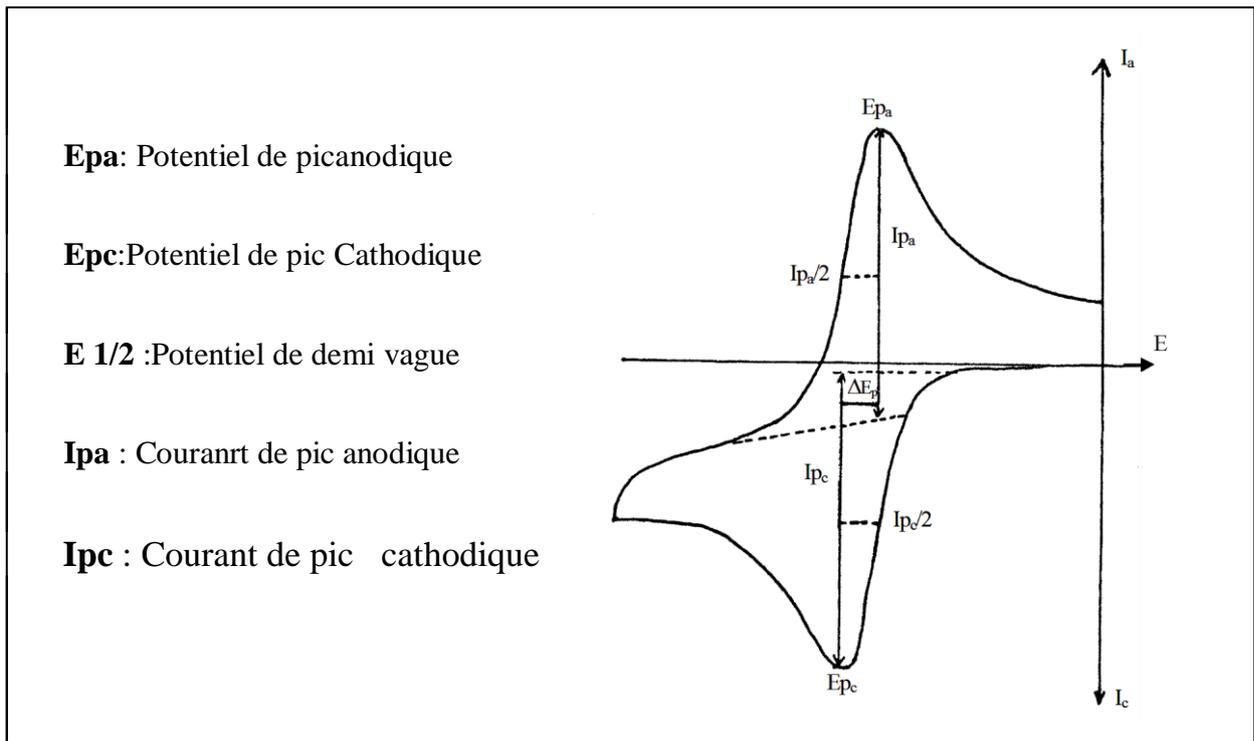


Figure III.13 : Grandeur expérimentales mesurées par voltammétrie cyclique pour processus réversible.

III.6.3. Instrumentation et conditions expérimentales :

Dans toutes les expériences on a utilisé le montage à trois électrodes: une électrode de référence, une électrode auxiliaire et une électrode de travail (le substrat).

La cellule électrochimique = électrolyte + les électrodes

- Une électrode de travail ou Electrode indicatrice (w) : sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer. généralement on utilise Electrode de platine (Pt est un métal inerte).
- Une électrode auxiliaire ou contre-électrode (CE) : en platine qui permet fermer le circuit, le passage et la mesure du courant, elle est aussi reliée au potentiostat. dans la cellule électrochimique.
- Une électrode de référence (R) : En pratique, on utilise les systèmes Hg/Hg₂ SO₄ , Hg/Hg₂ Cl₂ , Hg/HgO, Ag/AgCl, à pH donné, dont le potentiel est constant et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail

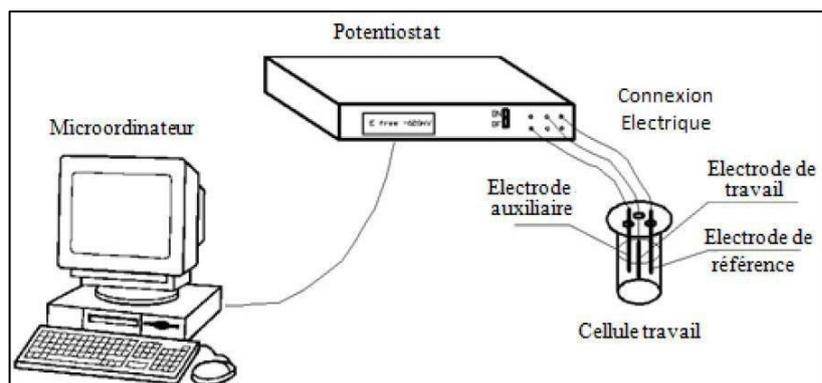


Figure III.14 :Montage expérimentale de l'étude électrochimique.

III.7. Méthode de Synthèse :

III.7.1. Matériel et verrerie utilisé:

Ballon de réaction – Réfrigérant –Cristallisoir –Bain de sable –Eprouvette graduée –Becher – Papier filtre – Erlen Meyer–Buchner –Barreau magnétique –Thermomètre –Agitateur magnétique– Balance électrique –Rota vapeur –Chauffe ballon–Pipette pasteur-plaque ccm –la lamp uv.

III.7.2. Réactifs et solvants utilisés :

Dans notre travaille on a utilisé des produits commercialisés de type sigma-Aldrich, les tableaux **III.2** et **III.3** représentent les caractères physicochimique principaux des réactifs et des solvants utilisés.

Tableau III.2 : Réactifs utilisés:

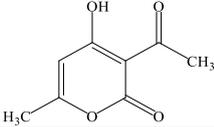
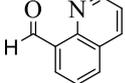
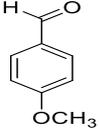
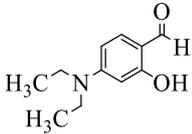
Réactifs	Pureté	Formule brute	M(g/mol)	Densité	Structure chimique
DHA	98%	C ₈ H ₈ O ₄	168	0.719	
Quinoléine -3-carboxaldéhyde,	97%	C ₁₀ H ₇ O N	157	-	
4-methoxybenzaldehyde	99%	C ₈ H ₈ O ₂	136	1.119	
4-(diéthylamino)-2-hydroxybenzaldehyde	98%	C ₁₁ H ₁₅ N O ₂	193	-	
Chlorure de Ruthénium	99%	RuCl ₃	261.42	3.89	
Ammoniaque 7N(MeOH)	97%	NH ₃	17.03	0.77	
Pipéridine	-	C ₅ H ₁₁ N	85.147	-	

Tableau III.3 : Solvants utilisés :

CHCl ₃	Formule brute	M (g/mol)	Solvant	Formule brute	M(g/mol)
chloroforme	CHCl ₃	119.38	Ether éthylique	C ₂ H ₅ O ₂	74.12
Méthanol	CH ₃ OH	32.04	Acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	88.11
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46	DMSO	C ₂ H ₆ OS	78.13
Ether de pitrol	C ₆ H ₁₄	86.178	Acide acétique	CH ₃ COOH	60.05
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	119.38	Acétone	C ₃ H ₆ O	58.08
L'eau distillée	H ₂ O	18			

III.7.3. Synthèse des ligands (P1, P2, P3) :

Mood opératoire :



Dans un ballon bicol (100 ml) , On fait réagir un mélange équimolaire de l'acide Déhydroacétique (0.02 mol, 0.336g) et (0.02 mol) de [quinoléine -3-carboxaldéhyde, 4-methoxybenzaldehyde, 4-(N ,N-diethylamino)-2-hydroxybenzaldehyde] dans 25ml de chloroforme, On ajuste le pH entre (10-12)du mélange réactionnel par une solution de pipéridine comme base, le mélange est porté à reflux pendant quelques jours .

A la fin de la réaction le produit est évaporé puis lavé avec éther éthylique, Le suivi de la réaction et la pureté du ligand a été contrôlée par CCM, en utilisant l'acétate d'éthyle et éther de pétrole (50/50) comme éluant.

