

# Université Assane SECK de Ziguinchor



## UFR Sciences et Technologies

### Département de Chimie



## Mémoire de Master

Spécialité : **S**ynthèse **O**rganique et **P**roduits **N**aturels

**SYNTHÈSE DE LIGANDS NNN POUR DE NOUVEAUX CATALYSEURS AVEC LES METAUX NON-NOBLES : FER, MANGANESE, NICKEL, COBALT**

Présenté par : **Ndèye Rokhaiyatou DIATTA**

Soutenu publiquement le 24 Mars 2022 devant le jury composé de :

**PRESIDENT**

|                      |                      |       |      |
|----------------------|----------------------|-------|------|
| Pr Abdoulaye GASSAMA | Professeur Titulaire | CAMES | UASZ |
|----------------------|----------------------|-------|------|

**RAPPORTEUR**

|                 |           |       |      |
|-----------------|-----------|-------|------|
| Dr Oumar SAMBOU | Assistant | CAMES | UASZ |
|-----------------|-----------|-------|------|

**EXAMINATRICES**

|                   |          |  |      |
|-------------------|----------|--|------|
| Dr Charlotte SECK | Docteure |  | UASZ |
|-------------------|----------|--|------|

|                    |                   |       |      |
|--------------------|-------------------|-------|------|
| Dr Anastasie MANGA | Maître Assistante | CAMES | UASZ |
|--------------------|-------------------|-------|------|

**DIRECTEUR DE MEMOIRE**

|                       |                       |       |      |
|-----------------------|-----------------------|-------|------|
| Pr Mbaye Diagne MBAYE | Maître de Conférences | CAMES | USAZ |
|-----------------------|-----------------------|-------|------|

## **DEDICACE**

Je dédie ce travail à mon défunt papa « **Mamadou DIATTA** » qui a été et restera pour toujours une source d'inspiration. En tes souvenirs, je ne cesse de puiser le courage et la détermination qui me permettent d'avancer dans la vie de tous les jours. **Que le Tout Puissant t'accorde sa miséricorde et t'accueille dans son noble PARADIS!**

A ma maman **Sona DIATTA**, pour son incommensurable amour et son soutien inconditionnel. Tu es toujours un modèle et une source de motivation. Que la grâce de DIEU soit avec toi.

Mention spéciale à mon cher époux **Lamine DIATTA** pour le soutien qu'il m'apporte tous les jours. Je te suis plus qu'extrêmement reconnaissante pour ta compréhension et tes conseils avisés. Que le Tout Puissant te protège du mal.

Une pensée à tous mes frères et sœurs pour leurs encouragements, leurs précieux conseils, leurs soutiens et leurs prières. Merci du fond du cœur.

## REMERCIEMENTS

Grâce au Tout Puissant ce travail a été réalisé. Louange à Allah qui m'a donné la force et la volonté de terminer ce travail.

Ce travail a été effectué au sein du **Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM)** de l'**Université Assane Seck de Ziguinchor (UASZ)** et dirigé par Pr **Mbaye Diagne MBAYE** envers qui je tiens à adresser mes chaleureux remerciements pour sa confiance et ses enseignements.

Je tiens à exprimer ma gratitude à l'endroit du Pr **Abdoulaye GASSAMA** qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury de mémoire de master.

J'exprime également ma reconnaissance au Dr **Oumar SAMBOU** pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements aux Dr **Anastasie MANGA** et Dr **Charlotte SECK DIOUF** pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Je souhaite aussi remercier Mme **Fatoumata Mbarké SOUMARE CAMARA**, la technicienne du laboratoire pour sa disponibilité.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance aux Enseignants Chercheurs de la filière **Physique-Chimie** de l'**UASZ** plus particulièrement ceux du département de Chimie à savoir Pr **Magatte CAMARA**, , Pr **Chérif BALDE**, Dr **Saidou Nourou DIOP**, Dr **Papa Aly GAYE**, Dr. **Abdoul MBAYE**, Dr **Mamadou LO**, Dr **Insa BADIANE** et Dr **Mame Seyni SYLLA** trouvez ici mes plus profonds remerciements pour vos enseignements et ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont également à l'endroit de l'ensemble des doctorants chimistes particulièrement à M **Abdoulaye DIATTA**, Mme **Monique Edwige MENDY** et Mme **Siga SAGNE**.

Je ne saurais terminer sans dire merci à mes condisciples ; **Marie SOW**, **Ablaye DIEDHIOU**, **Khaly FALL**, **Moussa DIOUF**, **Mamadou Ndiaye**, **Souleymane Mbaye**, **Christophe Fara MENDY**.

# SOMMAIRE

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| INTRODUCTION GÉNÉRALE ..... | 1 |
|-----------------------------|---|

## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

|   |    |
|---|----|
| I. Ligands N-donneurs.....                              | 3  |
| I.1 : Définition.....                                   | 3  |
| I.2 : Classification des ligands N-donneurs.....        | 5  |
| I.2.1 : Ligands monodentés.....                         | 5  |
| I.2.2 : Ligands bidentés et tridentés.....              | 6  |
| I.2.3 : Ligands polydentés.....                         | 6  |
| I.3 : Les complexes.....                                | 6  |
| I.3.1 : Définition d'un complexe métallique.....        | 6  |
| I.3.2 : Structures géométriques des complexes.....      | 7  |
| I.3.3 : Généralités sur les métaux utilisés.....        | 7  |
| I.3.4 : Ligands-métal de transition.....                | 8  |
| I.3.4.1 : Base de Schiff.....                           | 8  |
| I.3.4.2 : Dérivés du pyrazole.....                      | 9  |
| I.3.5 : Domaines d'applications des ligands azotés..... | 11 |
| I.3.5.1 : bases de Schiff.....                          | 11 |
| I.3.5.2 : Dérivés du pyrazole.....                      | 14 |

## Chapitre II

### Synthèse et caractérisation

|   |    |
|---|----|
| II. Généralités.....  | 18 |
| II.1 : Synthèse.....  | 18 |
| II.1.1 : Synthèse du 2-(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)-N-(2-(diméthylamino)éthyl)acétamide... 18 |    |
| II.1.1.1 : Spectroscopie de masse.....  | 19 |
| II.1.1.2 : Analyse par spectroscopie infrarouge.....  | 19 |
| II.1.1.3 : Analyse par spectroscopie RMN- <sup>1</sup> H, RMN- <sup>13</sup> C et DEPT-135..... | 20 |

|   |    |
|---|----|
| II.1.1.3.1: RMN- <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C /HSQC.....                                     | 22 |
| II.1.1.3.2 : RMN- <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H /COSY.....                                     | 23 |
| II.1.1.3.3 : RMN- <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C /HMBC.....                                    | 23 |
| II.1.2 : Synthèse du 2,6-bis(5-(tert-butyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine.....                       | 24 |
| II.1.2.1 : Analyse par spectroscopie infrarouge.....  | 25 |
| II.1.2.2 : Analyse par spectroscopie RMN- <sup>1</sup> H, RMN- <sup>13</sup> C et DEPT-135..... | 25 |
| II.1.2.2.1 : RMN- <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C /HSQC.....                                    | 27 |
| II.1.2.2.2 : RMN <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H /COSY.....                                      | 27 |
| II.1.2.2.3 : RMN- <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C /HMBC.....                                    | 28 |
| II.1.3 : Synthèse du 1,3-bis((2-méthoxybenzylidène)amino)propan-2-ol (C.3).....                 | 28 |
| II.1.4 : Synthèse du N,N'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1-(2-méthoxyphényl)méthanimine) (C.5).....     | 29 |
| II.1.5 : Complexation du ligand (A.7) à partir du bromure de Manganèse.....                     | 29 |
| II.1.5.1 : Spectroscopie de masse.....  | 30 |
| II.1.5.2 : Analyse par spectroscopie infrarouge IR.....   | 30 |
| II.1.6 : Complexation du ligand (B.5) à partir du chlorure de Fer (II).....                     | 30 |
| II.1.6.1 : Analyse spectrale de masse.....  | 31 |
| II.1.6.2 : Analyse par spectroscopie infrarouge IR.....   | 31 |
| II.1.7 : Complexation du ligand (C.3) avec le nickel.....                                       | 31 |
| II.1.8 : Complexation du ligand (C.5) avec le cobalt.....                                       | 32 |
| II.1.9 : Test des complexes (C.III) et (C.IV) en réduction des groupements carbonyles.....      | 32 |
| II.1.9.1 : Tests de réduction des cétones.....  | 32 |
| II.1.9.2 : Tests de réduction des aldéhydes.....  | 33 |

### Chapitre III

#### Partie expérimentale

|   |    |
|---|----|
| III. Généralités.....                                     | 36 |
| III.1 : Techniques et appareils utilisés.....             | 36 |
| III.1.1 : La chromatographie.....                         | 36 |
| III.1.1.1 : Chromatographie sur couche mince (C.C.M)..... | 37 |

|  |    |
|--|----|
| III.1.1.2 : Chromatographie sur colonne.....   | 37 |
| III.1.2 : La spectroscopie.....  | 37 |
| III.1.2.1 : Spectroscopie infrarouge (IR).....   | 37 |
| III.1.2.2 : Spectroscopie Ultraviolette (UV-visible).....                                    | 38 |
| III.1.2.3 : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....  | 38 |
| III.1.2.4 : La spectrométrie de masse.....   | 38 |
| III.2 : Réactifs et solvants utilisés.....   | 38 |
| III.3 : Mode opératoire.....   | 40 |
| III.3.1 : Synthèse du 2-(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)-N-(2-(diméthylamino)éthyl)acetamide.. | 40 |
| III.3.2 : Synthèse du 2,6-bis(5-(tert-butyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (B.5).....             | 41 |
| III.3.3 : Synthèse du 1,3-bis((2-méthoxybenzylidène)amino)propan-2-ol (C.3).....             | 42 |
| III.3.4 : Synthèse du du N,N'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1-(2-méthoxyphényl)méthanimine) (C.5).. | 42 |
| III.3.5 : Complexation du ligand (A.7) à partir du bromure de Manganèse.....                 | 43 |
| III.3.6 : Complexation du ligand (B.4) à partir du chlorure de Fer (II).....                 | 43 |
| III.3.7 : Complexation du ligand (C.3) à partir du chlorure de nickel (II).....              | 44 |
| III.3.8 : Complexation du ligand (C.5) à partir du chlorure de cobalt (II).....              | 44 |
| III.3.9 : Réduction de la benzophénone catalysée par un complexe de nickel.....              | 45 |
| III.3.10 : Réduction du benzaldéhyde catalysée par un complexe de nickel ou de cobalt.....   | 45 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE.....   | 47 |
| Références bibliographiques.....   | 48 |
| Résumé.....  | 52 |
| ANNEXES.....   | 54 |

## Liste des abréviations

**CCM** : Chromatographie sur Couche Mince

**SM** : Spectrométrie de masse

**RMN-<sup>1</sup>H** : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

**RMN-<sup>13</sup>C** : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone

**DEPT** : Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer

**IR** : Infra-Rouge

**ppm** : partie par million

**R<sub>f</sub>** : Rapport frontal

**TMS** : Tétraméthylsilane (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si

**MHz** : Méga Hert

**COSY** : Correlation Spectroscopy

**HSQC** : Heteronuclear Single-Quantum Correlation

**HMBC** : Heteronuclear Multiple-Bond Correlation

## Liste des figures

**Figure I.1** : Base de Schiff monodenté (B) et dérivé du pyrazole (A).....5

**Figure I.2** : Exemple de ligands bidentate et tridentate.....6

**Figure I.3** : Exemples de ligands polydentates.....6

**Figure I.4** : Structures des complexes de fer et de vanadium.....9

**Figure I.5** : Modes de coordinations du pyrazole.....10

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I.6</b> : Bases de Schiff asymétriques utilisées dans la préparation de catalyseurs des réactions d'oxydation de la benzoïne..... | 12 |
| <b>Figure I.7</b> : N,N'-bis(salicylidène)éthylènediamine.....  | 13 |
| <b>Figure I.8</b> : Bases de Schiff à vertu antimicrobienne et antitumorale, élaborées par G. G Mohamed et al.....                          | 13 |
| <b>Figure I.9</b> : Bases de Schiff dotées de propriétés anti-cancéreuses.....  | 13 |
| <b>Figure II.1</b> : Structure du ligand (A.7) avec numérotation des carbones.....  | 20 |
| <b>Figure II.2</b> : Structure du ligand (B.5) avec numérotation des carbones.....  | 26 |
| <b>Figure II.3</b> : Structure de B.5 présentant les corrélations dans la RMN 2D.....   | 28 |
| <b>Figure III.1</b> : Structure du ligand <b>A.7</b> .....  | 40 |
| <b>Figure III.2</b> : Structure du ligand <b>B.5</b> .....  | 41 |
| <b>Figure III.3</b> : Structure proposée du ligand <b>C.3</b> .....   | 42 |
| <b>Figure III.4</b> : Structure proposée du ligand <b>C.5</b> .....   | 43 |
| <b>Figure III.5</b> : Structure proposée du complexe <b>C.I</b> .....   | 43 |
| <b>Figure III.6</b> : Structure proposée du complexe <b>C.II</b> .....  | 44 |
| <b>Figure III.7</b> : Structure proposée du complexe <b>C.III</b> .....   | 44 |
| <b>Figure III.8</b> : Structure proposée du complexe <b>C.IV</b> .....  | 45 |
| <b>Figure III.9</b> : Structure de l'alcool attendu <b>D.2</b> .....  | 45 |
| <b>Figure III.9</b> : Structure de l'alcool attendu <b>E.2</b> .....  | 46 |

### Liste des schémas

|  |   |
|--|---|
| <b>Schéma I.1</b> : Réaction de formation d'une base de Schiff.....  | 4 |
| <b>Schéma I.2</b> : Synthèse des pyrazoles par réaction des composés $\beta$ -dicarbonylée sur l'hydrazine.. | 4 |
| <b>Schéma I.3</b> : Synthèse des pyrazoles par réaction la cycloaddition de dipolarophiles.....              | 4 |



|  |    |
|--|----|
| <b>Schéma I.4</b> : Synthèse du complexe de cuivre.....  | 10 |
| <b>Schéma I.5</b> : Synthèse des complexes du ligand bis-pyrazolylpyridine.....  | 11 |
| <b>Schéma I.6</b> : $\beta$ -alkylation d'alcools en cétones catalysée par un complexe du ruthénium (III)...                             | 14 |
| <b>Schéma I.7</b> : Réaction de dismutation de l'hydrazine catalysée par le complexe de fer (II).....                                    | 15 |
| <b>Schéma I.8</b> : Synthèse des complexes de Cu (II) avec des dérivés de pyrazoles.....   | 16 |
| <b>Schéma II.1</b> : Synthèse du 2-(3,5-diméthyl-1-H-pyrazol-1-yl)-<br>N(diméthylamino)éthyl)acétamide.....                              | 19 |
| <b>Schéma II.2</b> : Synthèse du 2,6-bis(5-(tert-butyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine.....  | 24 |
| <b>Schéma II.3</b> : Synthèse du 1,3-bis((2-méthoxybenzylidene)amino)propan-2-ol (C.3).....  | 29 |
| <b>Schéma II.4</b> : Synthèse du N,N'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1-(2-méthoxyphényl)méthanimine)<br>(C.5).....                               | 29 |
| <b>Schéma II.5</b> : Synthèse du complexe du ligand (A.7) à partir du bromure de Manganèse (C.I)..                                       | 30 |
| <b>Schéma II.6</b> : Synthèse du complexe (C.II) du ligand 2,6-bis(5-(tert-butyl)pyrazol-3-yl)pyridine<br>(B.5).....                     | 31 |
| <b>Schéma II.7</b> : Synthèse du complexe de nickel avec le ligand 3-bis(( $\epsilon$ -2-<br>methoxybenzylidene)amino)propan-2-ol.....   | 32 |
| <b>Schéma II.8</b> : Complexation du ligand (1E,1'E)-N,N'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1-(2-<br>methoxyphenyl)methanimine) avec le cobalt..... | 32 |
| <b>Schéma II.9</b> : Essai de réduction des cétones catalysée par le complexe du nickel.....   | 33 |
| <b>Schéma II.10</b> : Réduction des cétones catalysée par le complexe du nickel ou du cobalt.....  | 33 |

### Liste des tableaux

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau II.1</b> : Bandes de vibration caractéristique du composé (A.7).....                             | 20 |
| <b>Tableau II.2</b> : Déplacements chimiques des protons du composé (A.7) (400MHz, CDCl <sub>3</sub> )..... | 22 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau II.3</b> : Déplacements chimiques (ppm) en RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ ainsi que les corrélations COSY, HSQC et HMBC pour le ligand (A.7)..... | 24 |
| <b>Tableau II.4</b> : Bandes de vibration caractéristiques de (B.5).....  | 25 |
| <b>Tableau II.5</b> : Déplacements chimiques des protons du ligand (B.5) (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....  | 26 |
| <b>Tableau III.1</b> : Les réactifs et les solvants utilisés.....   | 39 |
| <b>Tableau I.1</b> : Propriétés physico-chimiques du fer.....   | 62 |
| <b>Tableau I.2</b> : Propriétés physico-chimiques du manganèse.....   | 63 |
| <b>Tableau I.3</b> : Propriétés physico-chimiques du nickel.....  | 64 |
| <b>Tableau I.4</b> : Propriétés physico-chimiques du cobalt.....  | 65 |

## **INTRODUCTION GENERALE**

La chimie de coordination est essentiellement celle des métaux de transition dont leur propriété caractéristique est la capacité à former des complexes avec un grand nombre de molécules neutres. L'attrait croissant des complexes organométalliques réside en la variété de leurs applications possibles, et notamment en catalyse. Cette chimie a fait l'objet de plusieurs recherches parmi lesquelles la complexation des ions métalliques avec des ligands de type NNN. Ces ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes N-donneurs comme les bases de Schiff et les dérivés du pyrazole [1].

Le grand intérêt accordé à ces composés est dû à leur procédé facile de synthèse, leur grande stabilité ainsi que leur pouvoir de coordination. Vu leurs propriétés physico-chimiques très variés, ils sont largement utilisés en pharmacutique pour la formation de divers produits [2], en biologie ou encore en industrie.

La chimie de coordination de ces complexes avec ces ligands N-donneurs est un sujet d'une attention considérable dus à ses diverses applications.

C'est l'ensemble de ces propriétés potentielles qui nous a incité à entreprendre et à développer nos recherches dans ce domaine afin de synthétiser de nouvelles molécules, **bases de Schiff et dérivés de pyrazole**, susceptibles de présenter des propriétés similaires à celles dans la littérature.

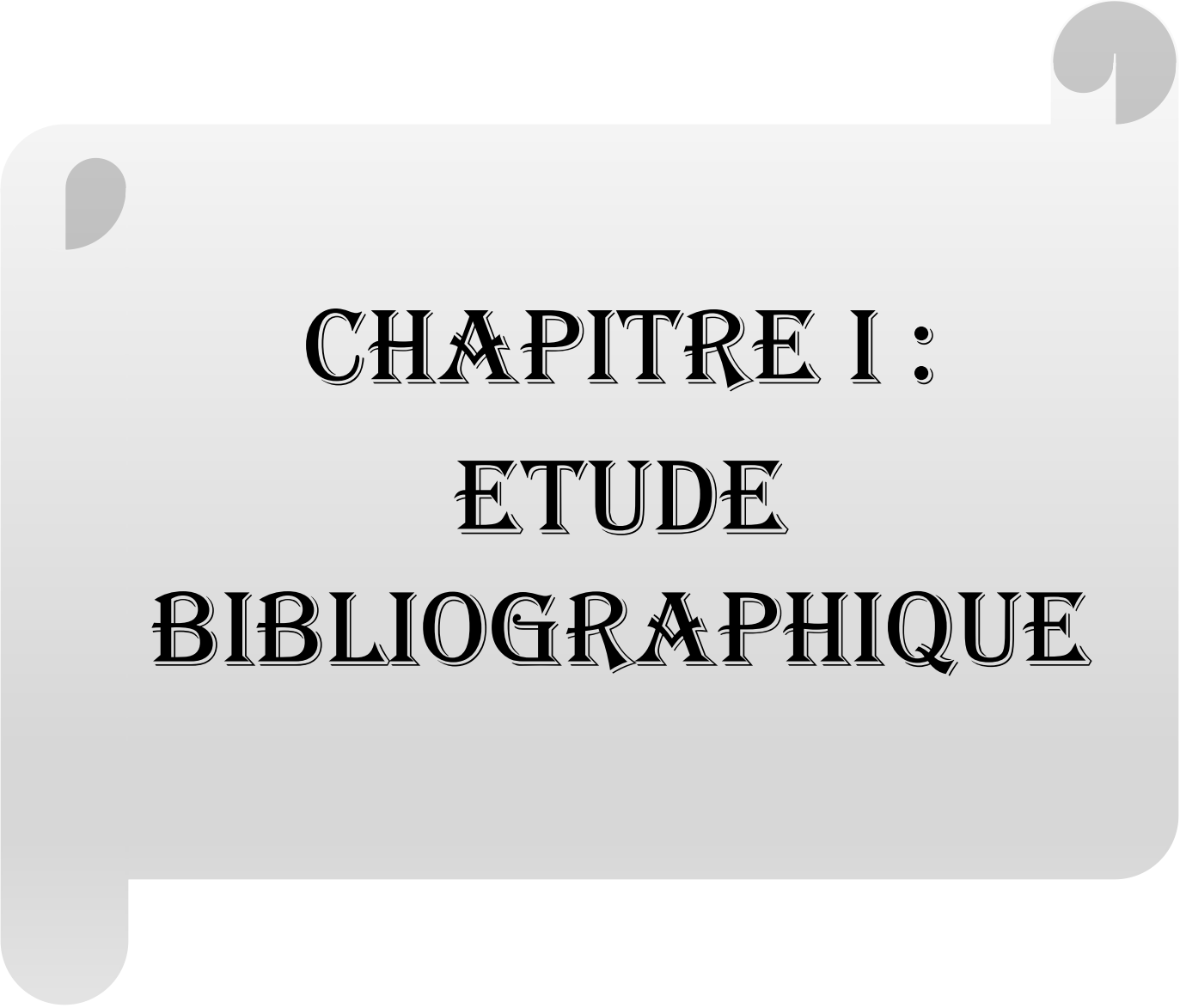
Notre travail consistera à la synthèse de ces ligands N-donneurs et leurs complexes avec le Fer, le Manganèse, le Nickel et le Cobalt comme métaux de transition et à la détermination de leurs structures.

Ainsi le travail réalisé outre l'introduction et la conclusion est divisé en trois chapitres :

**Le chapitre I** portera sur une étude bibliographique des ligands et leurs complexes ainsi que leurs applications.

**Le chapitre II** sera consacré à la synthèse et à la caractérisation des ligands et leurs complexes par des méthodes spectrales.

Enfin, **le chapitre III** concernera la partie expérimentale et les techniques utilisée.



**CHAPITRE I :**  
**ETUDE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

Le présent chapitre est une recherche dans la littérature sur les propriétés physico-chimiques des métaux utilisés (fer, manganèse, nickel, cobalt), des ligands bases de Schiff et ceux dérivés du pyrazole ainsi que les complexes métalliques.

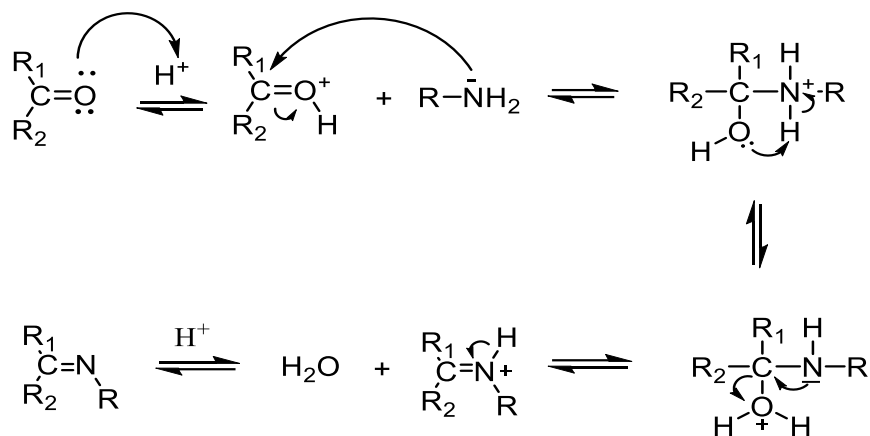
### **I. Ligands N-donneurs**

Les échafaudages de ligands [NNN] jouent un rôle clé dans l'exploration de la réactivité et des applications des complexes. Par conséquent, le développement de nouveaux dérivés [NNN] est un aspect continu et important de la chimie des métaux de transition et même de la chimie inorganique [3]. Les ligands [NNN] revêtent une importance particulière en raison de leur accessibilité, de leur évolutivité et de leur stabilité.

Certains d'entre eux présentent une bonne efficacité dans la réaction d'époxydation catalytique et dans l'hydrogénation par transfert des arylcétones [4;5].

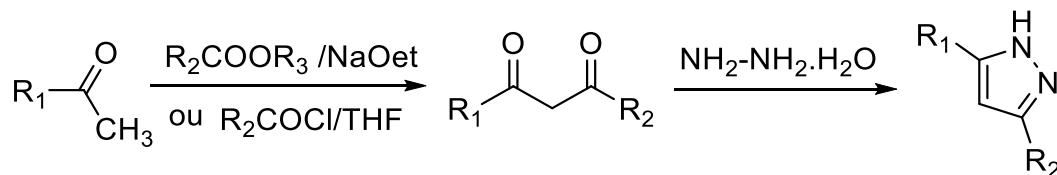
#### **I.1 : Définition**

Les ligands N-donneurs sont des molécules possédant des systèmes  $\pi$ , avec principalement des atomes d'azote donneurs d'électrons, connus pour se coordiner à plusieurs centres métalliques, fonctionnant ainsi comme une connexion ou un pont qui maintient ces centres métalliques ensemble. Les ligands sont regroupés par denticité (c'est à dire la capacité d'un ligand à contracter, par l'intermédiaire d'atomes donneurs distincts, plusieurs liaisons avec l'atome central de l'entité de coordination soit monodentate ou polydentate) avec des exemples représentatifs de ceux fournissant un couplage électronique de centres métalliques attachés et de ceux qui aboutissent à des métaux découplés électroniquement [6]. L'intérêt accordé de nos jours à deux classes de ces ligand N-donneurs ; bases de Schiff et dérivés de pyrazole est de plus en plus grandissant. Ces ligands sont généralement des produits résultants de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde (procédé d'une base de Schiff : comporte une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle) [7].

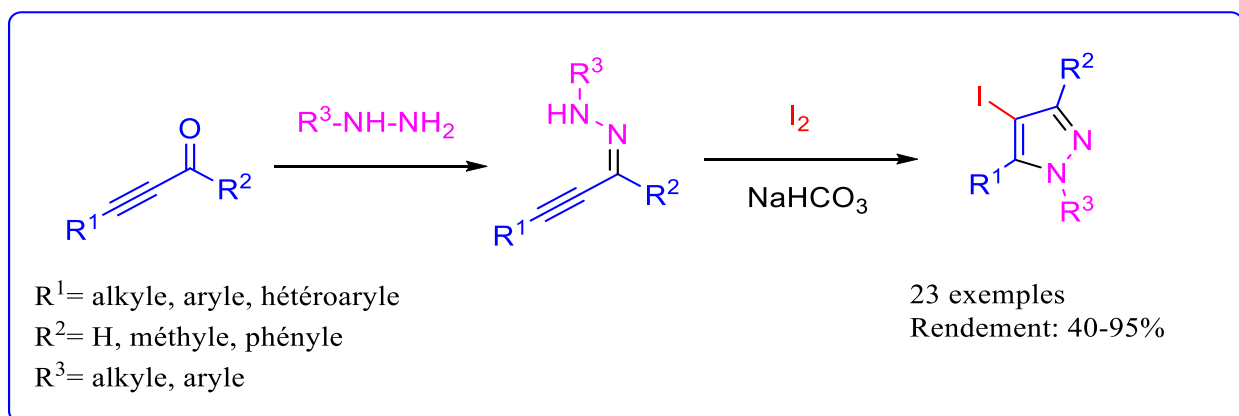


**Schéma I.1** : Mécanisme de formation d'une base de Schiff [8]

Par ailleurs, il y a les ligands N-donneurs dérivés du pyrazole qui sont des composés hétérocycliques à cinq chaînons avec deux atomes d'azote. Il existe plusieurs approches utilisées pour la synthèse des pyrazoles. Parmi eux, nous pouvons citer la cyclo-condensation de 1,3-dicarbonyles / carbonyles  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturés avec des hydrazines et la cycloaddition de dipolarophiles avec des dipôles appropriés (par exemple, azométhine imines, composés diazoïques). Ces stratégies synthétiques ont connu un succès considérable [9,10].



**Schéma I.2** : Synthèse des pyrazoles par réaction des composés  $\beta$ -dicarbonylés sur l'hydrazine



**Schéma I.3** : Synthèse des pyrazoles par réaction de la cycloaddition de dipolarophiles [9]

Les pyrazoles et leurs dérivés sont utilisés en synthèse de produits pharmaceutiques [11], agrochimique, photographiques, et d'autres applications [12].

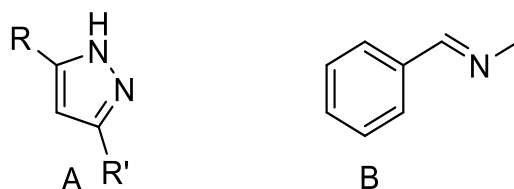
Les chélates de dérivés de pyrazole sont largement étudiés avec un intérêt croissant en raison de leurs activités antioxydantes, inhibitrices, catalytiques, luminescentes, notamment cytotoxiques et antimicrobiennes, ainsi que leurs propriétés anticancéreuses potentielles. Ces propriétés prometteuses ont favorisé le développement de stratégies de synthèse efficaces sur les chélates de dérivés de pyrazole [13].

## I.2 : Classification des ligands N-donneurs

Sur la base de nombreux sites de coordination, on peut classer ces ligands selon plusieurs structures : monodentate, bidentate, tridentate ou polydentate capables de former des complexes très stables avec des métaux de transition.

### I.2.1 : Ligands monodentés

Le terme "monodentate" peut être traduit par "une dent", se référant au ligand se liant au centre par un seul atome. Le ligand possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Ceci est illustré par les exemples à venir à savoir le produit de la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation [14] ou la cyclo-condensation de 1,3-dicarbonyles / carbonyles  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturés avec des hydrazines donnant le pyrazole [15].



**Figure I.1** : Base de Schiff monodenté (B) et dérivé du pyrazole (A)

Notons que dans ce type de ligand, la présence d'un seul atome d'azote comme donneur ne peut stabiliser le complexe obtenu.

### I.2.2 : Ligands bidentés et tridentés

Un ligand bidenté a deux atomes donneurs. Cela signifie que deux atomes peuvent donner leurs paires d'électrons isolés [16] et peuvent être de type O,N ou N,N.

L'utilisation des ligands tridentés dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate. C'est-à-dire les ligands tridentates qui ont un site (ONO) ou (NNO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des complexes stables [17].

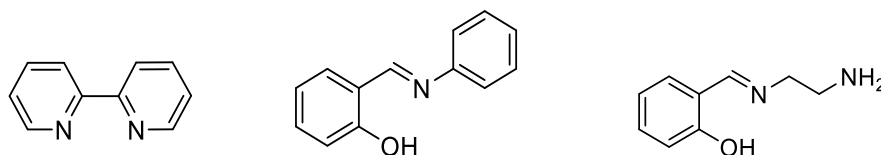


Figure I.2 : Exemple de ligands bidentates et tridentates [18 ;19].

### I.2.3 : Ligands polydentés

Des exemples de ligands polydentates sont donnés dans la figure (I.3) suivante :

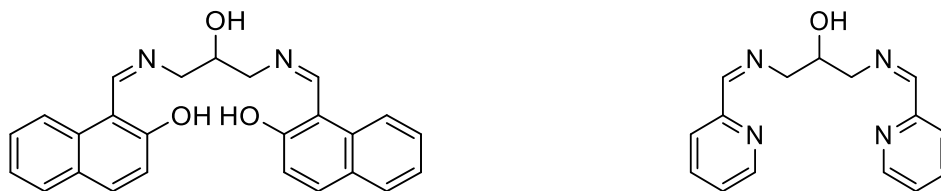


Figure I.3 : ligands polydentates [20, 21]

## I.3 : Les complexes

### I.3.1 : Définition d'un complexe métallique

Un complexe est un composé formé par l'association d'un cation métallique avec des molécules ou des ions susceptibles de fournir au moins un doublet électronique au cation, ces donneurs de doublet sont appelés ligands. La chimie qui s'intéresse à ces complexes est dite chimie de coordination.

L'étude de ces complexes trouve des applications en catalyse, en organométallique... [22].



### **I.3.2 : Structures géométriques des complexes**

La coordinence est le nombre de liaisons **métal-ligand** autour d'un métal donné. Elle peut varier de 1 à 12 (mais les valeurs extrêmes sont rares). Les complexes ont pour l'essentiel des nombres de coordination qui vont de 2 à 9 mais les coordinences les plus répandues sont 4 et 6. Les complexes métalliques respectent la théorie **VSEPR** (**V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion).

L'arrangement spatial des ligands dépend du nombre de coordination (NC) du complexe. Un ion peut du coup accepter plusieurs nombres de coordination adoptant ainsi différentes géométries [23].