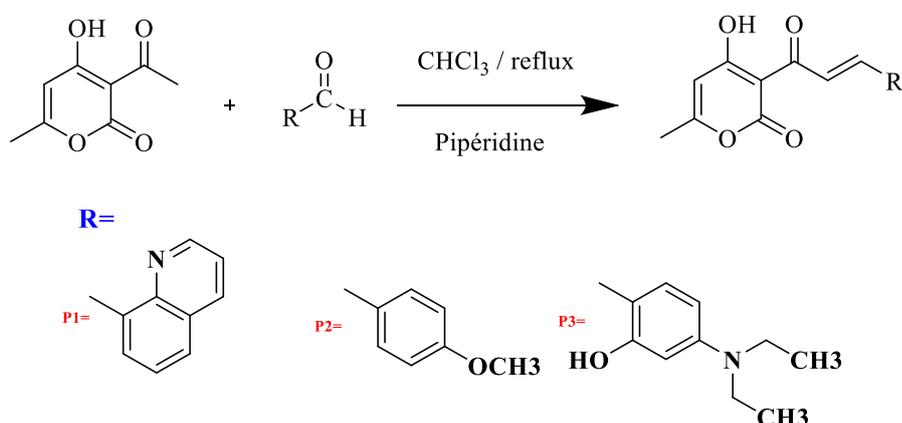
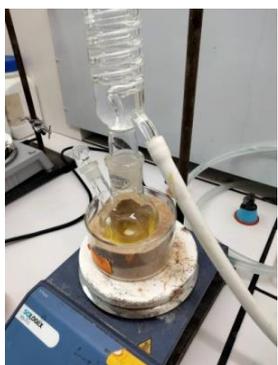


Figure III.15 : Réaction de synthèse du ligand P1,P2 ,P3.

III.7.4. Synthèse des complexes Ru(P₁)₂, Ru(P₂)₂, Ru(P₃)₂ :

Mood opératoire :



Les complexes synthétisés sont préparés par un mélange du ligand (P₁,P₂ ou P₃) (2mmol) Avec un sel métallique RuCl₃ (1mmol) dans un volume de 25ml Méthanol Le pH est ajusté de 7 - 8 par une solution d'ammoniac dans le méthanol de volume de 0.5-3ml. Le mélange réactionnel est chauffé à (T=70-80 C°) sous agitation magnétique à reflux , une coloration Noire est immédiatement remarquée ,à la fin de la réaction la solution est évaporée utilisant le rotavapeur pour éliminer le maximum de solvant , Le suivi de la

réaction et la pureté du ligand a été contrôlée par CCM, en utilisant dichlorométhane et éthanol (50/50) comme éluant.

Conclusion :

Dans ce chapitre on a parlé de la synthèse de nos produits (ligands et complexes), les techniques utilisées pour étudier leurs caractéristiques, ainsi l'étude électrochimique du complexe $\text{Ru}(\text{P}_1)_2$, à travers ces informations, on a expliqué les résultats énoncés dans le chapitre IV.

Les références :

- [1] G. Burgot ,J. l burgot .Méthodes instrumentales d'analyse chimique et application (3^e édition).Université de rennes 1.2011.
- [2] N.Bounab « Synthèse de nouveaux complexes de bases de schiff de métaux de transition asymétrique de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique électropolymérisable ». Mémoire Magister .Universite ferhat abbase-setif .P24.Chapitre II .2011.
- [3] S. Boukhalat « Synthèse et caractérisation d'une nouvelle série des complexes $M^{(II)}$ -Azométhin – *O*-acétyl -*B-D*-Glucosamine (Zn,Ni et Co) » .Mémoire Maser académique .Universite Mohamed Boudiaf –M'sila .P40.Chapitre I.2017.
- [4] F.B. Savané « Etudes physico chimiques des sulfamides et de leurs complexes organometalliques ». Mémoire Maser. Universite Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi .P46.Chapitre I.2020.
- [5] F. Dar kebira « Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre ».Mémoire Magister .Univeresite Abou Bekr Belkaid –Telemcen .P35.Chapitre I.2013.
- [6] S.Azoug « Complexes à transition de spin » .Mémoire Master .Université A. MIRA – Béjaïa .P20.Chapitre I.2019.
- [7] I. Benmahammed « Etude électrochimique et quantique des propriétés inhibitrices de nouveaux composés hétérocyclique pour l'acier doux en milieu agressif ». Thèse Doctorat . Universite Ferhaet abbas-SETIF 1 .P34.Chapitre II. 2012.
- [8] A . Ghemri «Etude des propriétés physico-chimiques des ions de chrome dans les verres $Sb_2O_3-K_2O-PbO$ ». Mémoire Magister . Université Med Kheider Biskra.P29.Chapitre II.2012
- [9] S.Ammar boudjelel « Synthèse des molécules à base de phosphonates et étude de leurs activités antioxydantes ». Mémoire Master .Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arréridj .P19.Chapitre II. 2020.
- [10]M. M'ourred « Synthèse et étude conductimétrique de polyélectrolytes amphiphiles cationiques ».Mémoire Magister .Université D'oran .P35.Chapitre II 2010.
- [11] M. Belguendouz . « Etude de l'activité catalytique des complexes Cu(II)-base de schiff en présence de l'acétophénone par voltamétrie cyclique » Mémoire Mgister .Université Mohamed Boudiaf d'oran .P12.Chapitre II.2013.

[12] S.Sadaoui « Stabilité et comporetement électrochimique de complexexes de métaux de transition avec des ligands de types peptides ».Thèse Doctorat . Univeresite Houari Boumediène .P19.Chapitre II.2016.

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET
DISCUSSION

Introduction :

Dans ce chapitre, on va présenter dans la première partie les résultats et les discussions des produits synthétisés P_1, P_2, P_3 et leurs complexes de Ru(II). L'interprétation des résultats des spectres (IR, UV) des molécules synthétisées est accordée dans cette partie, ainsi les autres techniques telles que la conductivité et le point de fusion.

Dans la partie deuxième on va donner l'étude électrochimique par voltamètre cyclique du complexe de Ru(P_1)₂

IV.1. Synthèse des ligands P_1, P_2 et P_3 :

IV.1.1. Mécanisme réactionnel :

Le mécanisme réactionnel global de synthèse des ligands P_1, P_2 et P_3 est présenté dans la figure suivante :

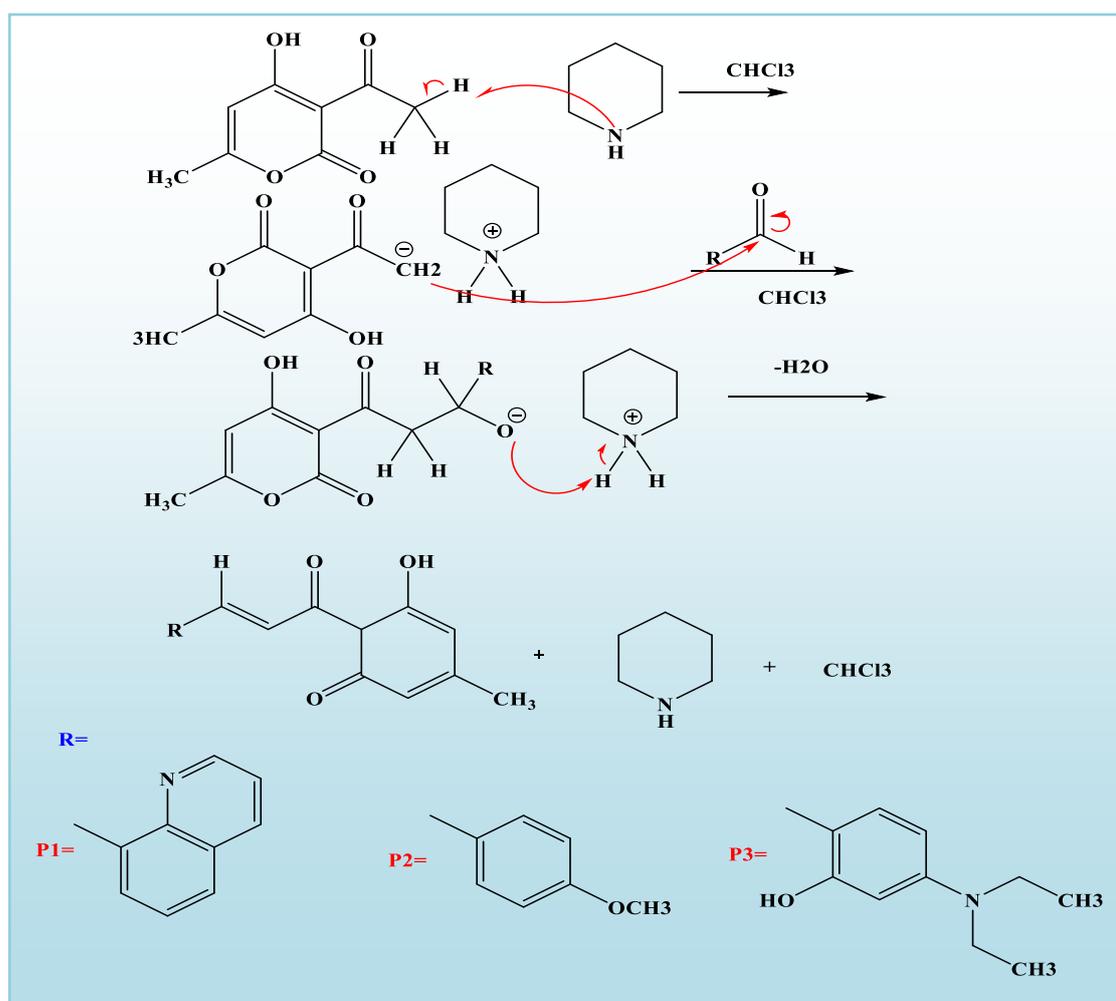


Figure IV.1 : Mécanisme réactionnel de Synthèse des ligands.