La multiplicité du degré d'oxydation explique les propriétés électroniques intéressantes de nombreux composés solides des éléments du bloc d, leur aptitude à participer à la catalyse et leur rôle subtil et intéressant dans les processus biochimiques.

### **I.3.3 : Généralités sur les métaux utilisés**

De nos jours, l'utilisation des métaux de transition de la première ligne du tableau périodique (métaux non nobles) constitue un défi majeur pour la chimie moderne dans le cadre du développement de nouveaux catalyseurs efficaces, moins toxiques, plus économiques et abondants dans la croûte terrestre. Les complexes à base de Fe, Co, Ni, Mn en sont des exemples.

#### **❖ Le fer**

C'est l'élément chimique de numéro atomique 26 et de symbole Fe. Métal gris, le fer possède plusieurs formes allotropiques selon la pression et la température (cubique centrée, cubique à faces centrées, hexagonale compacte). Il est ductile et magnétique et est le principal ingrédient de l'acier et de la fonte. Ce métal ferromagnétique est l'élément de transition le plus abondant et se trouve être très sensible à la corrosion. Les degrés d'oxydation les plus courants sont le Fe (II) et le Fe (III) [24]. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'impuretés (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur : l'alliage avec d'autres éléments métalliques ou du carbone fournit des aciers qui peuvent être mille fois plus durs que le fer pur. Son abondance et ses propriétés remarquables font du fer l'un des éléments les plus utilisés dans l'industrie [25].

**❖ Le manganèse**

C'est un métal dont l'apparence est proche de celle du fer avec un numéro atomique 25 et un symbole Mn. Il peut s'oxyder très facilement et le métal et ses ions s'avèrent paramagnétiques. Pour le manganèse, tous les états d'oxydation entre +1 et +7 sont observés. Les composés qui contiennent le manganèse dans l'état +7 sont particulièrement oxydants. C'est surtout pour la préparation d'aciers alliés qu'on utilise le manganèse. On sait en effet depuis environ deux siècles qu'ajouter du manganèse au fer le rend plus dur sans pour autant en faire un objet plus cassant. On retrouve ce métal dans les rails et aiguillages ou les piles électriques. Il sert également d'engrais pour beaucoup de plantes. Le verre peut être teinté en violet, brun ou noir avec du dioxyde de manganèse MnO<sub>2</sub>. L'ajout de manganèse dans les céramiques augmente leur résistance à la corrosion, pour des applications marines par exemple [26].

**❖ Le nickel**

Il s'agit de l'élément chimique de numéro atomique 28 de symbole Ni. Le nickel est un élément présent dans tous les sols et il occupe le 24<sup>e</sup> rang parmi les métaux les plus abondants de la croûte terrestre. C'est un élément métallique d'un blanc grisâtre, dur, résistant et paramagnétique qui est aujourd'hui le plus souvent utilisé en tant qu'agent d'alliages qui servent à de multiples applications [27].

**❖ Le cobalt**

Métal gris, le cobalt de numéro atomique 27 et de symbole Co est ferromagnétique. Il est protégé de l'oxydation par une fine couche d'oxyde. Permettant de former des alliages durs résistant à la corrosion, le cobalt est considéré comme un matériau stratégique pour l'industrie [28].

**I.3.4 : Ligands-métal de transition**

La découverte des propriétés complexantes de certaines bases de Schiff par V. P. Pfeiffer en 1931 conférerait à ces dernières une importance particulière et sans cesse grandissante [29], comme le prouve la multitude des travaux dont elles font l'objet jusqu'à nos jours.

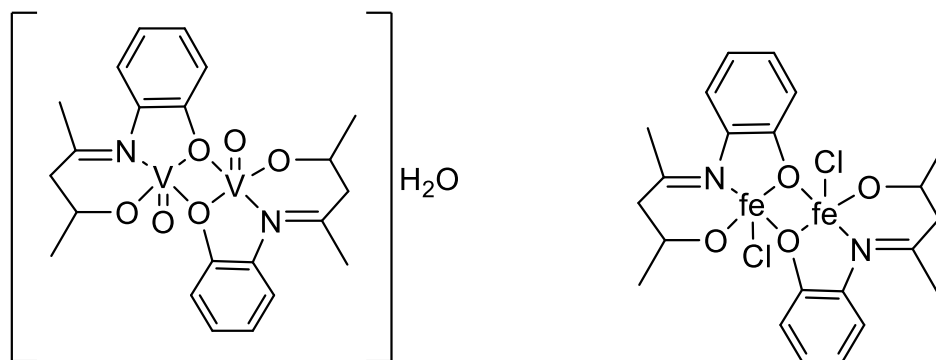
**I.3.4.1 : Base de Schiff**

Ces complexes ont été vigoureusement explorés durant ces dernières années. Un grand nombre d'études se sont concentrées sur la caractérisation physicochimique et structurale, sur la réactivité aussi bien chimique qu'électrochimique et notamment sur l'activité biologique des complexes des

bases de Schiff. Il est démontré qu'ils sont antifongiques, antibactériens, anticancéreux et antiviraux. Ils trouvent également des applications en catalyse et dans la protection des métaux contre la corrosion [30].

T.A. Yousef et collaborateurs [31] ont rapporté en 2016 la synthèse et la caractérisation spectroscopique et structurale des complexes de Mn (II). Les études théoriques effectuées pour élucider et confirmer les composés préparés ont montré que les sites potentiels négatifs sont sur des atomes électronégatifs tandis que les sites potentiels positifs sont autour des atomes d'hydrogène.

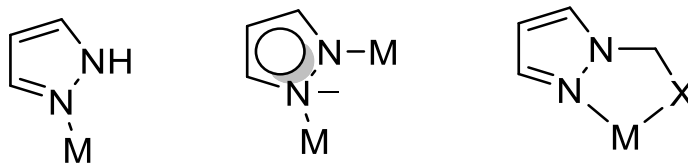
Deux complexes binucléaires de Fer (III) et oxovanadium (IV) ont été synthétisés en 2010 [32] en utilisant deux ligands tridentés de type ONO (Figure 4). Les spectres électroniques et les moments magnétiques des complexes indiquent que les géométries des centres métalliques sont soit tétraédrique, plan carré ou octaédrique.



**Figure I.4** : Structures des complexes de fer et de vanadium [32]

#### I.3.4.2 : Dérivés du pyrazole

Le pyrazole et ses dérivés ont longtemps été utilisés dans le domaine de la chimie de coordination. Une des raisons de l'utilisation du pyrazole est la variété des modes de coordination. Ils peuvent être présents en tant que composés monodentés neutres, exo-bidentés comme les espèces mono-anioniques, ou des chélates de fonctionnalisation polydentés (**Figure I.5**) [33].

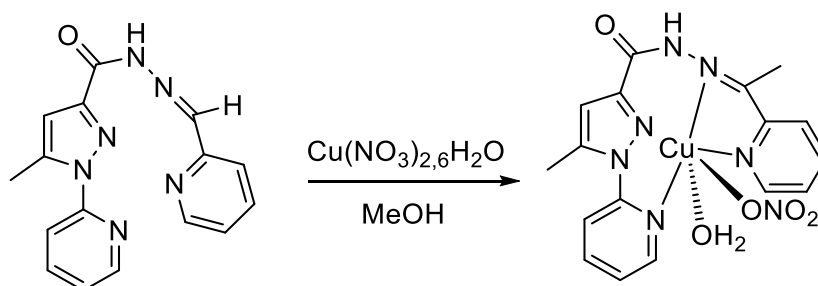


**Figure I.5 :** Modes de coordinations du pyrazole

Dans une coordination en monodenté neutre, le pyrazole se comporte comme un hétérocycle donneur d'azote typique. Par déprotonation, l'anion pyrazolate résultant peut être engagé dans une grande variété de modes de transition en présence d'un ou plusieurs métaux.

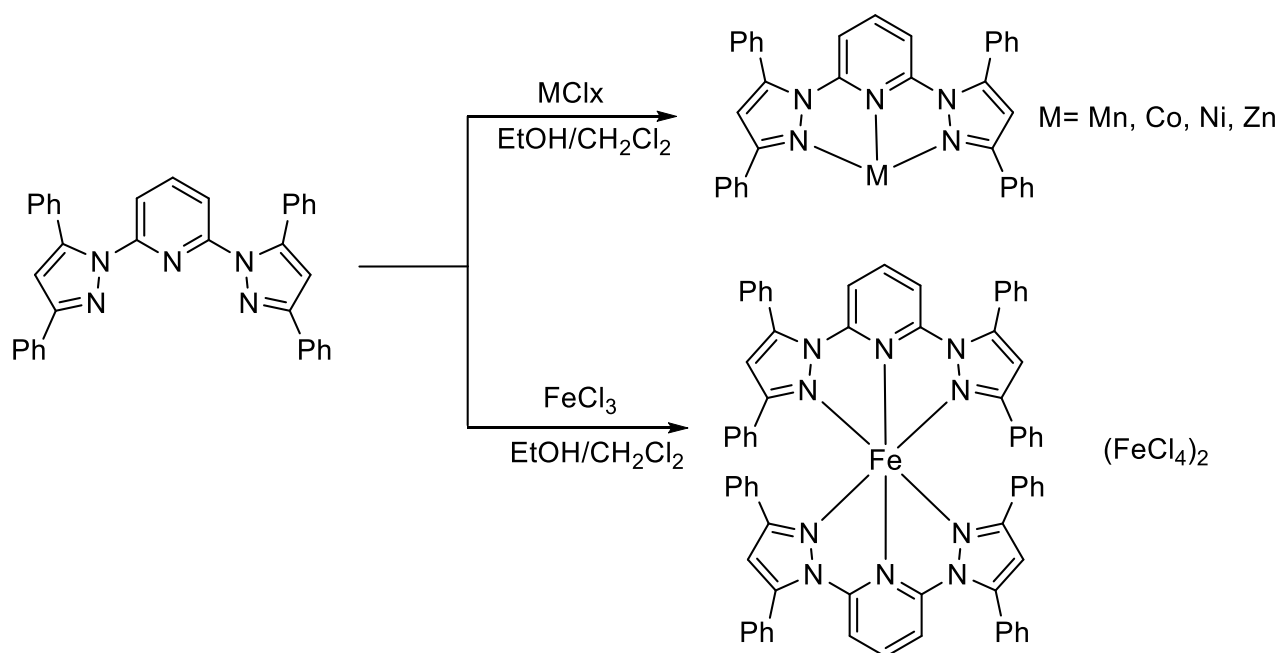
Das et collaborateurs [34] ont rapporté les différents modes de coordination du 5-méthyl-1-(pyridin-2-yl)-N-[pyridin-2-ylméthylidène] pyrazole-3-carbohydrazide vis-à-vis des différents centres métalliques par caractérisation des complexes avec Cu (II), Zn (II) et Cd (II) (**schéma I.4**).

Dans le complexe de cuivre, le ligand sert de donneur de 4 doublets d'azote pyridyl-pyrazole, laissant le carbonyle de la partie carbohydrazide inactif. Il se présente sous forme d'un octaèdre déformé.



**Schéma I.4 :** Synthèse du complexe de cuivre

Par ailleurs, d'autres structures cristallines de cinq complexes de métaux de transition de la première rangée d'un ligand de bis-pyrazolylpyridine, ont été préparées par Jackson et collaborateurs [35]. Le ligand forme deux types de structures, un complexe avec le chlorure de Fe (II), et des complexes avec Mn (II), Ni (II), Co (II) et Zn (II), résultant de deux géométries différentes. Dans tous les cas, le ligand est tridenté mais le plan du cycle pyridine, se coordonnant avec le métal, est significativement déformé du plan des pyrazoles et du métal (**schéma I.5**).



**Schéma I.5 :** Synthèse des complexes du ligand bis-pyrazolylpyridine

L'intérêt que présentent les hétérocycles azotés est important en raison de leur présence dans des molécules naturelles et non naturelles ayant une activité biologique et une large application dans le domaine de la chimie de coordination. Les pyrazoles sont ainsi présents dans de nombreux produits pharmaceutiques avec un large éventail d'activités biologiques.

### I.3.5 : Domaines d'applications des ligands azotés

Grâce à leur importance dans la vie humaine, les complexes de ces ligands azotés, linéaires ou cycliques, sont employés dans divers domaines.

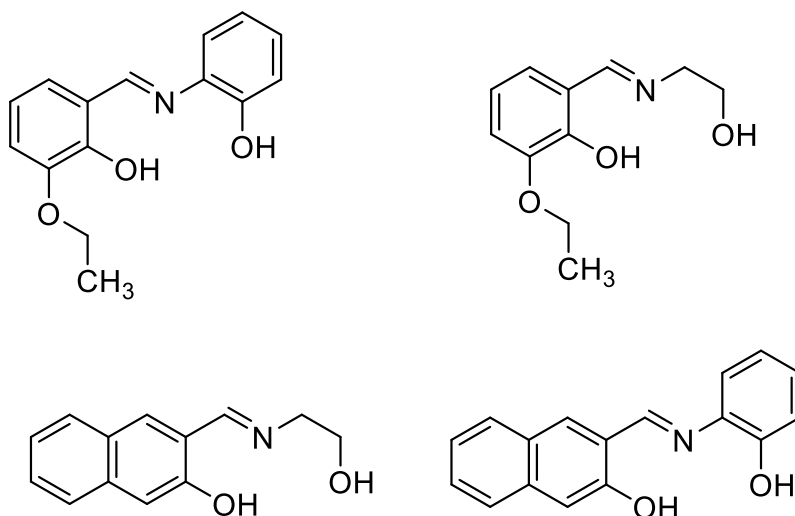
#### I.3.5.1 : bases de Schiff

##### ❖ En catalyse

Les complexes de bases de Schiff ont révélé une bonne activité catalytique dans de nombreuses réactions organiques telles que la polymérisation, la réaction de couplage de Heck, la réaction de Diels Alder, l'aldolisation, l'oxydation, la réduction des cétones en alcools ou l'alkylation des substrats allyliques [36, 367].

De ce fait, T. A. Alsalim et collaborateurs se sont intéressés à l'oxydation sélective de la benzoïne avec l'eau oxygénée par des systèmes catalytiques issus de bases de Schiff asymétriques

(**figure I.6**) [38]. Les résultats obtenus ont révélé une activité catalytique notable et une excellente sélectivité lors de la conversion de la benzoïne en benzyle.

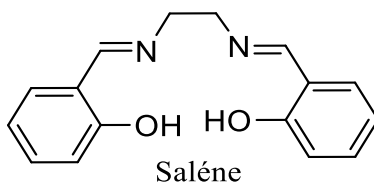


**Figure I.6** : Bases de Schiff asymétriques utilisées dans la préparation de catalyseurs des réactions d'oxydation de la benzoïne [38]

#### ❖ En biologie

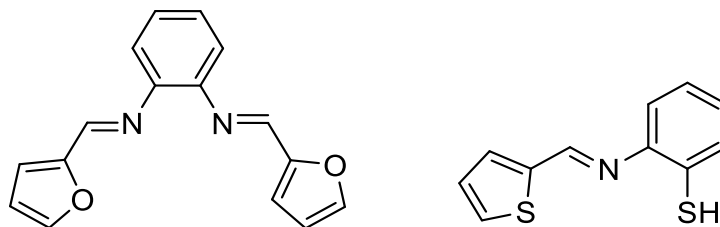
La lutte contre les maladies infectieuses constitue de nos jours un enjeu planétaire de la plus haute importance. Les problèmes infectieux demeurent en effet des plus préoccupants, du fait du surcoût hospitalier qui en découle, de l'émergence de bactéries multi-résistantes (BMR) et du taux de mortalité dont elles sont responsables. Pour cela, la recherche de nouvelles molécules dotées de propriétés antibactériennes, antifongiques et antiinflammatoires demeure un sujet d'actualité, qui revêt une importance sans cesse grandissante avec le temps.

Les composés organiques de type bases de Schiff constituent de nos jours des systèmes dont l'importance et l'efficacité thérapeutique en tant qu'agents antiviraux et anticancéreux demeure avérée. Actuellement, il y a un intérêt considérable au développement des nucléases synthétiques. L'utilité de tels composés s'étend de leur emploi comme outils en biologie moléculaire au développement de nouveaux médicaments potentiels à visée anticancéreuse ou antivirale. A titre d'exemple les dérivés du salen N,N'-bis(salicylidène)éthylènediamine (**Figure I.7**) complexés à différents métaux, constituent des nucléases artificielles.



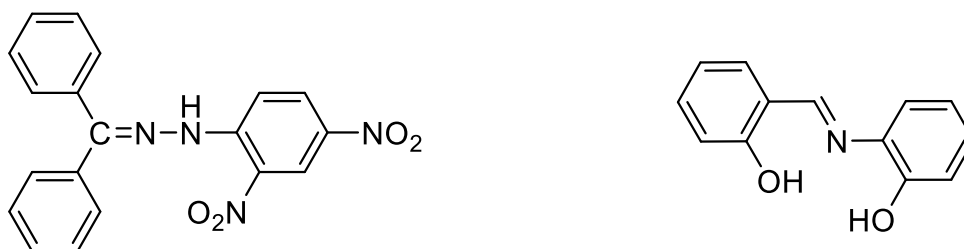
**Figure I.7 :** N,N'-bis(salicylidène)éthylènediamine

Cependant, certains chercheurs ont synthétisé une série de bases de Schiff comportant une activité appréciable envers certaines maladies.

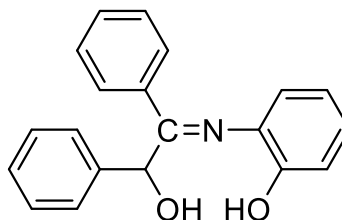


**Figure I.8 :** Bases de Schiff à vertu antimicrobienne et antitumorale, élaborées par G. G.

Mohamed et collaborateurs [39]



2-(2,4-dinitrophenyl)-1-(diphenylméthylène)hydrazine



2-(2-hydroxy-1,2-diphényléthylidèneamino)phénol

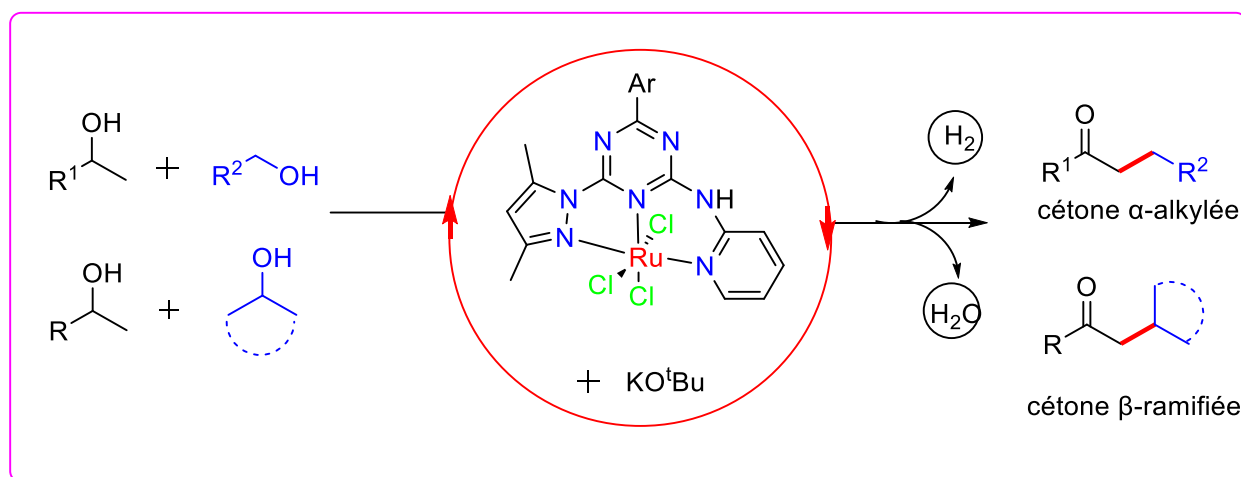
**Figure I.9 :** Bases de Schiff dotées de propriétés anti-cancéreuses [40]

## I.3.5.2 : Dérivés du pyrazole

## ❖ La catalyse

L'un des domaines les plus importants de la chimie des complexes de métaux de transition est l'électrocatalyse. Les propriétés particulières de ces complexes de métaux de transition telles que la stabilité de plusieurs états redox, la stabilité d'espèces à 18 et 16 électrons, la flexibilité de la sphère de coordination sont des facteurs privilégiés pour en faire des catalyseurs homogènes ou hétérogènes. La catalyse chimique est d'une importance cruciale pour la synthèse, le raffinage du pétrole, les pots catalytiques d'échappement pour automobile [41].

En outre, une réaction de  $\beta$ -alkylation d'alcools secondaires avec des alcools primaires en cétones  $\alpha$ -alkylées et deux alcools secondaires différents en cétones  $\beta$ -ramifiées catalysée par du ruthénium (III) à base de ligand [NNN] est rapportée [42].

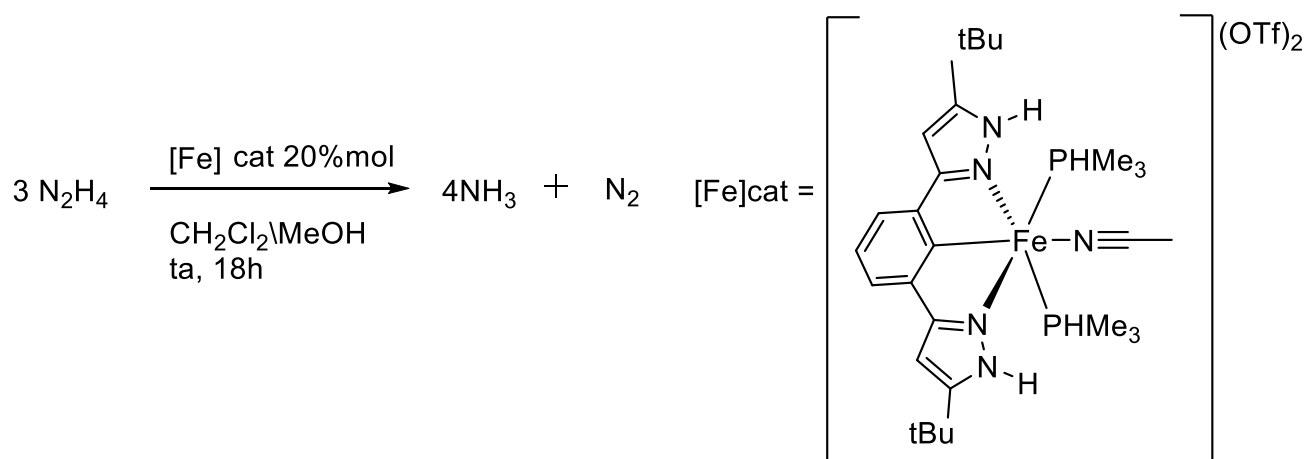


**Schéma I.6 :**  $\beta$ -alkylation d'alcools en cétones catalysée par un complexe du ruthénium (III)

Cette transformation est sans danger pour l'environnement et économe en atomes avec le gaz  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2$  comme seuls sous-produits. Le protocole est étendu à la réaction à l'échelle du gramme et à la fonctionnalisation des dérivés complexes de la vitamine E et du cholestérol.

Par ailleurs, Ikariya et collaborateurs [43] ont décrit un complexe de fer (II) octaédrique à 18 électrons de valence. Le ligand utilisé est un ligand pince de type NNN avec deux bras latéraux de type pyrazole. Ce complexe permet de cliver la liaison N-N de l'hydrazine pour générer de l'ammoniac et de l'azote. Une quantité catalytique 20 % molaire est requise pour que la réaction soit quantitative en 18 heures à température ambiante.





**Schéma I.7 :** Réaction de dismutation de l'hydrazine catalysée par le complexe de fer (II)

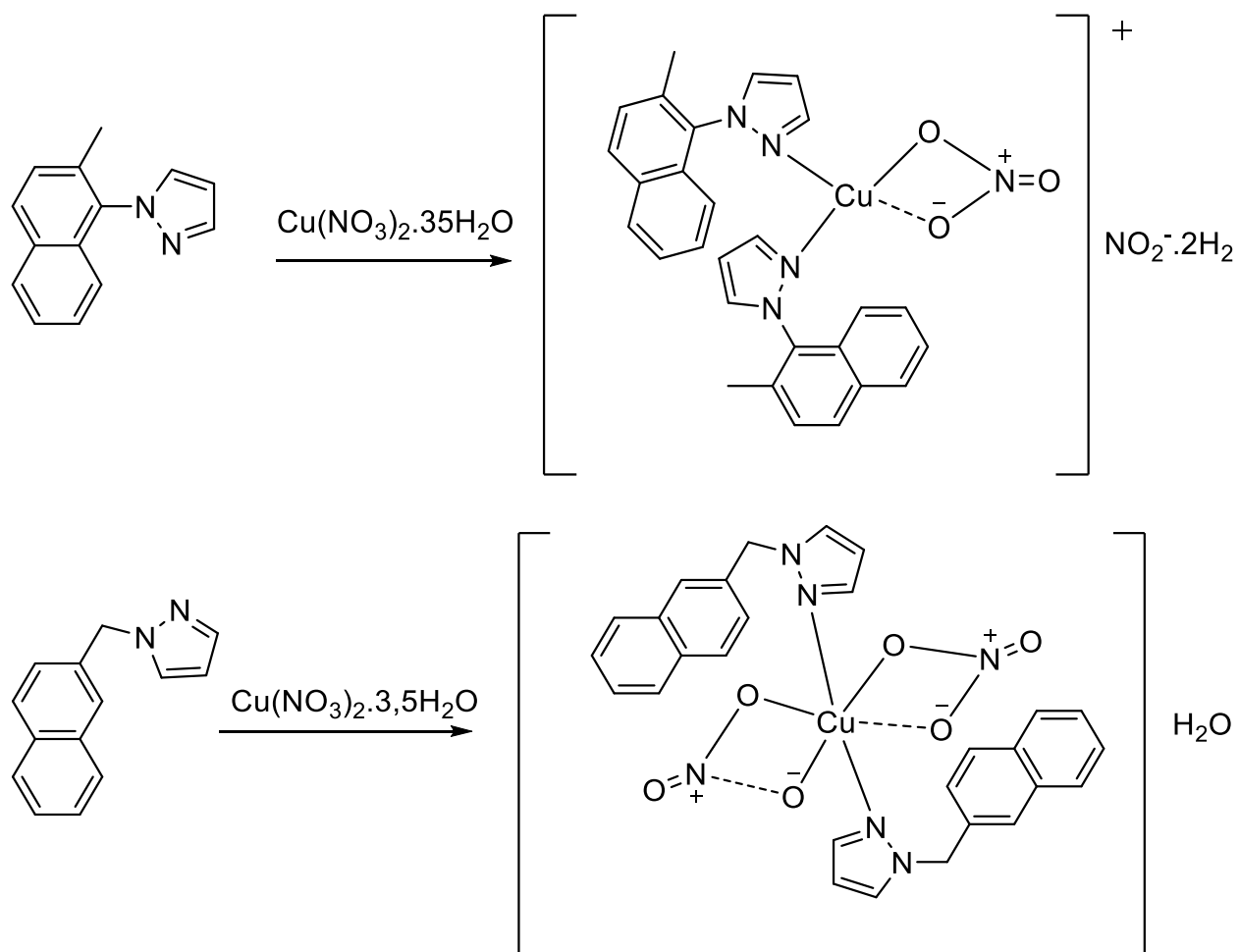
#### ❖ En biologie et en pharmacologie

Les dérivés du pyrazole présentent de nombreuses propriétés biologiques et pharmacologiques telles que des activités antibactériennes, anti-inflammatoires, anticancéreuses, antivirales, fongicides, herbicides, pesticides et autres.

Par exemple, les urées de 5-aminopyrazole et de 2-aminothiazole ont émergé comme composés principaux d'un crible à haut débit testant la croissance de *Staphylococcus aureus*. Des relations structure-activité ont été développées pour chaque série de composés. Plusieurs composés ont également été testés pour leur activité contre des souches résistantes aux médicaments de

*S. Aureus* in vivo [44].

Des complexes de cuivre (II) préparés par HINIS et collaborateurs [45] à partir de dérivés de pyrazole ont été testés comme antimicrobiens vis-à-vis de deux bactéries gram-positives, à savoir *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Bacillus cereus* ATCC 10876 et deux bactéries gram-négatives, à savoir *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 et *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603.



**Schéma I.8** : Synthèse des complexes de Cu (II) avec des dérivés de pyrazoles

D'après ce qui a été fait, il est clair que les ligands azotés suscitent un grand intérêt en tant chélatant pour les complexes. Par ailleurs, l'implication de ces complexes dans plusieurs domaines (catalyse, biologie, médecine...) est très significative. De ce fait, le développement de ce type de composés est en plein essor.



**CHAPITRE II :**  
**SYNTHÈSE ET**  
**CARACTERISATION**

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation

### II. Généralités

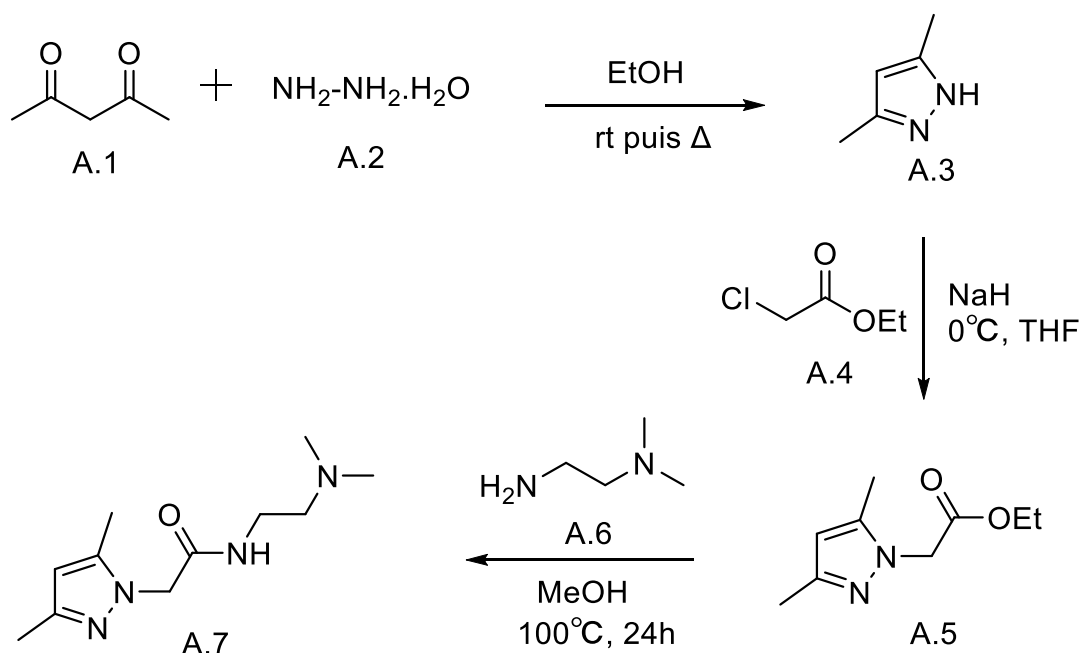
L'élaboration de substrats organiques utilisés comme agents complexants les métaux tels que le Fer, le Manganèse, le Nickel et le Cobalt (métaux de transition) a été proposé los de ce travail.

Après avoir effectué la synthèse des ligands NNN et des complexes, il devient important d'identifier ces composés par des méthodes de caractérisations spectroscopiques. Par conséquent la spectroscopie de masse (SM), l'infrarouge (IR) ainsi que la résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été mis en œuvre pour élucider les structures des composés synthétisés.

### II.1 : Synthèse

#### II.1.1 : Synthèse du 2-(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)-N-(2-(diméthylamino)éthyl)acétamide

La réaction de cyclocondensation de l'hydrazine monohydraté (**A.2**) avec le pentane-2,4-dione (**A.1**) dans de l'éthanol conduit, après 10 minutes d'agitation à la température ambiante puis 30 minutes au reflux, au 3,5-diméthylpyrazol (**A.3**). Le composé (**A.3**) réagit ensuite avec le 2-chloroacétate d'éthyle (**A.4**) par une réaction de substitution nucléophile en présence d'hydrure de sodium dans le tétrahydrofurane (THF) pour donner le 2-(3,5-diméthylpyrazolyl)acétamide (**A.5**). Enfin le ligand 2-(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)-N-(2-(diméthylamino)éthyl)acétamide (**A.7**) est obtenu par une réaction d'amidation du composé (**A.5**) par le N,N-diméthyléthanediamine (**A.6**) dans le méthanol après 24 heures au reflux (**schéma II.1**).