IV.1.2. Synthèse des complexes de Ruthénium (III) :

Les conditions opératoires de synthèse des complexes de Ru(III) ainsi que leurs propositions de structure sont donné dans la figure (IV.2) avec : X= Cl, NH₃

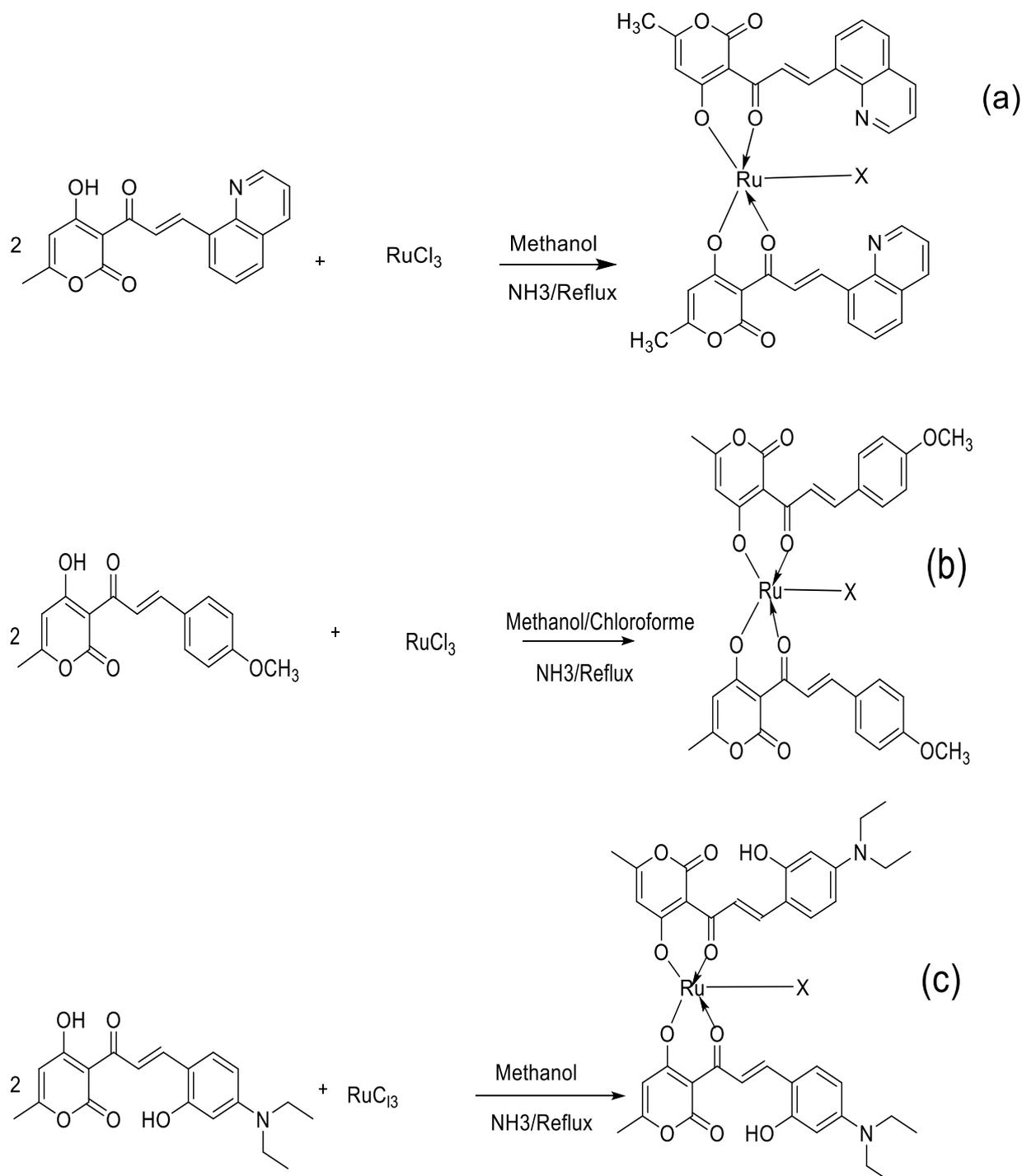


Figure IV.2 : La réaction de synthèse des complexes (a) Ru(P₁)₂, (b) Ru(P₂)₂ et (c) Ru(P₃)₂.

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.2. Propriétés des composés synthétisés :

Les produits obtenus sont des composés 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

composés	Formule brut	Masse molaire (g /mol)	couleur	Rf	T _f (C°)	Rdt(%)
P ₁	C ₁₈ H ₁₃ O ₄ N	307	marron	0,82	210	71,33
P ₂	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	286	orange	0 ,67	134	37,27
P ₃	C ₁₈ H ₁₅ NO ₅	193	marron	0,57	120	72,83
Ru(P ₁) ₂	C ₃₆ H ₂₄ O ₈ N ₂ Ru	662	noir	0 ,67	>350	-
Ru(P ₂) ₂	C ₃₂ H ₂₆ O ₁₀ Ru	614	noir	-	264	81,10
Ru(P ₃) ₂	C ₃₈ H ₂₈ O ₁₀ N ₂ Ru	686	noir	0 .7	>350	27

IV.3. Analyse spectrale par UV-Vis :

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-vis SHIMADZU (UV-1900i) dans le domaine 200–1100 nm à température ambiante, avec une cellule en quartz de 1cm d'épaisseur. Le solvant adéquat pour mener cette étude est le méthanol selon la solubilité des composés à analyser.

Les Résultats trouvés par l'analyse UV-Vis des molécules synthétisés sont présentés dans le tableau(VI.2).