**Schéma II.1** : Synthèse du 2-(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)-N-(2-(diméthylamino)éthyl)acetamide

### II.1.1.1 : Spectroscopie de masse

Le composé (**A.7**) est mis en œuvre par la spectroscopie de masse (SM) en mode TOF-MS en utilisant comme solvant le  $\text{CDCl}_3$ . Le spectre de masse haute résolution électro-spray en mode d'ionisation positif (SMHRES+) du composé (**A.7**) montre un pic d'ion moléculaire à  $m/z = 225,1716$  u/a avec une abondance relative de **100%** correspondant à la masse du ligand protoné ( $\text{M}^+\text{+H}$ ) avec une formule brute  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ . Cela est confirmé par le calcul qui donne une masse de **224,16 g/mol**. (**Annexe 1**)

### II.1.1.2 : Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du composé (**A.7**) a été enregistré dans le domaine de fréquence allant de 400 à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Il a été analysé sur un spectromètre Perkin Elmer. Nous observons ainsi une bande large vers  **$3228\text{ cm}^{-1}$**  caractéristique de la liaison **N-H** des noyaux pyrazoles. En outre la vibration d'élongation du carbonyle **C=O** de la fonction amide apparaît vers  **$1672\text{ cm}^{-1}$** . Une bande aux alentours de  **$1366\text{ cm}^{-1}$**  a également été relevée, elle constitue la vibration de la double liaison **C=N** du cycle pyrazole. Par ailleurs, on note aussi la vibration d'élongation des **CH** aromatiques

vers  $3065\text{cm}^{-1}$ . Enfin, la substitution du noyau aromatique est justifiée par la présence des deux bandes à  $1031\text{ cm}^{-1}$  et  $777\text{ cm}^{-1}$ . (Annexe 2)

Les bandes de vibration les plus significatives de ce composé (A.7) sont rassemblées dans le tableau suivant.

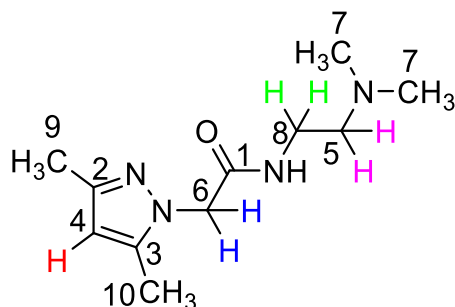
**Tableau II.1** : Bandes de vibration caractéristique du composé (A.7)

| Groupements fonctionnels | Nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Intensité de l'absorbance |
|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| C=N                      | 1366                                 | Moyenne                   |
| C-H (Ar)                 | 3065                                 | Faible                    |
| N-H                      | 3228                                 | Moyenne                   |
| C=O                      | 1672                                 | Moyenne                   |
| Cycle(m-dissubstitué)    | 1031-777                             | Fines                     |

### II.1.1.3 : Analyse par spectroscopie RMN - $^1\text{H}$ , RMN- $^{13}\text{C}$ et DEPT-135

Afin de confirmer la structure du composé (A.7), des analyses structurales par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone ont été effectuées sur un spectromètre dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) en utilisant comme référence interne le TMS (triméthylsilane).

La numérotation des carbones de la structure globale du ligand synthétisé (A.7) est donnée ci-dessous.



**Figure II.1** : Structure du ligand (A.7) avec numérotation des carbones

Les variations du déplacement chimique peuvent s'expliquer avec les degrés de **blindage** ou de **déblindage**. La densité électronique, liée aux atomes présents autour du proton, modifie le champ

magnétique ressenti par le noyau de l'atome d'hydrogène **H** d'où les effets de blindage ou de déblindage. Ainsi des atomes H d'environnements électroniques différents ne résonnent pas à la même fréquence.

De ce fait, le blindage est d'autant plus fort que la densité électronique est plus forte au voisinage du proton et inversement, le déblindage est d'autant plus fort que la densité électronique est plus appauvrie au voisinage du proton. Ainsi, un groupement électrodonneur sur un carbone voisin de celui sur lequel est fixé le proton augmente la densité électronique et provoque le blindage en entraînant la résonance du proton vers les champs forts (déplacements chimiques plus basses). Alors qu'un groupement électroattracteur diminue la densité électronique et provoque le blindage en entraînant la résonance du proton vers les champs faibles (déplacements chimiques plus élevés).

Ainsi nous avons tout d'abord procédé à la numérotation des carbones par ordre décroissant en commençant par le carbone le plus déblindé sur le spectre **RMN -  $^{13}\text{C}$** .

Il est aussi important de noter l'absence des carbones quaternaires dans le spectre de DEPT-135 mais aussi que les carbones méthylènes (**CH<sub>2</sub>**) sont vers le bas alors que les carbones méthines (**CH**) et méthyles (**CH<sub>3</sub>**) apparaissent positifs (vers le haut).

Le spectre **RMN- $^1\text{H}$**  indique la présence d'un singulet aromatique déblindé à  **$\delta\text{H } 5,80 \text{ ppm}$**  intégrant pour un proton. Il s'agit du proton **H<sub>4</sub>**. En outre, on peut également noter la résonance à  **$\delta\text{H } 4,57 \text{ ppm}$**  qui sort sous forme de singulet correspondant aux deux protons méthylènes **H<sub>6</sub>** du carbone lié à l'hétéroatome N en alpha du carbonyle d'où le déblindage de ces protons. Les protons méthylènes **H<sub>8</sub>** et **H<sub>5</sub>** résonnent respectivement à  **$\delta\text{H } 3,22 \text{ ppm}$**  (quadruplet) et  **$\delta\text{H } 2,28 \text{ ppm}$**  (triplet).

Par ailleurs, les singulets observés aux résonances  **$\delta\text{H } 2,16 \text{ ppm}$** ;  **$\delta\text{H } 2,15 \text{ ppm}$**  et  **$\delta\text{H } 2,10 \text{ ppm}$**  correspondent respectivement aux protons **H<sub>9</sub>**, **H<sub>10</sub>** et **H<sub>7</sub>** qui se trouvent être les protons méthyle de la structure. Enfin le signal du proton **H<sub>N</sub>** résultant de la fonction amide (NH) apparaît vers  **$\delta\text{H } 6,49 \text{ ppm}$**  comme singulet. (**Annexe 3**)

Le **tableau II.2** ci-après regroupe les principaux déplacements chimiques des protons de la molécule (**A.7**).

Tableau II.2 : Déplacements chimiques des protons du composé (A.7) (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

| d(ppm)       | 6,49           | 5,80           | 4,57           | 3,22           | 2,28           | 2,16           | 2,15            | 2,10           |
|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| Proton       | H <sub>N</sub> | H <sub>4</sub> | H <sub>6</sub> | H <sub>8</sub> | H <sub>5</sub> | H <sub>9</sub> | H <sub>10</sub> | H <sub>7</sub> |
| Multiplicité | s              | s              | s              | q              | t              | s              | s               | S              |
| J(Hz)        | -              | -              | -              | 8              | 4              | -              | -               | -              |

Le spectre RMN-<sup>13</sup>C indique la présence de trois carbones aromatiques dont deux quaternaires et un méthine. Il nous indique aussi la présence d'un carbonyle. Précisons que le signal **77,12 ppm** correspond au solvant CDCl<sub>3</sub> sur le spectre.

Le carbone C<sub>1</sub> correspond à celui du carbonyle qui lui confère un déblindage fort résonnant à **167,77 ppm**. La disparition des carbones C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> sur le DEPT-135 montre qu'il s'agit des carbones quaternaires aromatiques qui sortent respectivement vers **149,20 ppm** et **140,32 ppm**. Ce qui a permis d'identifier le carbone méthine C<sub>4</sub> vers **106,01 ppm**. Les carbones aliphatiques méthylenes C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> et C<sub>8</sub> sont déblindés par leurs liaisons avec un atome d'azote et résonnent respectivement à **57,45 ppm**; **51,97 ppm** et **36,85 ppm**. Enfin nous avons observé les signaux des carbones méthyles de la structure dont C<sub>7</sub> comptant pour deux carbones vers **45,02 ppm** et C<sub>9</sub> et C<sub>10</sub> vers **13,42 ppm** et **10,95 ppm**. (Annexe 4)

Les méthodes expérimentales RMN 1D ne suffisaient pas pour une attribution de tous les carbones donc des caractérisations RMN 2D homonucléaire (entre protons adjacents : COSY) et hétéronucléaires (entre protons et carbones) ont été faites afin d'étudier les différentes corrélations au sein de la structure du ligand (A.7).

#### II.1.1.3.1: RMN- <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C /HSQC

Les corrélations hétéronucléaires <sup>1</sup>J proton-carbone directes (HSQC) ont permis d'attribuer les protons à chaque carbone. Ainsi le spectre HSQC montre les corrélations suivantes : C<sub>4</sub>↔H<sub>4</sub> (106,01/5,80); C<sub>5</sub> ↔H<sub>5</sub> (57,45/2,28); C<sub>6</sub>↔H<sub>6</sub> (51,97/4,57); C<sub>7</sub>↔H<sub>7</sub> (45,02/2,10); C<sub>8</sub>↔H<sub>8</sub> (36,85/3,21); C<sub>9</sub>↔H<sub>9</sub> (13,42/2,16); C<sub>10</sub>↔H<sub>10</sub> (10,95/2,15). Les corrélations HSQC sont en conformité avec la structure proposée du ligand (A.7). (Annexe 5)

#### II.1.1.3.2: RMN <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H /COSY



Le spectre **COSY** introduit les couplages scalaires entre les différents protons en  $^3J \text{ } ^1\text{H}-^1\text{H}$  de la structure (corrélation homonucléaire). Ces couplages s'expriment par des taches représentant les points d'intersection hors diagonale. Ce qui permet une attribution des protons voisins.

Le spectre COSY du ligand (**A.7**) montre que le proton **H<sub>5</sub>** est en couplage avec le proton **H<sub>8</sub>** (**H<sub>5</sub>↔H<sub>8</sub> : 2,28/3,22ppm**) qui à son tour corrèle avec le proton **H<sub>N</sub>** (**H<sub>8</sub>↔H<sub>N</sub> : 3,22/6,49ppm**). Par conséquent, nous pouvons dire que les protons **H<sub>5</sub>**, **H<sub>8</sub>** et **H<sub>N</sub>** sont dans le même système de spin. (**Annexe 6**)

#### II.1.1.3.3: RMN- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ /HMBC

Le spectre **HMBC**, corrélation hétéronucléaire entre carbone-proton, met en évidence des taches plus ou moins intenses justifiant les couplages entre les protons et les carbones à longue distance  $^{n>1}J \text{ } ^1\text{H}-^{13}\text{C}$  soit  $^3J \text{ } ^1\text{H}-^{13}\text{C}$  qui est le plus souvent observée.

Ainsi le proton **H<sub>4</sub>** couple avec deux carbones : **C<sub>2</sub> (149,28ppm)** et **C<sub>3</sub> (140,42ppm)**. Nous pouvons aussi noter les corrélations du proton **H<sub>6</sub>** avec les carbones **C<sub>1</sub> (167,77ppm)** et **C<sub>3</sub> (140,42ppm)**. Par ailleurs, ce spectre met en évidence les corrélations entre les protons **H<sub>9</sub>** et **H<sub>10</sub>** et les carbones **C<sub>2</sub> (149,28ppm)** et **C<sub>3</sub> (140,42ppm)** mais aussi les couplages **H<sub>8</sub>↔C<sub>1</sub> (3,22/167,77ppm)** et **H<sub>8</sub>↔C<sub>5</sub> (3,22/57,45ppm)**. (**Annexe 7**)

C'est ainsi qu'une attribution de tous les carbones du ligand (**A.7**) a été effectuée.

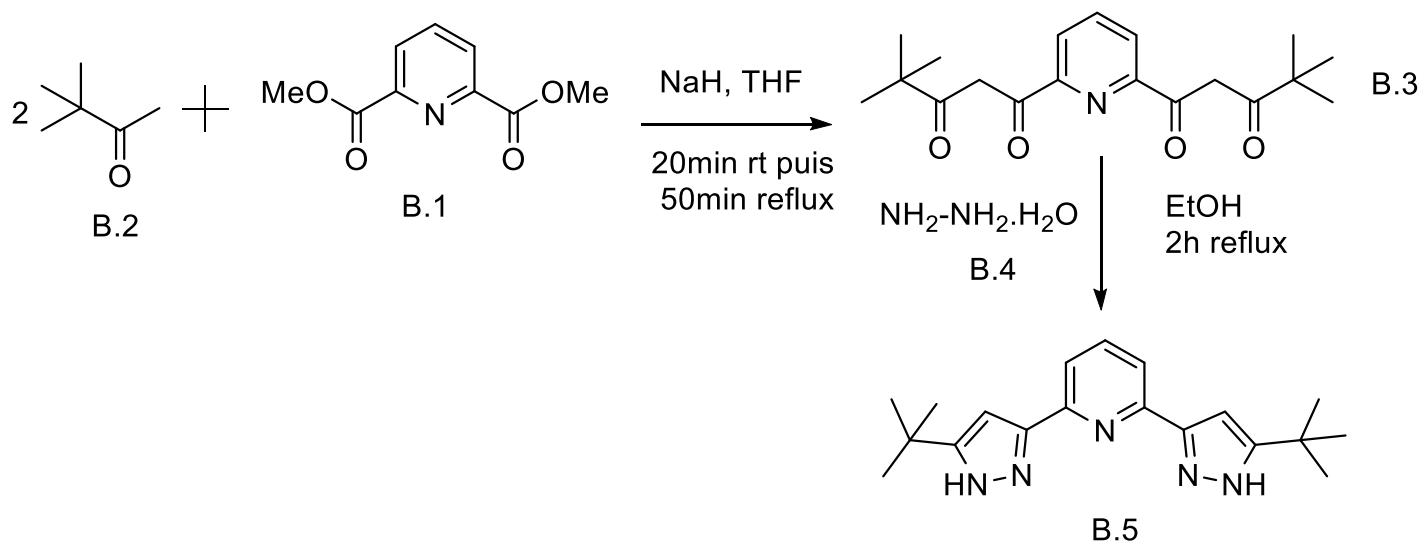
Le **tableau II.3** regroupe l'ensemble des déplacements chimiques, les numérotations des carbones et protons ainsi que toutes les corrélations énumérées.

**Tableau II.3** : Déplacements chimiques (ppm) en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ainsi que les corrélations COSY, HSQC et HMBC pour le ligand (A.7)

| C  | $\delta\text{C}$ (ppm) | H | $\delta\text{H}$ (ppm) | $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$<br>COSY | $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$<br>HSQC | $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$<br>HMBC |
|----|------------------------|---|------------------------|-------------------------------------|--|--|
| 1  | 167,77                 | - | -                      | -                                   | -                                      | H <sub>6,8</sub>                       |
| 2  | 149,20                 | - | -                      | -                                   | -                                      | H <sub>4,9</sub>                       |
| 3  | 140,32                 | - | -                      | -                                   | -                                      | H <sub>4,6,10</sub>                    |
| 4  | 106,01                 | 1 | 5,80                   | -                                   | H <sub>4</sub>                         | -                                      |
| 5  | 57,45                  | 2 | 2,28                   | H <sub>8</sub>                      | H <sub>5</sub>                         | H <sub>8</sub>                         |
| 6  | 51,96                  | 2 | 4,57                   | -                                   | H <sub>6</sub>                         | -                                      |
| 7  | 45,02                  | 6 | 2,10                   | -                                   | H <sub>7</sub>                         | -                                      |
| 8  | 36,85                  | 2 | 3,22                   | H <sub>5N</sub>                     | H <sub>8</sub>                         | -                                      |
| 9  | 13,42                  | 3 | 2,16                   | -                                   | H <sub>9</sub>                         | -                                      |
| 10 | 10,95                  | 3 | 2,15                   | -                                   | H <sub>10</sub>                        | -                                      |

### II.1.2 : Synthèse du 2,6-bis(5-(tert-butyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine

La double attaque nucléophile du 3,3-diméthylbutan-2-one (**B.2**) sur le 2,6-pyridinecarboxylate de diméthyle (**B.1**) en présence d'hydrure de sodium dans le tétrahydrofurane (THF) conduit à la formation du 2,6-bis(1,3-dioxo-4,4-diméthylpentyl)pyridine (**B.3**). Le ligand 2,6-bis(5-(tert-butyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (**B.5**) est enfin obtenu par la double condensation de part et d'autre du 2,6-bis(1,3-dioxo-4,4-diméthylpentyl)pyridine (**B.3**) avec l'hydrazine monohydratée (**B.4**) dans de l'éthanol pendant 2h au reflux (schéma II.2).



**Schéma II.2** : 2,6-bis(5-(tert-butyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine

### II.1.2.1 : Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse du ligand (**B.5**) par infrarouge a été effectuée dans le domaine de fréquence allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Il a été analysé sur un spectromètre Perkin Elmer.

La vibration vers **3197 $\text{cm}^{-1}$**  correspond à la liaison (**N-H**) du cycle pyrazole. Nous avons aussi une bande vers **1464  $\text{cm}^{-1}$**  correspondant à la vibration des doubles liaisons (**C=C**) du noyau aromatique pyrazole. Nous avons également constaté des vibrations entre **3000** et **2800  $\text{cm}^{-1}$**  caractéristiques des liaisons (**C-H**) de la pyridine. Une bande d'élongation pour la fonction énamine est observée vers **1601  $\text{cm}^{-1}$** . En outre, la méta-substitution du noyau aromatique entraîne des vibrations vers **996** et **796 ppm**. L'absence de la bande de valence du carbonyle montre qu'il y a eu une condensation. (**Annexe 8**)

La totalité des bandes de vibration les plus significatives du ligand (**B.5**) sont rassemblées dans le tableau qui suit.