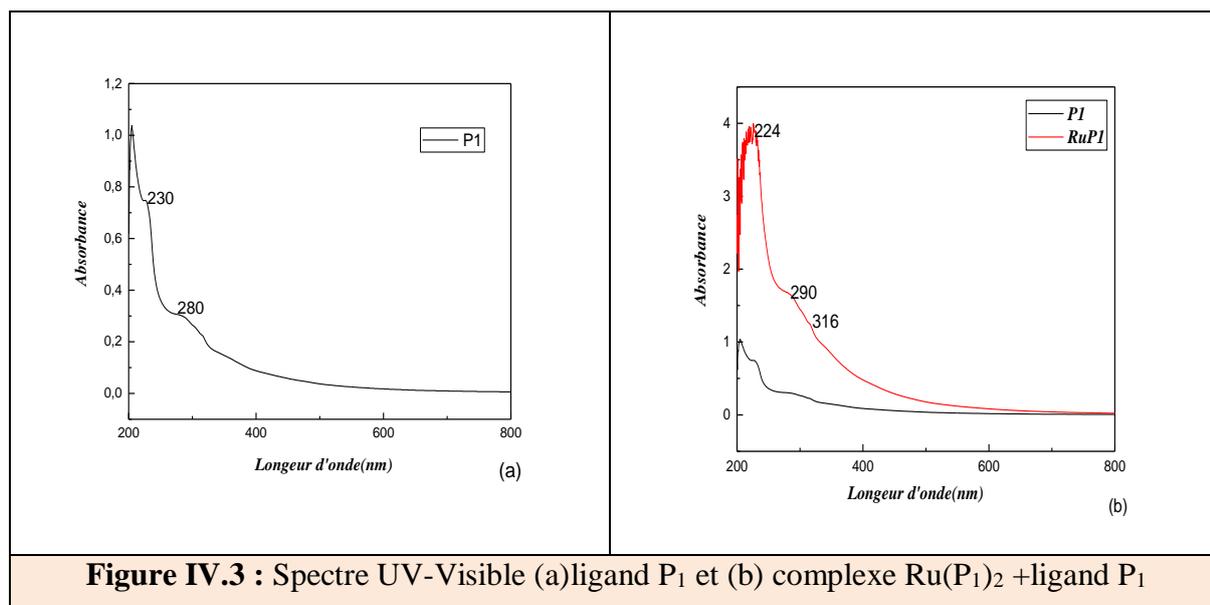


Figure IV.3 : Spectre UV-Visible (a)ligand P₁ et (b) complexe Ru(P₁)₂ +ligand P₁

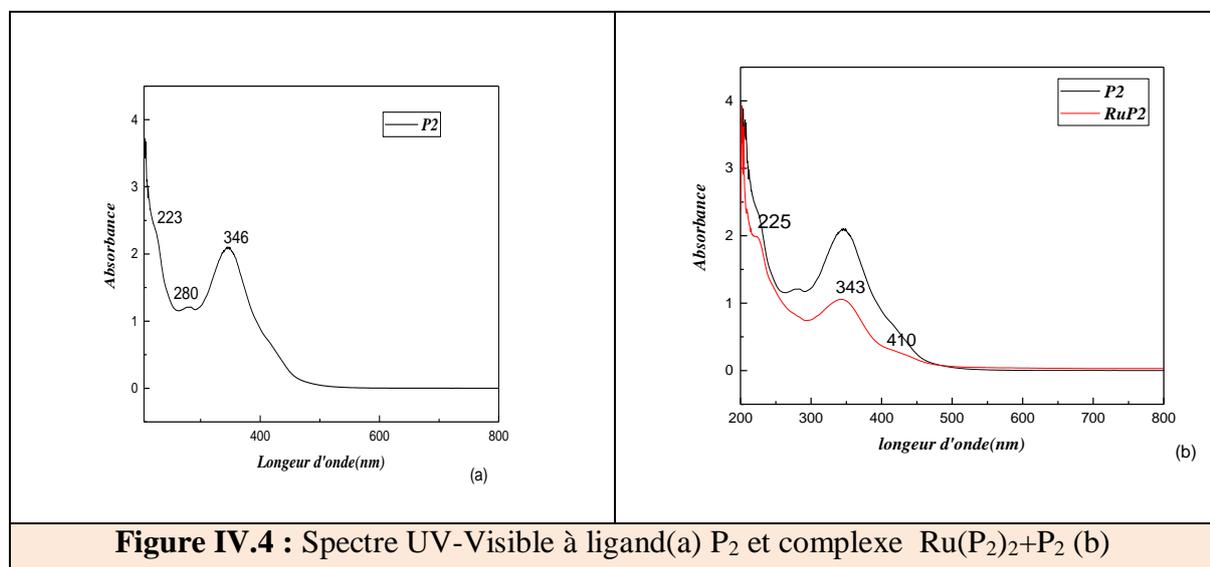


Figure IV.4 : Spectre UV-Visible à ligand(a) P₂ et complexe Ru(P₂)₂+P₂ (b)

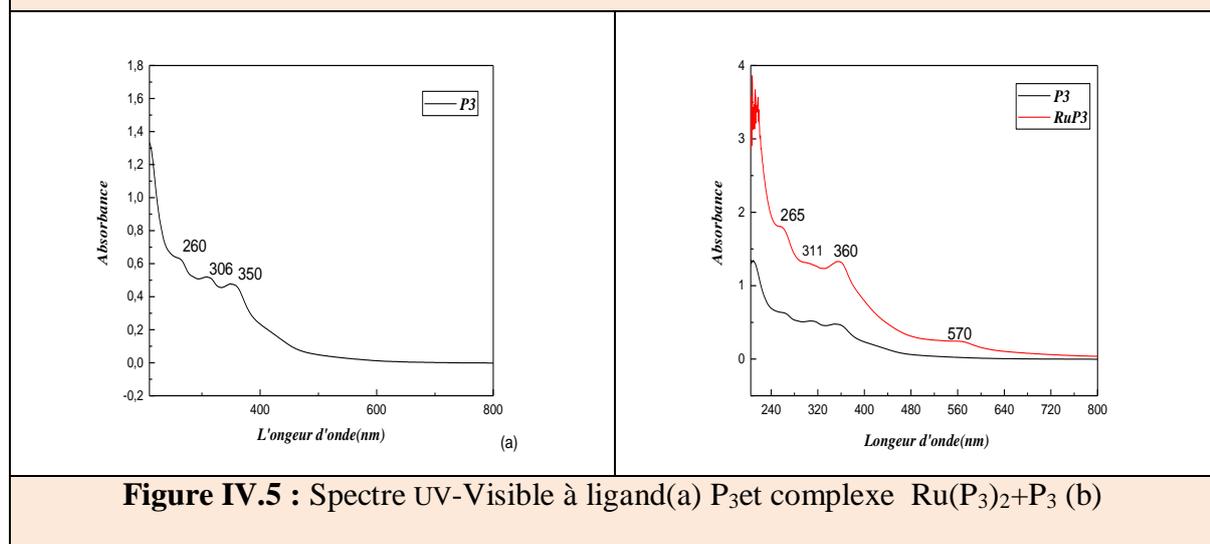


Figure IV.5 : Spectre UV-Visible à ligand(a) P₃et complexe Ru(P₃)₂+P₃ (b)

Tableau (IV.2) : Résultats des analyses par UV-Vis des composés synthétisés

Transitions	λ max des composés					
	P ₁	Ru(P ₁) ₂	P ₂	Ru(P ₂) ₂	P ₃	Ru(P ₃) ₂
$\pi \rightarrow \pi^*$	230	224	223	225	260	265
$n \rightarrow \pi^*$	280	290	280	343	306	311
$n \rightarrow \pi^*$		316	346		350	360
d-d		-				570

IV.3.1. Discussion :

Les spectres UV-visible des ligands synthétisés se caractérisent par la présence des bandes d'absorption dans la région 224- 265 nm indique la présence des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ du système conjugué des noyaux aromatiques (C=C).

Les bandes qui apparaissent à $\lambda_{\max} = 280\text{nm}$ pour les deux ligands P₁ et P₂ et $\lambda_{\max} = 306\text{nm}$ pour P₃ sont attribuées à la transition $n \rightarrow \pi^*$ des groupements carbonyles (C = O), et (C=N) du quinoléine pour le ligand P₁.

De même, la transition $n \rightarrow \pi^*$ est attribuée aux deux autres ligands P₂ et P₃ à $\lambda_{\max} = 346\text{ nm}$, $\lambda_{\max} = 350\text{ nm}$ respectivement.

Pour le complexe Ru(P₁)₂, on remarque qu'il y a un déplacement de longueur d'onde vers 290 nm attribué à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, une nouvelle bande apparaît à 316 nm attribué à la transition $n \rightarrow \pi^*$ dans le complexe.

Pour les deux autres complexes on remarque qu'il y a un déplacement bathochrome des deux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ comme il illustre le tableau (VI.1), Avec l'apparition d'un faible épaulement vers 410nm dans le complexe Ru(P₂)₂ indique qu'il y a un transfert de charge entre métal ligand (TCML).

De même pour le complexe Ru(P₃)₂, un épaulement apparaît à 570nm qui est attribuée vers la transition (d-d).

IV.4. 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} .

Les vibrations d'élongation sont les plus importantes des groupements Fonctionnels présents au sein des structures, Les bandes d'absorption caractéristiques pour le ligand P₁, P₂, P₃ et Ru(P₁)₂, Ru(P₂)₂, Ru(P₃)₂ sont représentées dans le (Tableau IV.3)

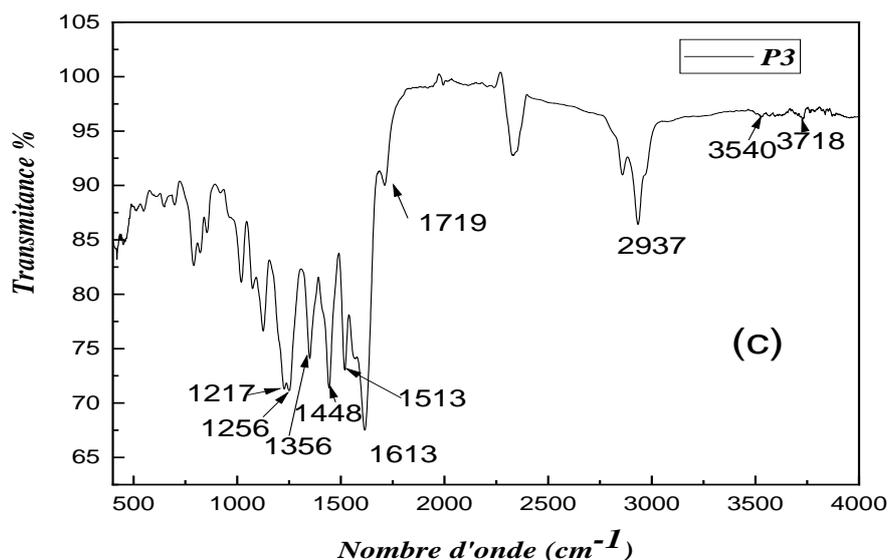
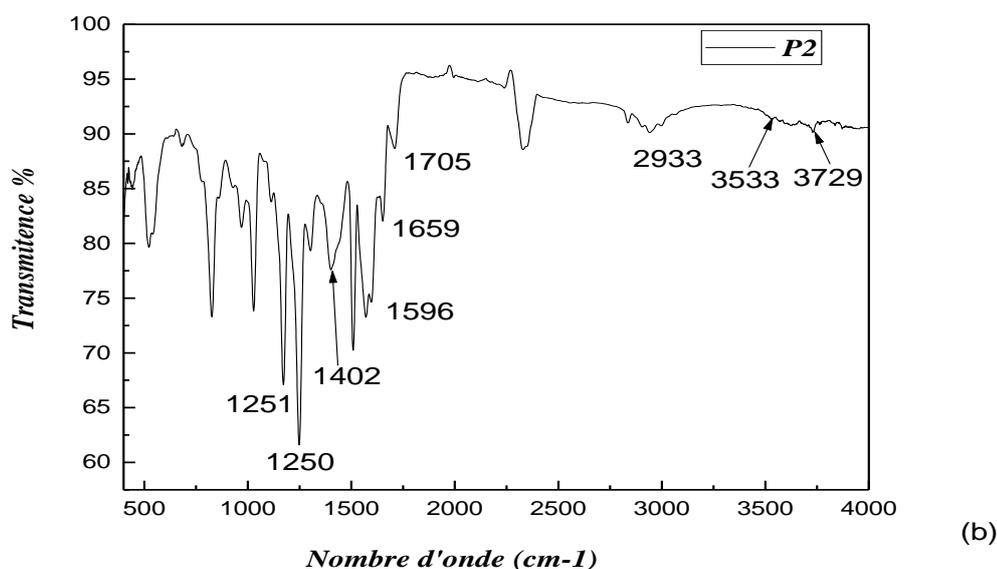
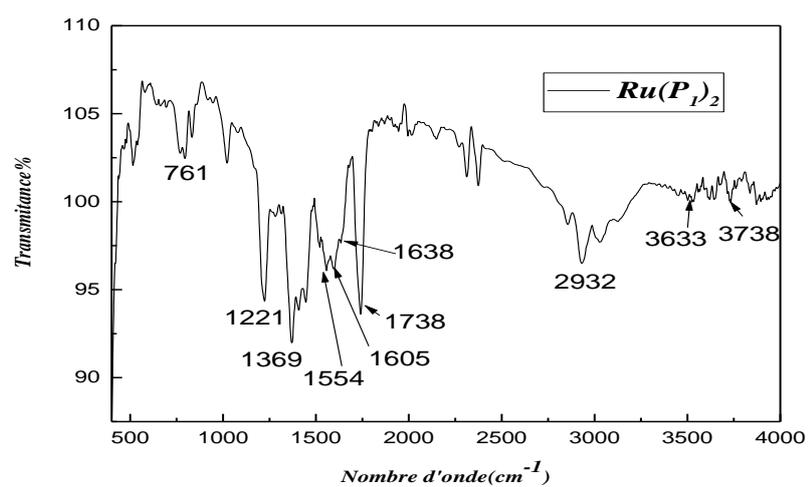
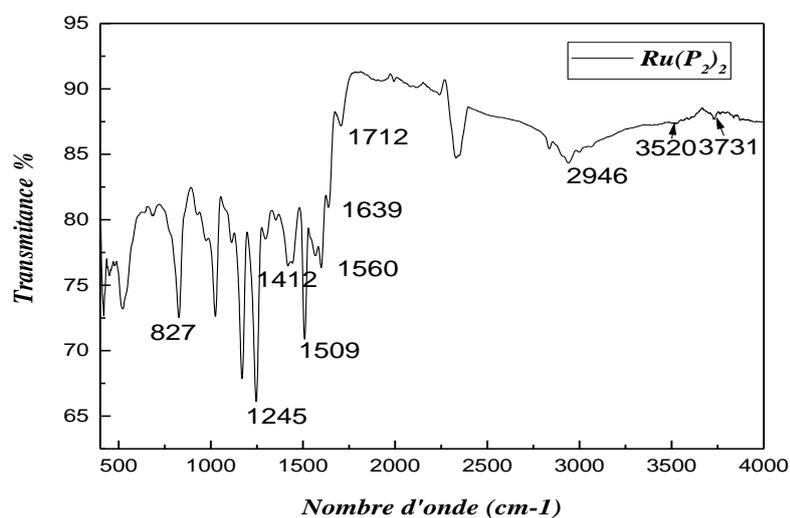


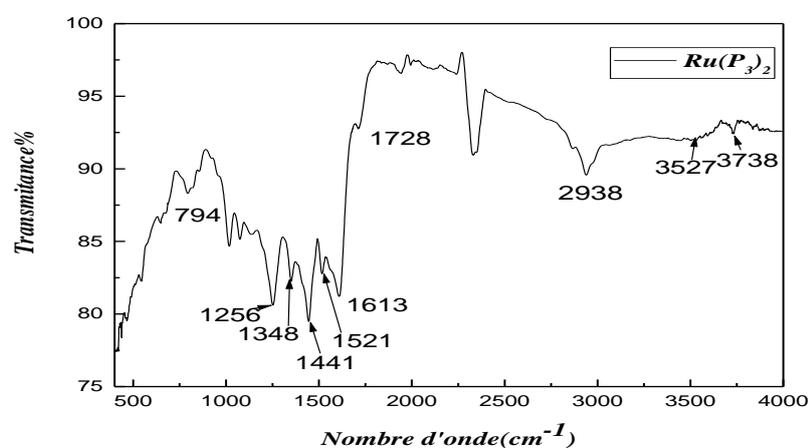
Figure IV.6: Spectre IR des ligands(a) P1, (b) P2,(c) P3.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.7: Spectre IR des complexes (a) $Ru(P_1)_2$, (b) $Ru(P_2)_2$, (c) $Ru(P_3)_2$.

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Tableau IV.3: Principales bandes d'absorption caractéristiques des ligands et leurs complexes métalliques.

vibration	Bande d'absorption (cm ⁻¹)					
	P ₁	P ₂	P ₃	Ru(P ₁) ₂	Ru(P ₂) ₂	Ru(P ₃) ₂
v O-H libre	3731	3729	3718	3738	3731	3738
v O-H liée	3500	3533	3540	3533	3520	3527
vC = O	1745	1705	1719	1738	1712	1728
v(C=O-C=C) α, β insaturé	1601	1596	1513	1605	1560	1521
v C = C	1595	1659	1613	1554	1632	1613
vC = N	1645	-	-	1638	-	-
vC – O	-	1251	1217	-	1245	1256
v (C-O-C)	1369	1402	1356	1361	1412	1448
v C-H	2939	2933	2937	2932	2946	2938
vM-O	-	-	-	761	827	794
vC – N	1215	-	1256	1221	-	1348

la bande qui apparait dans la région 3718-3738 cm⁻¹ est due à la vibration du groupement hydroxyle (O-H libre) qui est pratiquement présent dans les ligands et leurs complexes.

Dans la région 3500-3540 cm⁻¹ on a les vibrations d'élongation de la fonction hydroxyle (O-H liée) du groupement phénolique de l'acide dehydroacétique. On remarque qu'il y a un déplacement de 13 cm⁻¹ pour Ru(P₂)₂ et Ru(P₃)₂ du OH de (DHA) et de 33 cm⁻¹ pour Ru2P₂ dans l'intervalle 3520-3540 cm⁻¹ qui confirme la coordination après la libération de l'atome oxygène un atome d'hydrogène et la coordination de l'oxygène avec le métal (Ru) par une liaison covalente simple.

Pour les bandes d'absorption des groupements(C=O-C=C) α, β insaturé est vers dans la région 1513-1605 cm⁻¹.

Les bandes moyenne trouvée dans la région 1705-1745 cm⁻¹ sont attribuées à la fonction (C=O), et dans la région 1712-1738 cm⁻¹on remarque un déplacement de 7 cm⁻¹pour Ru(P₁)₂ et Ru(P₂)₂ du(C=O) de (DHA)et de 7 cm⁻¹ pour Ru2P₃ qui confirme la coordination de l'oxygène du groupement carbonyle avec le métal de (Ruthénium) .[2]

Une bande d'absorption vers la région 1554-1659cm⁻¹ correspondant à la fonction (C=C) du cycle aromatique

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Pour tous les composés, la vibration de la liaison C-H est environ 2932-2946 cm^{-1} confirme la présence du groupement C-H du cycle aromatique.