**Tableau II.4** : Bandes de vibration caractéristiques de (**B.5**)

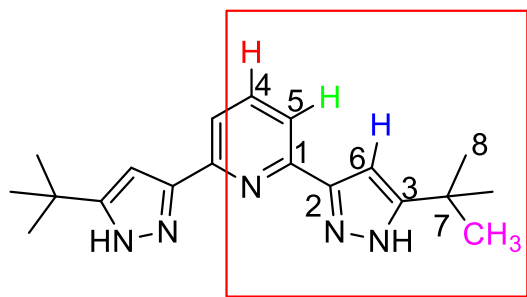
| Groupements fonctionnels | Nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Intensité de l'absorbance |
|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| C-H                      | 3000-2800                            | Moyenne                   |
| N-H                      | 3197                                 | Moyenne                   |
| C=C                      | 1464                                 | Moyenne                   |
| Enamine                  | 1601                                 | Faible                    |
| Cycle(méta-substitué)    | 996-796                              | Fines                     |

### II.2.2.2 : Analyse par spectroscopie RMN- $^1\text{H}$ , RMN- $^{13}\text{C}$ et DEPT-135

Une analyse structurale du composé (**B.5**) a été menée par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone dans du  $\text{CDCl}_3$ .

Ce travail commence par la numérotation, comme précédemment avec le composé (**A.7**), des carbones par ordre décroissant sur le spectre en commençant par le carbone le plus déblindé. Cette numérotation sera reportée sur l'ensemble des projections **1D** et **2D** des spectres **HSQC** (couplage  $^1\text{J}$ ), **HMBC** (couplage  $^n\text{J}$ ) et **COSY**.

La structure globale de 2,6-bis(5-(tert-butyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine synthétisé est donné ci-dessous avec numérotation des carbones.



**Figure II.2** : Structure du ligand (**B.5**) avec numérotation des carbones

Les protons du noyau aromatique pyridine étant équivalents deux à deux (isochrones) donnent deux signaux.

Le spectre **RMN-<sup>1</sup>H** de la structure **B.5** présente principalement des signaux entre **6,59 ppm** et **7,58 ppm** car tous les carbones porteurs de protons de la structure sont hybridés **sp<sup>2</sup>** à l'exception des groupements méthyl du tertbutyle hybridé en **sp<sup>3</sup>**.

Parmi les trois signaux visualisés dans la zone aromatique, nous pouvons identifier deux doublets **H<sub>4</sub>** et **H<sub>5</sub>** qui sortent respectivement à **δH 7,52 ppm** et **δH 7,47 ppm** et un singulet **H<sub>6</sub>** qui résonne à **δH 6,51 ppm**.

Enfin, la présence du singulet aliphatique à **δH 1,25 ppm** intégrant pour neuf protons **H<sub>8</sub>** correspond au groupement tertbutyle. (**Annexe 9**)

Le tableau ci-après regroupe les principaux déplacements chimiques des protons qui constituent la molécule.

**Tableau II.5** : Déplacements chimiques des protons du ligand (**B.5**) (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

| <b>d(ppm)</b>       | <b>7,52</b>    | <b>7,47</b>    | <b>6,51</b>    | <b>1,25</b>    |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Proton</b>       | H <sub>4</sub> | H <sub>5</sub> | H <sub>6</sub> | H <sub>8</sub> |
| <b>Multiplicité</b> | T              | d              | s              | s              |
| <b>J(Hz)</b>        | 12             | 8              | -              | -              |

Le spectre RMN-<sup>13</sup>C indique la présence de 6 carbones aromatiques ainsi que 2 carbones aliphatiques. Du fait de la symétrie de la molécule, nous observons que l'apparition de ces 8 carbones au niveau du spectre.

Ainsi les trois résonances les plus déblindés correspondent aux carbones C<sub>1</sub> (Ar) lié à l'atome d'azote du noyau pyridine (159,77ppm) et C<sub>2</sub> (149,52ppm) et C<sub>3</sub> (146,05ppm) liés aux atomes d'azote du cycle pyrazole.

Le DEPT-135 montre la disparition de ces trois résonances mais aussi celle à 31,69 ppm (C<sub>7</sub>: carbone aliphatique). Il s'agit des quatre carbones quaternaires de la structure (B.5).

En outre, nous observons les résonances des trois autres carbones aromatiques C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub> qui sortent respectivement à 137,39; 118,53 et 99,77 ppm. Enfin, un groupement aliphatique plus blindé apparait à 30,44 ppm correspondant aux trois groupements méthyl du tertio-butyle. (Annexe 10)

#### II.1.2.2.1 : RMN-<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C /HSQC

Le spectre HSQC nous permet de faire un discernement entre les carbones porteurs d'hydrogène et les carbones quaternaires.

Par conséquent, nous observons les corrélations suivantes: C<sub>4</sub>/H<sub>4</sub> (137,39/7,52); C<sub>5</sub>/H<sub>5</sub> (118,53/7,47); C<sub>6</sub>/H<sub>6</sub> (99,77/6,51); C<sub>8</sub> /H<sub>8</sub> (30,44/1,25). Les corrélations par HSQC sont en conformité avec la structure proposée du ligand (B.5). (Annexe 11)

#### II.1.2.2.2 : RMN-<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H/COSY

Le spectre COSY montre que le proton H<sub>4</sub> est en couplage avec le proton H<sub>5</sub> (H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub> : 7,52/7,47), ce qui veut donc dire que les protons H<sub>4</sub> et H<sub>5</sub> sont dans le même système de spin. (Annexe 12)

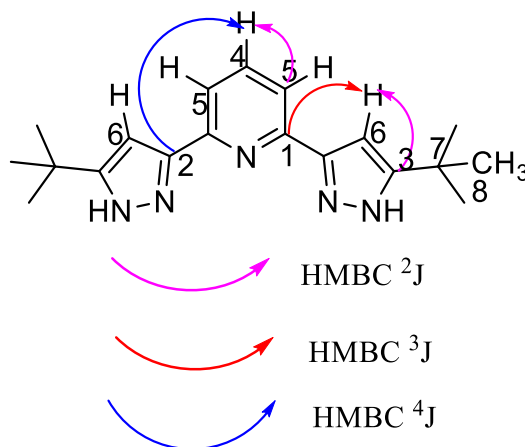
#### II.1.2.2.3: RMN-<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C/HMBC

L'expérience HMBC permet de détecter des interactions entre deux noyaux différents, le proton et le carbone séparés l'un de l'autre avec deux ou plusieurs liaisons.

Dans le spectre HMBC, le proton H<sub>4</sub> a montré un couplage de deux liens avec C<sub>2</sub> (149,52 ppm) et C<sub>5</sub> (118,53ppm). En outre, on note les corrélations du proton H<sub>6</sub> avec les carbones C<sub>1</sub> (159,77 ppm) et C<sub>3</sub> (146,05 ppm). Ainsi, nous avons pu attribuer les carbones aromatiques du

cycle pyrazole. Les corrélations par HMBC sont aussi en conformité avec la structure du ligand (B.5).

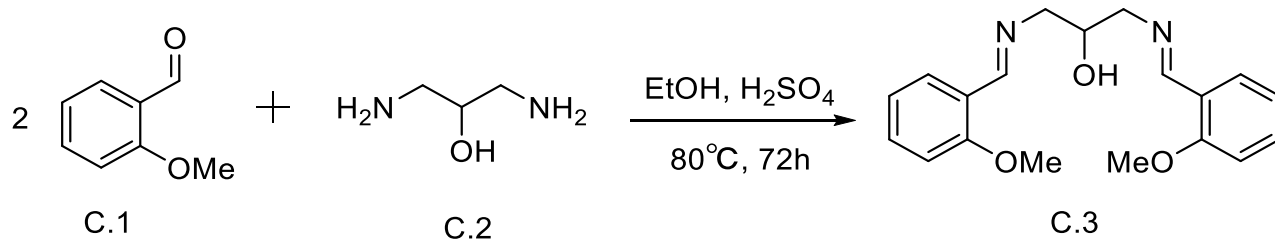
La caractérisation à 2D du ligand (B.5) a permis de mettre en évidence les différentes corrélations de ce composé.



**Figure II.3** : Structure de B.5 présentant les corrélations dans la RMN 2D (Annexe 13)

### II.1.3 : Synthèse du 1,3-bis((2-méthoxybenzylidène)amino)propan-2-ol (C.3)

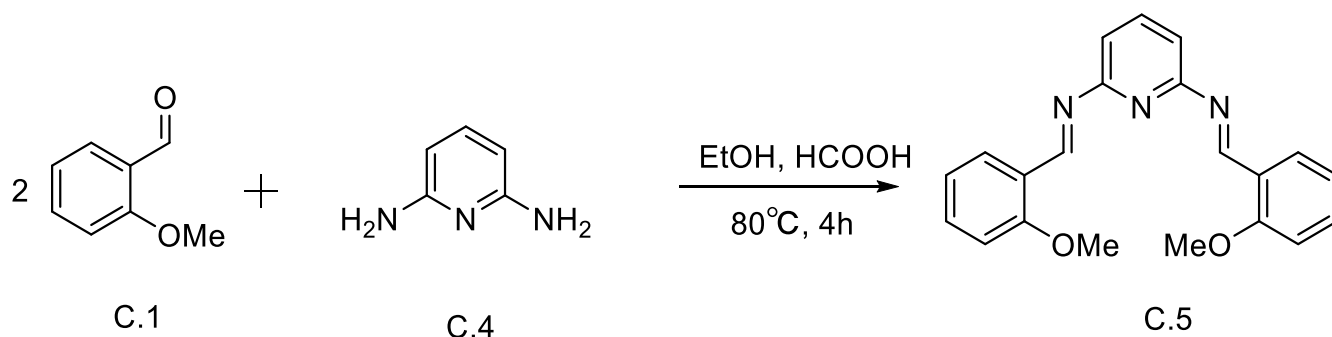
Le 1,3-bis((2-méthoxybenzylidène)amino)propan-2-ol (C.3) pourrait être obtenu par réaction de double condensation du 1,3-diaminopropan-2-ol (C.2) avec l'ortho-anisaldéhyde (C.1) dans l'éthanol au reflux en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pendant 72 heures. Cependant, la structure proposée pour le ligand (C.3) ne peut être validée tant que les analyses spectroscopiques ne soient réalisées.



**Schéma II.3** : Synthèse du 1,3-bis((2-méthoxybenzylidène)amino)propan-2-ol (C.3)

### II.1.4 : Synthèse du N,N'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1-(2-méthoxyphényl)méthanimine) (C.5)

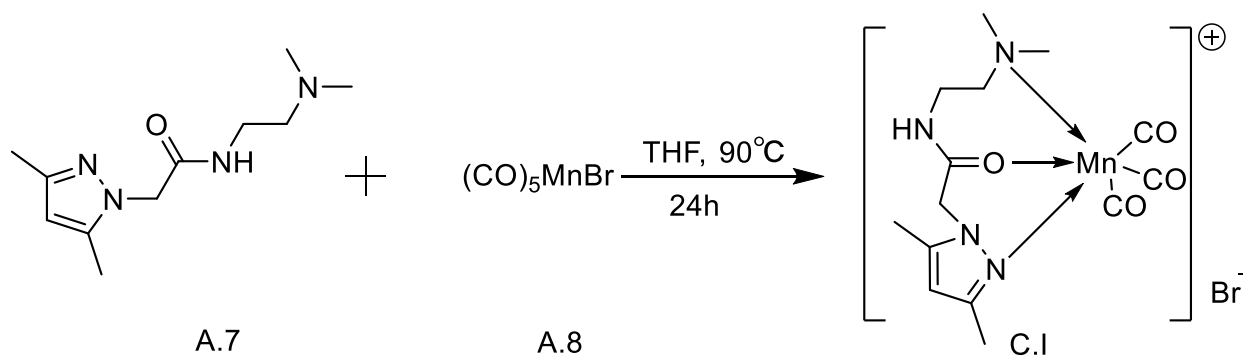
La double condensation de la pyridine-2,6-diamine (C.4) avec l'ortho-anisaldéhyde (C.1) dans en présence de l'acide acétique glacial après 4 heures au reflux pourrait conduire au ligand N,N'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1-(2-méthoxyphényl)méthanimine) (C.5). Il reste cependant à confirmer la structure proposée pour le ligand (C.5) par caractérisation par des analyses spectroscopiques.



**Schéma II.4** : Synthèse du N,N'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1-(2-méthoxyphényl)méthanimine) (C.5)

### II.1.5 : Complexation du ligand (A.7) à partir du bromure de Manganèse

Le complexe de Manganèse (C.I) (schéma II.5) a pu être réalisé par réaction du ligand N-(2'-(N,N-diméthyl))éthyl-2-(3,5-diméthylpyrazolyl)acétamide (A.7) avec le bromure du pentacarbonylmanganèse en présence du tétrahydrofurane (THF) sous atmosphère inerte à une température de 90°C pendant 24 heures au reflux avec un rendement de 98%.



**Schéma II.5** : Synthèse du complexe du ligand (A.7) à partir du bromure de Manganèse

Les données de masse et d'infrarouge ont permis d'avancer une structure de ce complexe.

### II.1.5.1 : Spectroscopie de masse

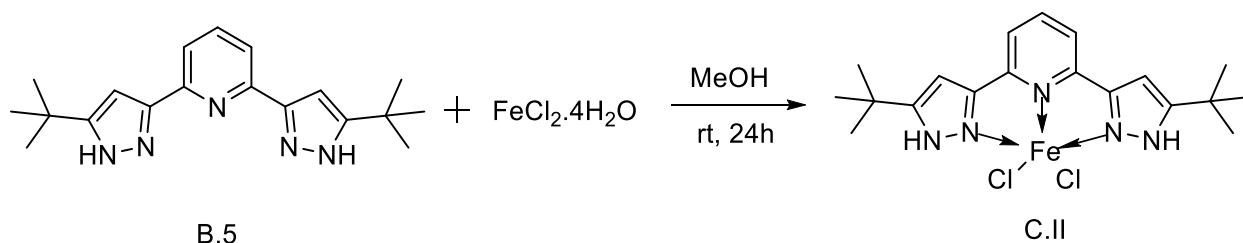
Le spectre de masse haute résolution électro-spray en mode d'ionisation positif de ce complexe montre un pic d'ion moléculaire à  $m/z = 363,0863$  u/a correspondant à la masse du complexe chargé positivement avec une formule brute  $C_{14}H_{20}N_4O_4Mn$ . Le calcul effectué sur cette formule nous donne une masse  $363,28$  g/mol mais en intégrant la masse du contre ion Br, nous obtenons une masse molaire du complexe égale à  $442$  g/mol. La dimérisation du complexe est mise en évidence par le pic  $m/z = 725,1652$  u/a (Annexe 14)

### II.1.5.2 : Analyse par spectroscopie infrarouge IR

Parmi les bandes caractéristiques du complexe (C.I), l'identification d'une nouvelle bande de valence à  $2017\text{ cm}^{-1}$  est capitale car correspondant aux groupements  $C\equiv O$  coordonnés au manganèse en plus de celui du ligand vers  $1892\text{ cm}^{-1}$ . La variation de cette valeur ( $1738\leftrightarrow 1892$ ) se justifie par la coordination de l'oxygène au métal. (Annexe 15)

### II.1.6 : Complexation du ligand (B.5) à partir du chlorure de Fer (II)

La réaction du ligand 2,6-bis(5-(tert-butyl)pyrazol-3-yl)pyridine (B.5), synthétisé au préalable, avec le chlorure de fer (II) tétrahydraté dans éthanol à la température ambiante pendant 24 heures (schéma II.6) a conduit au complexe de fer (II) (C.II)



**Schéma II.6 :** Synthèse du complexe (C.II) du ligand 2,6-bis(5-(tert-butyl)pyrazol-3-yl)pyridine (B.5)

Afin de confirmer la structure du complexe obtenu, des analyses spectrales telles que la masse et l'infrarouge ont été entreprises.