Le spectre IR du ligand P_1 de la fonction (C = N) donne une vibration au voisinage de 1686 cm^{-1} et pour $\text{Ru}P_1$ vers 1554 cm^{-1} .

La vibration du groupement C-O-C apparaît vers 1356 cm^{-1} et 1448 cm^{-1} pour les six composés, la vibration des groupements C-O présentent une bande environ à 1251 cm^{-1} et 1217 cm^{-1} pour le P_2 et P_3 , pour les complexes $\text{Ru}2P_1$ et $\text{Ru}2P_2$ vers 1245 cm^{-1} et 1256 cm^{-1} par ordre.

Une bande moyenne se présente vers à 1215 cm^{-1} et 1256 cm^{-1} pour P_1 et P_3 , et pour le complexe $\text{Ru}(P_1)_2$ et $\text{Ru}(P_3)_2$ vers 1221 cm^{-1} et 1348 cm^{-1} qui est attribué à la fonction C-N

En outre, de nouvelles bandes apparaissent entre 761-827 cm^{-1} pour $\text{Ru}(P_1)_2$, $\text{Ru}(P_2)_2$, $\text{Ru}(P_3)_2$ dans les spectres des complexes métalliques qui sont attribués à la fonction (M-O) [3].

IV.5. L'analyse conductimétrique :

La conductivité molaire de tous les composés synthétisés a été mesurée dans le méthanol à concentration $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$.

Les valeurs de la conductivité obtenues pour les ligands synthétisés sont des très faibles indiquent que les molécules sont neutres et ne possèdent pas des ions libres.

Pour les complexes, il apparaît clairement dans le tableau IV.4 que les valeurs de la conductivité sont vraiment élevées ce qui confirme le caractère électrolytique et par comparaison des trois complexes, on remarque que le $\text{Ru}(P_1)_2$ possède une conductivité meilleure par rapport aux autres produits vu le système conjugué riche en électrons tel que quinoléine. Dans le complexe $\text{Ru}(P_1)_2$ [4].

Tableau IV.4: Résultats d'analyse conductimétrique

Composé	C[mol/cm^3]	σ [s.cm^{-1}] 10^{-6}	$\lambda = \sigma/C$ [$\text{s.mol}^{-1}.\text{cm}^2 = \Omega^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$]
P_1	0.25×10^{-6}	15.5	6.2
P_2	0.25×10^{-6}	7	2.8
P_3	0.25×10^{-6}	4.3	17.2
$\text{Ru}(P_1)_2$	0.25×10^{-6}	31.1	126.4
$\text{Ru}(P_2)_2$	0.25×10^{-6}	13.1	52.4
$\text{Ru}(P_3)_2$	0.25×10^{-6}	7.2	28.8

IV.6. La voltamétrie cyclique :

L'étude électrochimique a été effectuée à la température ambiante en utilisant un Voltalab 40 (PGZ 301), piloté par un micro-ordinateur équipé d'un logiciel (Voltmaster 04 Software) qui rend possible de choisir la technique électrochimique et de fixer les paramètres souhaités. En utilisant une cellule à un seul compartiment muni d'un couvercle permettant l'introduction de trois électrodes.

- L'électrode de travail est le carbone vitreux ($\varnothing = 3$ mm).
- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé avec KCl (ECS).
- L'électrode auxiliaire est un fil de platine.

La solution de solvant/électrolyte système (diméthylformamide / tétrabutylammonium tetrafluoroborate) (DMSO/TBABr_4 10^{-1} mol l^{-1}).

Notons que :

- Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote).
- La solution à étudier est dégazée pendant au moins de 15 minutes.
- Toutes nos mesures ont été effectuées à température ambiante (25 °C).
- Les solutions d'études étaient préparées par dissolution des ligands et complexes dans un volume de 10ml DMF avec une concentration de 10-3M.
- Dans toutes nos expériences la concentration de l'électrolyte support est de 0,1M.
- Après chaque expérience, l'électrode de travail est bien décapée.

IV.6.1. Comportement électrochimique du complexe $\text{Ru(P}_1)_2$:

Nous avons effectué l'étude du comportement électrochimique de complexe $\text{Ru(P}_1)_2$ La figure (IV.8) donnée ci-après représente le voltamogramme du complexe enregistré sur une plage de tension allant de -2200 et +500mV/ECS à une vitesse de balayage $v= 100$ mV/s qui ne présente aucun pic anodique ou cathodique.

La figure (IV.9) représente sur un plage de tension allant de -200 et +400 mV/ECS, qui comporte un seul pic d'oxydation et un seul pic de réduction, le voltamogramme de RuP_1 présente une vague d'oxydations situé à 151.39V/ECS correspond au couple redox $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$.

La deuxième vague de réduction situé à 66.80 V/ECS correspond au couple redox $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ [5].

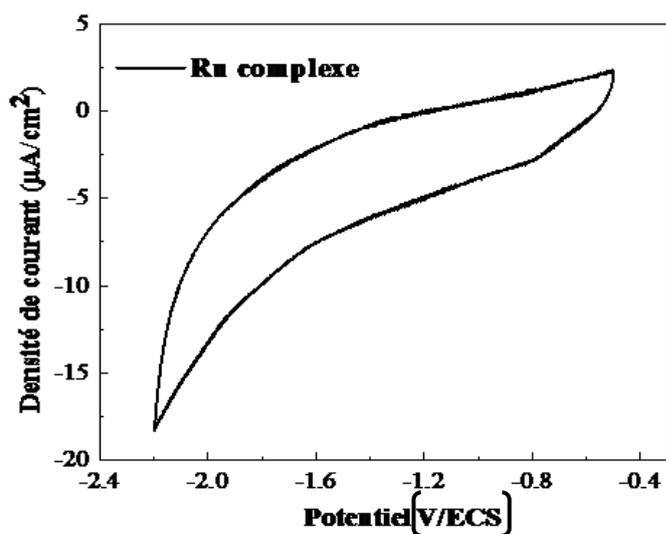


Figure IV.8 : Voltampérogrammes de complexe $\text{Ru}(\text{P}_1)_2$ enregistrés dans le DMSO-TBAP 0.1M, $v=100\text{mV/s}$.

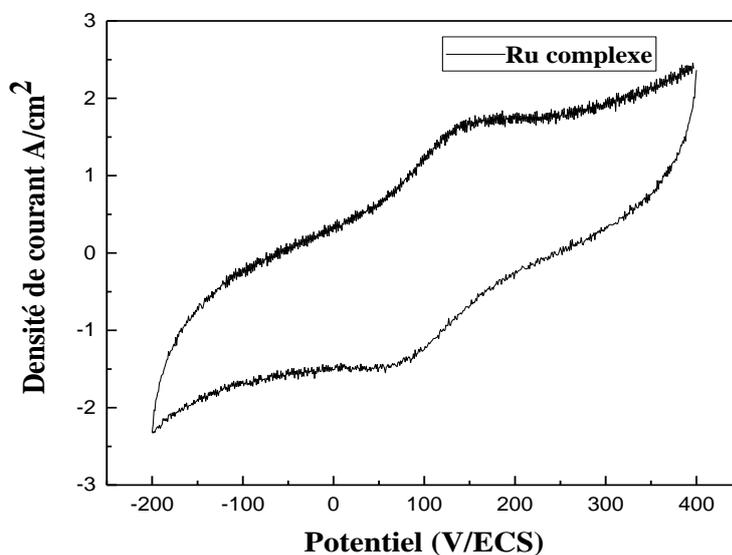


Figure IV.9 : Voltampérogrammes de complexe $\text{Ru}(\text{P}_1)_2$ enregistrés dans le DMSO-TBAP 0.1M, $v=100\text{mV/s}$.

IV.6.2. Effet de la vitesse de balayage:

Nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage dans les deux domaines pour les différentes vitesses de balayage:

10 , 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 mV/s. On remarque dans les voltampérogrammes cycliques correspondants (Figure IV.10), enregistrés dans un domaine de potentiel allant de -0.5 à 0.4 V/ECS une augmentation des pics d'oxydation et de réduction avec l'augmentation de la vitesse de balayage, (système réversible)

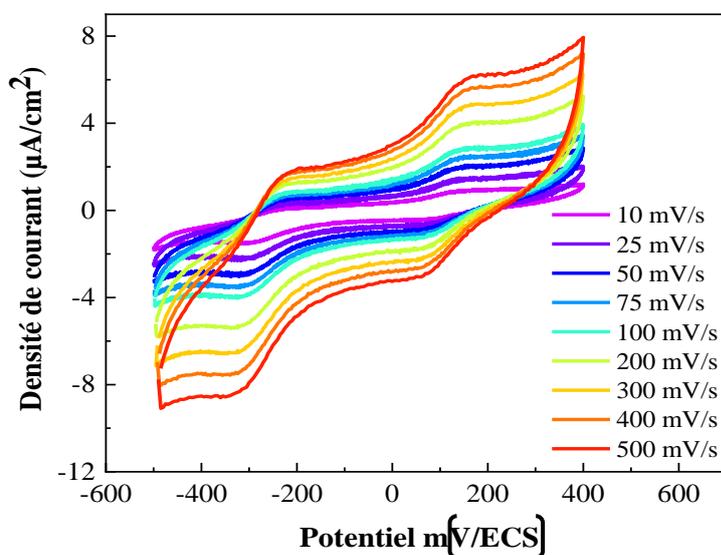


Figure IV.10 : Voltampérogrammes cyclique obtenu à différente vitesse de balayage pour Ru2P₁ sur une plage de tension allant de -600 à 600 mV /ECS.

La figure (IV.10) présente deux pic de réduction, on observe un pic cathodique situé vers 0.70 V/ECS. Correspond au couple redox $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$, Le deuxième pic se situe à -3.11 V/ECS correspond au couple redox $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{1+}$ [5].

Ainsi, on constate que plus la vitesse de balayage imposé est importante, la densité de courant est élevée.

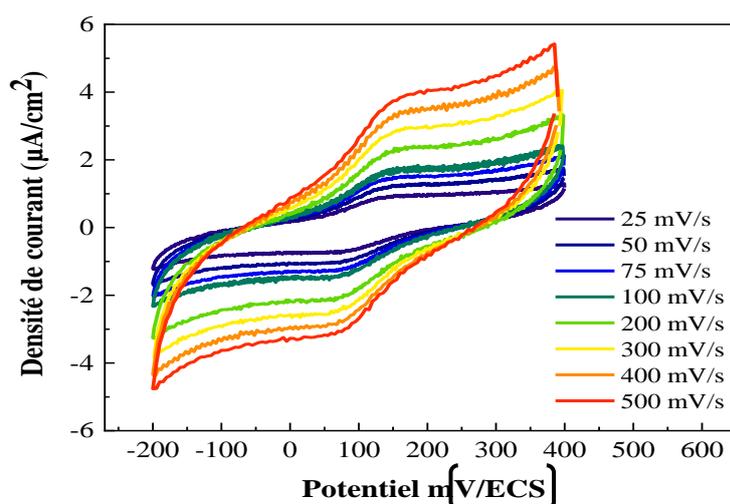


Figure IV.11 : Voltampérogrammes cyclique obtenu a différentes vitesses de balayage pour Ru(P₁)₂ sur une plage de tension allant de -200 à 400 mV /ECS.

Les voltamogrammes présentés sur la **figure IV.11** montre que Dans le domaine -0.2 à 0.4 et à différentes vitesses de balayage, l'apparition d'un seul pic cathodique caractéristique du métal de ruthénium

Tableau IV .5. Valeurs de potentiel et de courant pour le pic de réduction.

Vitesse (mV/s)	Complexe+DMSO+TBAP	
	E _{pc} (mV/ECS)	I _{pc} (µA/cm ²)
25	69.03	-0.73
50	71.91	-1.03
75	71.43	-1.25
100	66	-1.46
200	66.8	-2.1
300	78.29	-2.39
400	73.18	-2.76
500	82.12	-3

Le pic cathodique observé $+66\text{mV/ECS} \leq E_{pc} \leq +82.12\text{mV/ECS}$, montrant une évolution de la position de pic de réduction avec la vitesse de balayage, l'augmentation des pic correspond à des densités de courant plus élevée (**figure IV.11**)

IV.6.2.1. Etude cinétique du complexe Ru2P₁:

Afin de comprendre la cinétique du pic cathodique (pic de réduction) dans la (figure IV.11), des expériences ont été réalisées avec le voltamètre cyclique, Le tableau ci-dessous présente l'évolution du courant cathodique en fonction de la vitesse de balayage dans un domaine allant de – 0.2 à 0.4 V/ECS pour le complexe de ruthénium.

Tableau IV.6. Evolution du courant en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du complexe.

V (mV/s)	25	50	75	100	200	300	400	500
V^{1/2}(mV/s)^{1/2}	3.16	5	7.07	8.66	10	11.18	12.24	13.22
I_{pc} (μA/Cm²)	-0.73	-1.03	-1.25	-1.46	-2.1	-2.39	-2.76	-3

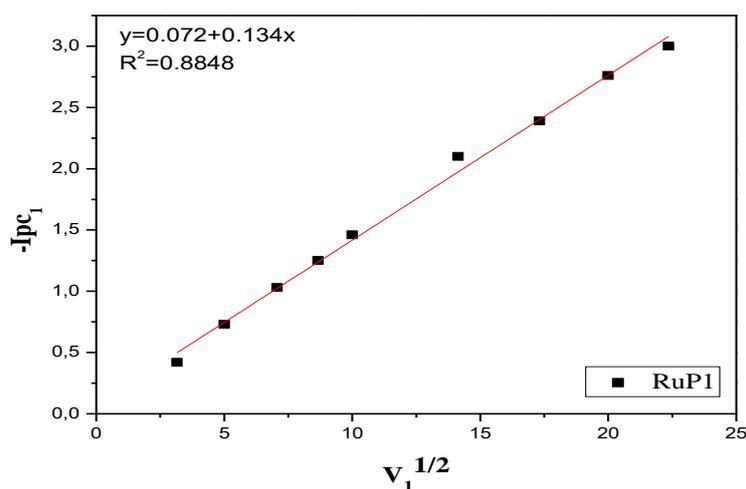


Figure IV.12 : Variation du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour le Ru(P₁)₂.

Le tracé de la fonction $-I_{pc1} = f(v_{11/2})$ donne une droite qui passe par l'origine comme le montre la figure (III-12). Ceci confirme que le processus se produisant à la surface de l'électrode pour le complexe Ru(P₁)₂ est purement du type diffusionnel.

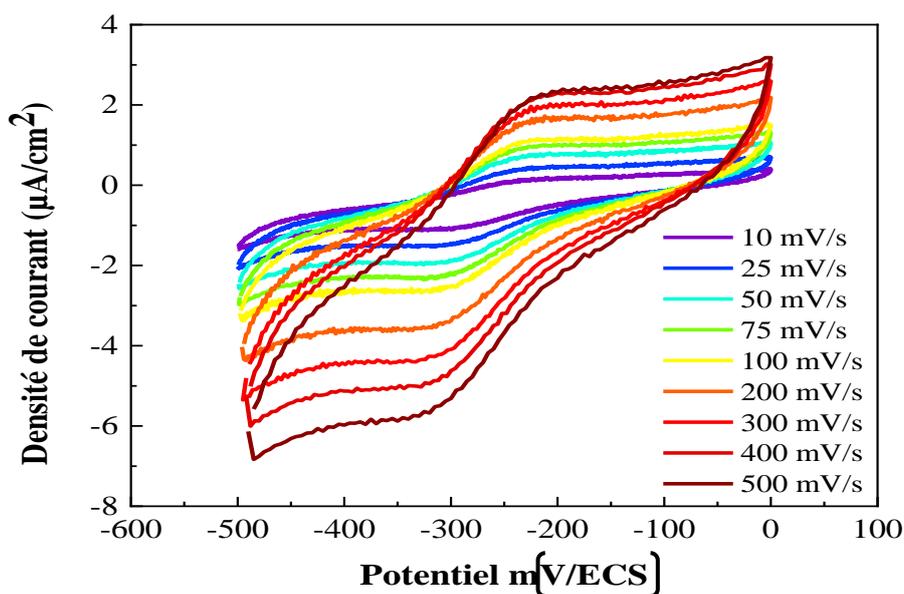


Figure IV.13 : Voltampérogrammes cyclique obtenu a différente vitesse de balayage pour $\text{Ru}(\text{P}_1)_2$ sur une plage de tension allant de -600 à 600 mV /ECS.

Les voltamogrammes illustré sur la **figure IV.13** pour les différentes vitesses déblayage, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 mV/s.