### II.1.6.1 : Analyse spectrale de masse

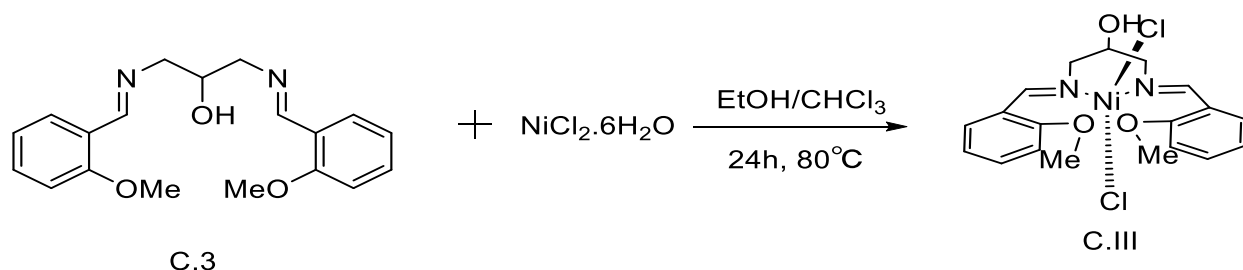
Le spectre de masse en mode TOF-MS du complexe de fer montre un pic caractéristique à  $m/z=449,0837$  u/a avec une abondance relative de **100%**. Cette valeur correspond à la masse molaire du complexe ayant pour formule brute **C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>Fe**. Le calcul donnant une masse molaire de **449,08 g/mol**, confirme la valeur du spectre de masse. (**Annexe 16**)

### II.2.6.2 : Analyse par spectroscopie infrarouge IR

L'apparition de la bande intense vers **1738 cm<sup>-1</sup>** pourrait être justifier par la coordination de l'azote de la fonction énamine. (**Annexe 17**)

### II.1.7 : Complexation du ligand (C.3) avec le chlorure de nickel

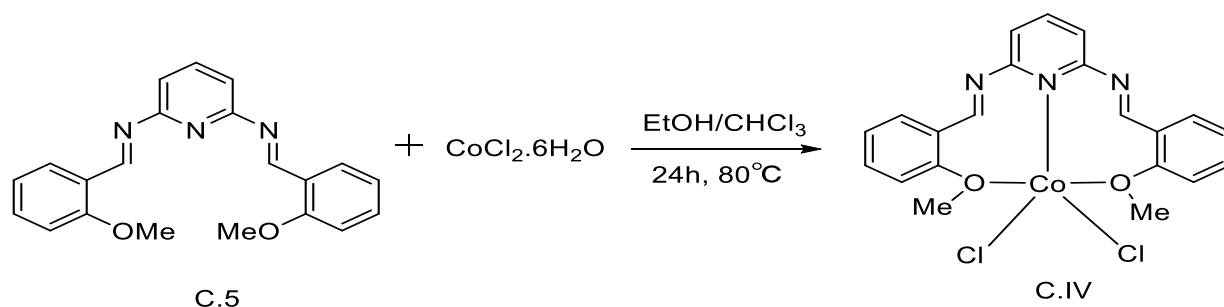
La réaction du ligand 1,3-bis(((E)-2-methoxybenzylidene)amino)propan-2-ol (**C.3**) avec le chlorure de nickel(II) dans le mélange de solvant : éthanol/chloroforme pourrait aboutir au complexe de nickel (**schéma II.7**). La structure proposée pour ce complexe devra être confirmée par les analyses spectrales qui ne sont pas encore disponibles.



**Schéma II.7** : Synthèse du complexe de nickel avec le ligand 3-bis(((E)-2-methoxybenzylidene)amino)propan-2-ol

### II.1.8 : Complexation du ligand (C.5) avec le chlorure de cobalt

Par la réaction du ligand (1E,1'E)-N,N'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1-(2-methoxyphenyl)methanimine) (**C.5**) avec le chlorure de cobalt (II) hexahydraté, nous pourrions obtenir le complexe de cobalt du **schéma II.8**.



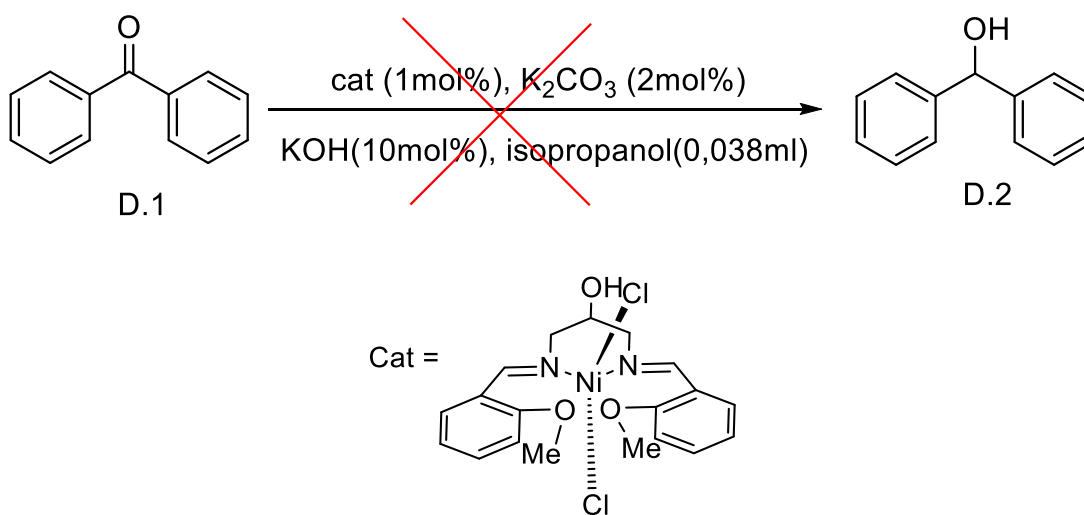
**Schéma II.8 :** Complexation du ligand (1E,1'E)-N,N'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1-(2-methoxyphenyl)methanimine) avec le cobalt

### II.1.9 : Test des complexes (C.III) et (C.IV) en réduction des groupements carbonyles

Les complexes précédents (C.III) et (C.IV) ont été testés comme catalyseurs dans la réaction de réduction de groupements carbonyles tels que les cétones et les aldéhydes.

#### II.1.9.1 : Tests de réduction des cétones

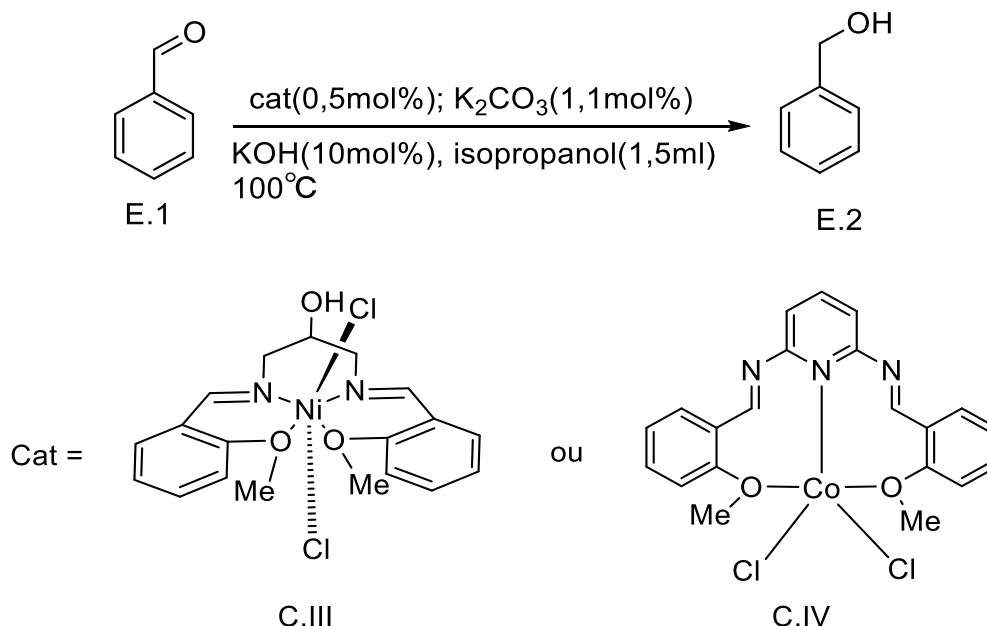
Le diphenylméthanol pourrait être obtenu par la réduction de la benzophénone catalysée par le complexe de nickel. Cependant, sous lampe ultraviolette visible, nous n'observons pas de réduction de la cétone.



**Schéma II.9 :** Essai de réduction des cétones catalysée par le complexe du nickel

## II.1.9.2 : Tests de réduction des aldéhydes

La réaction de réduction du benzaldéhyde catalysée par un complexe de nickel ou cobalt pourrait donner l'alcool correspondant (le phénylméthanol). Lors de l'observation sous lampe ultraviolette visible, nous avons constaté la disparition de l'aldéhyde et la formation d'un nouveau produit qui pourrait être l'alcool attendu. Cependant la structure du produit obtenu doit être confirmée par des analyses spectrales.




**Schéma II.10** : Réduction des cétones catalysée par le complexe du nickel ou du cobalt

Ainsi, en se basant sur les observations faites, nous pourrions souligner que la réduction des groupements carbonyles catalysée par les complexes métalliques (C.III) et (C.IV) pourrait être *chimiosélective* car seuls les aldéhydes seraient réduits.

En somme la pureté des produits de synthèse est démontrée par les différentes techniques spectroscopiques. Les analyses spectrales **SM**, **IR** et **RMN** du proton  $^1H$  et carbone  $^{13}C$ , **COSY**, **HSQC** et **HMBC** nous ont permis d'identifier leurs structures (A.7) et (B.5), (C.I) et (C.II). L'interprétation des différents spectres a permis de confirmer les structures proposées.

En outre, la complexation des ligands **C3** et **C5** a été entreprise mais les analyses spectroscopiques sont en cours.



**CHAPITRE III :**  
**PARTIE**  
**EXPERIMENTALE**

## **Chapitre III : Partie expérimentale**

### **III. Généralités**

Les mélanges naturels étant essentiellement hétérogènes, le premier travail du chimiste consiste à isoler chaque corps pur du mélange naturel (analyse immédiate). L'ensemble de ces recherches constitue l'analyse fonctionnelle organique, qui ne nous donne pas assez de précisions d'où la nécessité de faire appel aux méthodes physiques qui sont essentiellement les méthodes spectroscopiques.

Les analyses spectroscopiques (RMN, IR et SM) de ligands et des complexes synthétisés ont été effectuées dans le Laboratoire Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT) ENSICAEN Université Basse-Normandie en France.

Les rendements sont donnés en produits purifiés par rapport à la quantité du produit de départ transformé. Pour toute expérience sous condition anhydre, la verrerie est séchée dans une étuve thermostatée à 100°C. Certaines complexations ont été réalisées sans avoir fait au préalable les analyses spectroscopiques des ligands utilisés.

#### **III.1 : Techniques et appareils utilisés**

##### **III.1.1 : La chromatographie**

La chromatographie est une technique de séparation très puissante, mais aussi considérablement complexe. Les séparations par chromatographie mettent en œuvre des techniques basées sur des propriétés physiques générales des molécules. Ces propriétés sont :

- la tendance d'une molécule à se dissoudre dans un liquide (solubilité) ;
- la tendance d'une molécule à se lier à un solide finement divisé (adsorption) ;
- et la tendance d'une molécule à s'évaporer (volatilité).

Le principe de toute chromatographie est basé sur la différence d'affinité d'un composé entre une phase mobile (gaz ou liquide) et une phase stationnaire (silice, alumine, résine échangeuse d'ions, liquide...).

Sous l'influence de deux effets antagonistes :

- effet d'entraînement exercé par la phase mobile

- effet de rétention exercée par la phase stationnaire

les constituants du mélange se déplacent à des vitesses différentes et sont alors séparés.

### **III.1.1.1 : Chromatographie sur couche mince (C.C.M)**

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 (Ismailor et Shraiber) [46]. La C.C.M met essentiellement en jeu deux variables : la nature de la phase stationnaire (couche mince) et la nature de la phase mobile (mélange de solvants de développement). La phase stationnaire est constituée d'une poudre qui est en général du gel de silice (acide silique). La phase mobile est constituée par n'importe quel solvant ou mélange de solvants [47].

### **III.1.1.2. Chromatographie sur colonne**

La chromatographie sur colonne est basée sur le même principe que la chromatographie sur couche mince, sauf que la silice ne se trouve pas sur une plaque mais dans une colonne. Cette technique est très utilisée pour la purification en chimie organique. Les composés sont entraînés par l'éluant à des vitesses différentes en fonction de leurs affinités avec la silice et avec l'éluant. Ce procédé permet de séparer les différents composants d'un produit mais aussi de purifier le produit d'une réaction.

### **III.1.2 : La spectroscopie**

La spectroscopie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Ces interactions sont nombreuses, les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'absorption qui peut être défini par sa fréquence, sa longueur d'onde et son nombre d'onde [48]. Les méthodes spectroscopiques utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques sont basées sur l'émission et l'absorption des rayonnements UV-Visible et infrarouge par espèces atomique et moléculaire [49].

### **III.1.2.1 : Spectroscopie infrarouge (IR)**

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique [50]. Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration [51]. L'absorption de l'infrarouge s'observe pour des

complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grandes longueurs d'onde [52].

### **III.1.2.2 : Spectroscopie Ultraviolette (UV-visible)**

Un spectre ultraviolet est une courbe, précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise au rayonnement ultraviolet. Le tracé de cette courbe représente en effet l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La région UV du spectre s'étend de 10 à 400 nm, mais l'appareil usuel ne permet le tracé des spectres que pour des longueurs d'onde supérieures à 190 nm [48].

### **III.1.2.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

La RMN née en 1946, est la première méthode utilisée par les chimistes organiciens pour déterminer la structure des molécules. Elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. L'absorption de l'énergie par le proton se traduit par un signal de résonance (le déplacement chimique  $\delta$ , exprimé en ppm (partie par million)), et est caractéristique de l'environnement du proton en question. Chaque zone de déplacement chimique correspond à un type de proton bien précis. Les constantes de couplage, notées J, sont exprimées en Hertz (Hz). La multiplicité des signaux est rapportée à l'aide des abréviations : singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q), multiplet (m) [53].

### **III.1.2.4 : La spectrométrie de masse**

Parmi les méthodes analytiques, la spectrométrie de masse (MS) occupe une place privilégiée grâce à ses caractéristiques : sensibilité et limite de détection inégalées (54).

Son principe réside dans la fragmentation des molécules neutres par ionisation sous l'action d'un faisceau d'électrons de protons ou d'un rayonnement Laser en molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

## **III.2 : Réactifs et solvants utilisés**

L'ensemble des réactifs et des solvants qui ont été utilisés au cours de notre travail sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1 : Les réactifs et les solvants utilisés

| Noms                                   | Formule brute                                   | Masse molaire (g/mol) | Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) | Source de provenance |
|--|---|-----------------------|--------------------------------------|----------------------|
| Ethanol                                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O                 | 46                    | 0,7890                               | Sigma-Aldrich        |
| Méthanol                               | CH <sub>4</sub> O                               | 32                    | 0,7910                               | Sigma-Aldrich        |
| Acétate d'éthyle                       | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>    | 88                    | 0,9245                               | Sigma-Aldrich        |
| Cyclohexane                            | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                  | 84                    | 0,7786                               | Sigma-Aldrich        |
| Dichlorométhane                        | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                 | 84,93                 | 1,33                                 | Sigma-Aldrich        |
| Diéthyler                              | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O | 74,12                 | 0,713                                | Sigma-Aldrich        |
| Chloroforme                            | CHCl <sub>3</sub>                               | 119,38                | 1,49                                 | Sigma-Aldrich        |
| Isopropanol                            | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O                 | 60,1                  | 0,786                                | Sigma-Aldrich        |
| Benzophénone                           | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O               | 182,217               | 1,11                                 | Sigma-Aldrich        |
| Benzaldéhyde                           | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O                 | 106,12                | 1,04                                 | Sigma Aldrich        |
| 2,6-diaminopyridine                    | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>    | 109,13                | 0,18                                 | Sigma-Aldrich        |
| O-anisaldehyde                         | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>    | 136,15                | 1,12                                 | Sigma-Aldrich        |
| Hydrazine hydrate                      | H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O                 | 50                    | 1,032                                | Sigma-Aldrich        |
| Tétrahydrofurane                       | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O                 | 72,11                 | 0,89                                 | Sigma-Aldrich        |
| 3,3-diméthyl-2-butan-2-one             | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O                | 100,16                | 0,801                                | Sigma-Aldrich        |
| 2,6-Pyridinedicarboxylate de diméthyle | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>   | 195,17                | 1,2                                  | Sigma-Aldrich        |
| Pentane-2,4-dione                      | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>    | 100,12                | 0,98                                 | Sigma-Aldrich        |
| 2-chloroacétate d'éthyle               | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>  | 122,55                | 1,145                                | Sigma-Aldrich        |
| N,N-diméthyléthane-1,2-diamine         | C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>   | 88,15                 | 0,85                                 | Sigma-Aldrich        |
| 1,3-diaminopropan-2-ol                 | C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O | 90,13                 | 0,88                                 | Sigma Aldrich        |
| Hydruide de sodium                     | NaH   | 23,99                 | 1,4                                  | Sigma Aldrich        |
| Hydroxyde de potassium                 | KOH   | 56,1056               | 2,12                                 | Sigma Aldrich        |
| Carbonate de potassium                 | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                  | 138,205               | 2,428                                | Sigma Aldrich        |
| Pentane                                | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>                  | 72,15                 | 0,626                                | Sigma Aldrich        |
| Chlorure de fer tétrahydraté           | FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O            | 198,81                | -                                    | Sigma Aldrich        |
| Chlorure de nickel hexahydraté         | NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O            | 129,5594              | 1,92                                 | Sigma-Aldrich        |
| Chlorure de cobalt hexahydraté         | CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O            | 129,839               | 3.356                                | Sigma-Aldrich        |
| Bromure de pentacarbonylmanganèse      | C <sub>5</sub> BrO <sub>5</sub> Mn              | 274,892               | -                                    | Sigma-Aldrich        |



### III.3 : Mode opératoire

#### III.3.1: Synthèse du 2-(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)-N-(2-(diméthylamino)éthyl)acetamide (A.7)

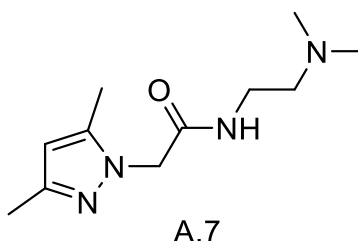
Dans un tube de Schlenk sont ajoutés une solution de pentane-2,4-dione (10 g), d'hydrazine hydratée (5 ml) et 50 ml d'éthanol.