Dans les demain - 0.5 à 0 montres l'existence d'un seul pic cathodique caractéristique du métal de ruthénium

Vitesse (mV/s)	Complexe+DMSO+TBAP	
	Epc (mV/ECS)	Ipc (µA/cm ²)
25	-304.85	-1.49
50	-307	-1.93
75	-313.74	-2.30
100	-318.12	-2.61
200	-317.03	-3.53
300	-319.22	-4.28
400	-326.88	-5.04
500	-330.16	-5.70

Le pic cathodique observé $-304\text{mV/ECS} \leq E_{pc} \leq -330 \text{ mV/ECS}$, montrant une évolution de la position de pic de réduction avec la vitesse de balayage, l'augmentation de pic correspond à des densités de courant plus élevée (**figure IV.11**)

IV.6.2.2. Etude cinétique du Ru(P₁)₂ :

Afin de comprendre la cinétique du pic cathodique (pic de réduction) dans la figure III.14, des expériences ont été réalisées avec la voltamètre cyclique, Le tableau ci-dessous présente l'évolution du courant cathodique en fonction de la vitesse de balayage dans un domaine allant de - 0.2 à 0.4 V/ECS pour le complexe de ruthénium Ru(P₁)₂.

V (mV/s)	25	50	75	100	200	300	400	500
V^{1/2}(mV/s)^{1/2}	3.16	5	7.07	8.66	10	11.18	12.24	13.22
I_{pc} (μA/Cm²)	-1.49	-1.93	-2.30	-2.61	-3.53	-4.28	-5.04	-5.70

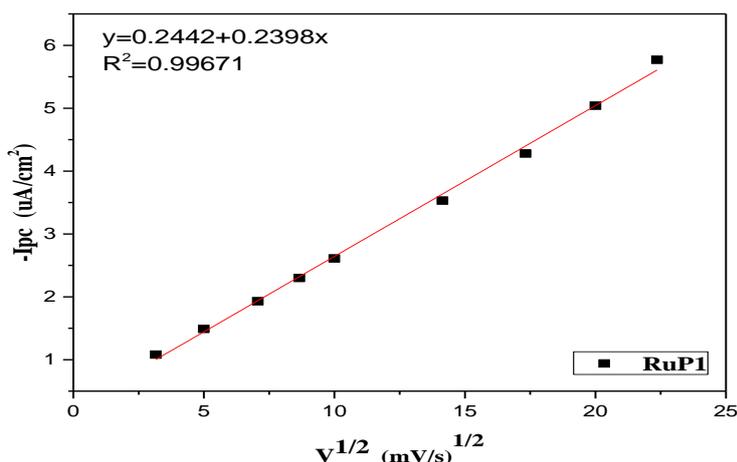


Figure IV.14 : Variation du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour le Ru(P₁)₂.

Le tracé $I_{pc} = f(V^{1/2})$ pour le pic cathodique Figure IV.14 est une droite qui ne passe pas par l'origine, ce qui prouve que l'étape limitant est contrôlée par la diffusion.

Conclusion :

Dans ce chapitre on a donné les résultats et discussions de notre travail (UV-vis, IR conductivité, et l'étude électrochimiques du complexe RuP₁ par voltampèremètre cyclique)

Les références :

- [1] N, Bounab.; A, Ourari .; W, Derafa .; D, Aggoun . Synthesis, electrochemical and heterogeneous electrocatalytic behaviors of a novel non symmetrical copper(ii) complex j fundam appl sci. J.Fundam .Appl .Sci . 2019. 11.492
- [2] S, Rahmouni .; A, Djedouani.; B, Anak.; S, Tabti.; A, Bendaas.; M, Bencharif .; M, François.; S, Fleutot.; F, Rabilloud .Synthesis , X - ray crystal structures , electrochemistry and theoretical investigation of a tetradentate nickel and copper Schiff base complexes .J.Molec .Struct .2017.1148.238
- [3] S, Tabti.; M,Benmahmoud.; A, Djedouani.; L,Semmari.; A,Hamimid . Synthesis , characterization and electrochemical behavior of new transition metal complexes derivatives of 4 - hydroxy - 6 - methyl - 3 - [(2E) -3- (4 prop - 2 - enoyl] -2H - pyran - 2 - one (dimethylamino) phenyl) .J.Mater.EnvIRON.Sci .2018.9.928
- [4] A.-A, Abdel Aaziz.; R.-G, Mohamed.; A.-A, Makhoulf.; S.-A, Mosad.; S.-M, El - Medani. Synthesis and characterization of Zn (II) , Cu (II) , Co (II) , Ni (II) , Cd (II) and Ru (III) ions with a tridentate NNO thiazole derived Schiff base.Chem .J.2017.18
- [5] R.-N, Prabhu.; R.-R, Synthesis. structural characterization , electrochemistry andcatalytic transfer hydrogenation of ruthenium (II) carbonyl complexes containing tridentatebenzoylhydrazone ligands.J.Organom .Chem.2012.718.43

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé des ligands α , β insaturé (chalcones) dérivés de l'acide déhydroacétique (DHA), avec des rendements acceptables et qui sont facilement préparés dans des conditions normales. Nous avons pu obtenir des poudre pour les complexes $[\text{Ru}(\text{P}_1)_2]$, $[\text{Ru}(\text{P}_2)_2]$ et des monocristaux pour $[\text{Ru}(\text{P}_3)_2]$.

L'identification des produits obtenus a été établie par Les méthodes physico-chimiques habituelles spectroscopiques disponibles au laboratoire l'infrarouge (IR), la chromatographie sur couche mince (CCM) et les grandeurs physico-chimiques Tels que les points de fusion. Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats de la littérature.

L'analyse par UV-vis a montre on a les fonccions suivant : (C=C) du cycle aromatique est responsable de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, (C=N) de quinoléine responsable de la transition $n \rightarrow \pi^*$, et (C=O-C=C) α , β insaturé de l'acide déhydroacétique,

L'analyse par IR nous a premet d'identifie les fonction caractéristique qui compose no ligands et complexes, comme les fonction(C=C) du cycle aromatique, (C=N) de quinoléine et (C=O-C=O) α , β insaturé de l'acide déhydroacétique, OH

Les complexes préparés ont été étudiés par voltampérométrie cyclique sous atmosphère d'azote en vue de déterminer leurs différentes propriétés électrochimiques.

La caractérisation électrochimique de complexe a montré 2 pic cathodique a 0.70, -3.11V/ECS correspondant à la réduction du métal

- La réduction électrochimique est irréversible dans notre complexe $[\text{Ru}(\text{P}_1)_2]$
- La cinétique électrochimique de notre ligand et complexe est contrôlée par la diffusion.
- L'effet de la variation de la vitesse de notre complexe dans DMSO a montré une augmentation de l'intensité de pic.

Comme perspective, on peut envisager :

Caracterisation des produits synthétisés par les autres méthode de analyses pour confirmer leurs structures telles que spectre de masse, analyses élémentaire RMN et RPE pour les complexes
Etude des propriétés magnétiques des complexes synthétisés

Résumé

Dans ce travail on s'intéresse à la synthèse et la caractérisation de quelques ligands dérivés α , β insaturés de Ru(III) et l'étude de quelques propriétés. Les chalcones dérivées de l'acide déhydroacétique sont obtenus par la réaction de condensation de Claisen Schmidt, la synthèse des complexés de Ru est aussi effectuée dans notre travail. L'ensemble des complexes synthétisés leurs structures sont déterminées par les techniques de spectroscopie IR, UV - Visible. Enfin, une étude électrochimique d'un complexe de ruthénium $[Ru(P_1)_2]$ est étudié dans ce notre travail.

Mots clés : Ligand, complexe, chalcones, dehydroacetic acid , UV -visibles ,infra rouge , ruthénium

Abstract

In this work we are interested in the synthesis and characterization of some ligands derived α , β unsaturated of Ru(III) and the study of some properties. The chalcones derived from dehydroacetic acid are obtained by the Claisen Schmidt condensation reaction, the synthesis of Ru complexes is also carried out in our work. The whole of the complexes synthesizes their structures are determined by the techniques of spectroscopy IR, UV-Visible. Finally, an electrochemical study of a complex of ruthenium $[Ru(P_1)_2]$ is studied in this our work.

Keywords: Ligand, complexe, chalcones, dehydroacetic acid, UV-visible, IR, ruthénium

ملخص

نحن مهتمون في هذا العمل بتركيب وتوصيف بعض الروابط المشتقة α و β غير مشبعة من Ru (III) ودراسة بعض الخصائص. يتم الحصول على الكالكونات المشتقة من حمض ديهيدروأسييتيك عن طريق تكثيف Claisen Schmid، و يتم أيضا توليف مجمعات Ru في عملنا. يتم تحديد جميع المجمعات التي تصنع هياكلها من خلال تقنيات التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و الأشعة فوق البنفسجية المرئية. أخيرًا ، تمت دراسة كهروكيميائية لمركب الروثينيوم $[Ru(P_1)_2]$ في عملنا هذا.

الكلمات المفتاحية: جزيئات ، مركب ، شالكون ، حمض ديهيدروستيك ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، الأشعة تحت الحمراء ، الروثينيوم