Le tout est scellé et agité à la température ambiante pendant 10 min puis au reflux pendant 30 min sous atmosphère inerte. La solution est ensuite concentrée et lavée avec du pentane (5×15mL). Un solide blanc de masse de 3,31g est ainsi obtenu avec un rendement de 34,48% .

A une masse de 575 mg de ce solide blanc (5,87 mmol), a été ajoutée une suspension d'hydrure de sodium (6,46 mmol) dans le THF (5 ml) puis une solution de 2-chloroacétate d'éthyle (691,1µl) et d'iodure de sodium (87,98 mg). Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à une température de 0°C.

Le produit obtenu est ensuite filtré avec la silice puis purifié par chromatographie sur gel avec comme éluant pentane/acétate d'éthyle (8/2).

Après cette étape, le produit purifié réagit avec le N,N-diméthyléthanediamine (3,2 eq) dans du méthanol (10 ml) à une température de 100°C pendant 24 h. Le ligand (A.7) de masse de 608 mg est ainsi récupéré avec un rendement de 46%.



**Figure III.1** : Structure du ligand A.7

**Théorique** : 224,16 g/mol

**Pratique** : 225,1716 g/mol

**IR (pastille KBr)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]** : 1366 (C=N), 3065 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3228 (NH), 1738 (C=O), 1672 ( $\text{NH}_{\text{amide}}$ ), 1031 et 777 (Ar).

**RMN  $^1\text{H}$  (400MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm :** 6,49 (s, 1H,  $\text{H}_\text{N}$ ); 5,80 (s, 1H,  $\text{H}_4$  Ar); 4,57 (s, 2H,  $\text{H}_6$ ); 3,22 (q, 2H,  $\text{H}_8$ ,  $J = 8\text{Hz}$ ); 2,28 (t, 2H,  $\text{H}_5$ ,  $J = 4\text{Hz}$ ); 2,16 (s, 3H,  $\text{H}_9$ ); 2,15 (s, 3H,  $\text{H}_{10}$ ); 2,10(s, 6H,  $\text{H}_7$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (100MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm :** 167,77 ( $\text{C}_1$ ); 149,20 ( $\text{C}_2$ ); 140,32 ( $\text{C}_3$ ); 106,01 ( $\text{C}_4$ ); 57,45 ( $\text{C}_5$ ); 51,97 ( $\text{C}_6$ ); 45,02 ( $\text{C}_7$ ); 36,85 ( $\text{C}_8$ ); 13,42 ( $\text{C}_9$ ); 10,95 ( $\text{C}_{10}$ ).

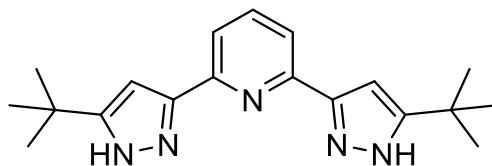
### III.3.2 : Synthèse du 2,6-bis(5-(tert-butyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (B.5)

Dans un tube Schlenk contenant 12 ml de THF sont ajoutées de la 3,3-diméthyl-2-butanone (27,5 mmol) et une suspension d'hydrure de sodium (60%) en poids dans l'huile minérale (1,22 g ; 30,5 mmol). Le mélange a été agité pendant 20 min à température ambiante puis chauffé au reflux.

De la 2,6-pyridinecarboxylate de diméthyle (2,44 g; 12,5 mmol) solubilisée dans 12 ml de THF a été ajoutée à ce mélange chaud. Le mélange a été ensuite maintenu aux reflux pendant 30 min. Après refroidissement, le mélange a été traité avec 1M d'acide chlorhydrique à 0°C jusqu'à ce que le pH soit compris entre 7-8 et le produit est extrait avec l'éther diéthylique (5 ml  $\times$  4).

Les phases organiques combinées sont lavées avec une solution aqueuse de NaCl (30 ml) et séchées sur  $\text{MgSO}_4$ . L'évaporation du solvant sous pression réduite a donné la 6-bis(1,3-dioxo-4,4-diméthylpentyl)pyridine sous forme de solide jaune de masse 2,31 g soit 25,34%.

L'hydrazine monohydratée (60,32 ml ; 3,6 ml) dans l'éthanol (15 ml) a été ajouté à une solution bouillante de tétra-acétone dans l'éthanol (25 ml) en 10 minu. Après avoir maintenu l'agitation au reflux pendant 2h supplémentaires, le solvant a été évaporé à 100°C. Le résidu a été dissous dans du dichlorométhane chaud (60 ml). La solution est maintenue à une température de 30°C pendant 24 h puis évaporé à sec pour donner le ligand **B.5**.



B.5

Figure III.2 : Structure du ligand **B.5**

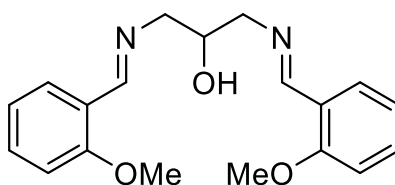
**IR (pastille KBr)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] :** 1601 (énamine), 3000-2800 (CH), 3197 (NH), 1464 (C=C), 1362 ( $\text{CH}_{3\text{tbu}}$ ), 996 et 796 (Ar).

**RMN  $^1\text{H}$  (400MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm :** 7,52(t, 1H,  $\text{H}_4$  Ar,  $J = 12\text{Hz}$ ); 7,47(d, 2H,  $\text{H}_5$  Ar,  $J = 8\text{Hz}$ ); 6,51(s, 2H,  $\text{H}_6$ ); 1,25 (s, 9H,  $\text{H}_8$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (100MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm :** 159,77 ( $\text{C}_1$ ); 149,52 ( $\text{C}_2$ ); 146,05 ( $\text{C}_3$ ); 137,39 ( $\text{C}_4$ ); 118,53 ( $\text{C}_5$ ); 99,77 ( $\text{C}_6$ ); 31,69 ( $\text{C}_7$ ); 30,44 ( $\text{C}_8$ ).

### III.3.3 : Synthèse du 1,3-bis((2-méthoxybenzylidène)amino)propan-2-ol (C.3)

A une solution de 1,3-diaminopropan-2-ol (0,289 ml) dans l'éthanol (2 ml) est ajoutée une solution d'orthoanisaldéhyde (0,9514 g) dans 3 ml d'éthanol. Le mélange ainsi obtenu est agité à une température de 80°C. Après 2h, deux gouttes d'acide sulfurique sont ajoutées au milieu réactionnel. Au bout de 72h, un solide sous forme de poudre blanche est récupéré par filtration puis lavage avec le diéthyléther avec une masse de 0,112 g (79,52%).

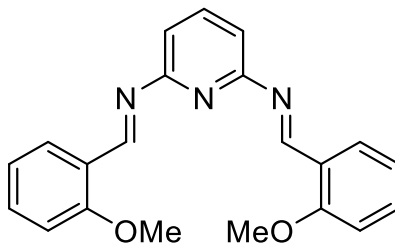


C.3

**Figure III.3 :** Structure proposée du ligand C.3

### III.3.4 : Synthèse du N,N'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1-(2-méthoxyphényl)méthanimine) (C.5)

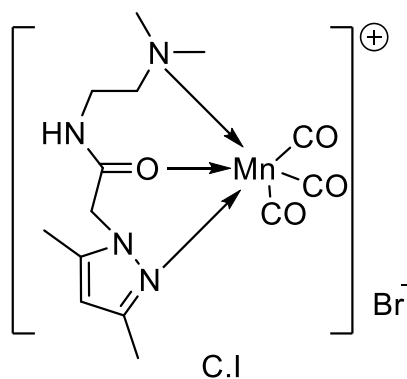
A une solution d'orthoanisaldéhyde (1,3097 g) dans l'éthanol (3 ml) contenue dans un ballon de 100 ml, a été ajoutée une solution de 2,6-diaminopyrdine (0,5 g) dans l'éthanol (2 ml). Deux gouttes d'acide acétique glacial ont été ajoutées à ce mélange maintenu sous agitation au reflux à une température de 80°C pendant 2h. Après 2h supplémentaires, la solution est évaporée sous pression réduite puis une poudre de couleur verte lavée avec l'éther diéthylique est récupérée (0,9621 g soit 60,8%).



C.5

**Figure III.4** : Structure proposée du ligand C.5**III.3.5 : Complexation du ligand (A.7) à partir du bromure de Manganèse**

Dans un tube Schlenk, sont introduits 153 mg du ligand (A.7) soit 0,68 mmol, 187,67 mg de  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  soit 0,68 mmol et 5 ml de THF. Le mélange est porté au reflux à une température de  $90^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Après évaporation, une poudre de masse égale à 305 mg est obtenu avec un rendement de 98,55%.



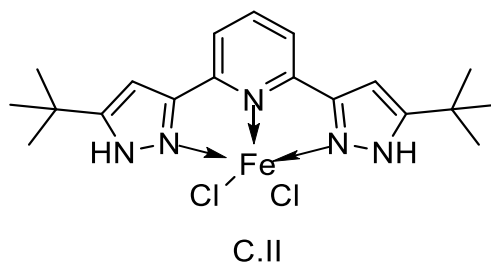
C.I

**Figure III.5** : Structure proposée du complexe C.I

IR (pastille KBr)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 2017 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1892 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**III.3.6 : Complexation du ligand (B.5) à partir du chlorure de Fer (II)**

Dans un Schlenk, sont introduit 300 mg du ligand (B.5) (0,93 mmol), du  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,93 mmol) et 10 ml de méthanol. Le mélange a été maintenu sous agitation sous atmosphère inerte à la température ambiante pendant une nuit. Après évaporation, un solide de couleur aurore est obtenu avec une masse de 392,01 mg soit 94%.

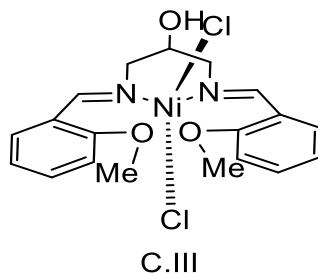


**Figure III.6 :** Structure proposée du complexe **C.II**

IR (pastille KBr)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 1738 (Enamine).

### III.3.7 : Complexation du ligand (C.3) à partir du chlorure de nickel (II)

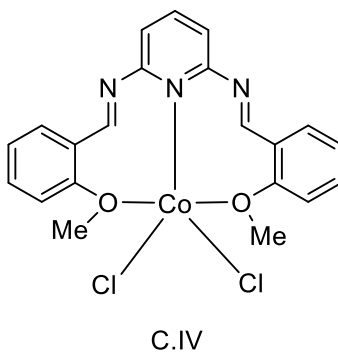
A une solution de 0,4 g (1,225 mmol) du ligand (C.3) dans 5 ml de chloroforme, est ajoutée une masse de 0,1429 g de chlorure de nickel dans 5 ml d'éthanol. Le mélange est porté au reflux à une température de 80°C pendant 24h. Après filtration et lavage à l'éthanol, une poudre de couleur marron est obtenue avec une masse de 0,4394 g (79%).



**Figure III.7 :** Structure proposée du complexe **C.III**

### III.3.8 : Complexation du ligand (C.5) à partir du chlorure de cobalt (II)

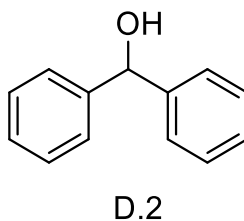
Dans un ballon de 100 ml, sont introduites une solution du ligand (C.5) (0,4 g soit 1,158 mmol dans 5 ml de chloroforme à chaud) et une solution de chlorure de cobalt (0,3306 g soit 1,3896 mmol dans 5 ml d'éthanol). Le mélange est porté au reflux à une température de 80°C pendant 48h. Le produit est obtenu sous forme de poudre vert de masse 0,4682 g (60,9%).



**Figure III.8** : Structure proposée du complexe **C.IV**

### III.3.9 : Réduction de la benzophénone catalysée par un complexe de nickel

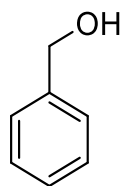
Dans un tube de Schlenk séché sous azote, l'hydroxide de potassium (10 mol%) et le benzophénone (0,5 mmol, 1 eq) ont été ajoutés dans de l'isopropanol (1,5 ml) suivi de l'addition du complexe de nickel (1 mol%) et le tricarbonat de potassium (1,1 mol%). Le mélange a été agité et chauffé à 80-100°C pendant 24h. Après une suivie sur CCM, nous avons constaté qu'il n'y a pas eu la formation du produit alcool attendu.



**Figure III.9** : Structure de l'alcool attendu

### III.3.10 : Réduction du benzaldéhyde catalysée par un complexe de nickel ou de cobalt

Dans un tube de Schlenk séché sous azote, l'hydroxide de potassium (10 mol%) et le benzaldéhyde (0,5 mmol, 1 eq) ont été ajoutés dans de l'isopropanol (1,5 ml) suivi de l'addition du complexe de nickel ou de cobalt (1 mol%) et du carbonate de potassium (2 mol%). Le mélange a été agité et chauffé à 100°C pendant 24h. Après une suivie sur CCM, nous avons constaté que l'aldéhyde de départ a disparu et il y a formation d'un nouveau produit de couleur marron clair qui pourrait correspondre à l'alcool attendu.



E.2

**Figure III.10** : Structure de l'alcool attendu

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Ce présent mémoire est consacré à la complexation de nouveaux ligands azotés chélatants avec des métaux non-nobles pour une éventuelle application en catalyse. Ainsi, un ensemble de ligands de types bases de Schiff ou dérivés de pyrazole ont été synthétisés et caractérisés. Afin de réaliser ce travail, une étude bibliographique a été effectuée : leurs définitions, méthodes de synthèse, applications...

Lors de ce travail, les techniques de synthèse et de séparation par voie chimique ont été utilisées et des analyses des spectres d'infra-rouge IR, de résonance magnétique nucléaire RMN et de masse SM de certaines des ligands et complexes ont été réalisées.

Une des originalités de ce travail a consisté aussi à la synthèse et à la caractérisation de composés dérivés du pyrazole tridentates (**A.7**) et (**B.5**) à partir de dérivés de dicétones et de l'hydrazine.

Dans cette étude, la synthèse de deux complexes de Manganèse (**C.I**) et de Fer (**C.II**) à partir des ligands pyrazoliques a été élaborée.

Par ailleurs, la synthèse de ligands bases de Schiff (**C.3**) et (**C.5**) et de leurs complexes (**C.III**) et (**C.IV**) a été entreprise. Cependant les résultats des analyses spectroscopiques de ces molécules ne sont pas encore disponibles. Toutefois des tests de réduction de groupements carbonyle en catalyse ont été réalisés avec ces complexes, et cela, nous a permis de souligner la chimiosélectivité de certains dans la réduction de carbonyles.

**En perspectives**, une étude plus approfondie et plus détaillée pour les composés (**A.7**) et (**B.5**) serait intéressante afin d'améliorer les rendements pour une éventuelle utilisation comme agents biologiques contre certaines maladies. De même, la chimiosélectivité de certains de ces complexes sera approfondie pour mieux cerner la problématique de la catalyse.

Les complexes obtenus pourraient faire l'objet d'essais sur les réactions de réduction de cétones ou d'alkylation.



## Références bibliographiques

- [1] Z.Cao, H. Qiao, F. Zeng. Design, Synthesis, and Application of NNN Pincer Ligands Possessing a Remote Hydroxyl Group for Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics*, 38(4), 797–804, **2019**.
- [2] M. Nath, P. Kumar Saini, A. Kumar; *Journal of Organometallic Chemistry*. 695, 1353–1362, **2010**.
- [3] D. Werner, U. Bayer, D. Schädle, R. Anwänder. Emergence of a New [NNN] Pincer Ligand via Si–H Bond Activation and  $\beta$ -Hydride Abstraction at Tetravalent Cerium. *Chem. Eur. J.* 10.1002/chem.202000625, **2020**.
- [4] I. Serrano, M. I. López, I. Ferrer, A. Poater, T. Parella, X. Fontrodona, M. Solà, A. Llobet, M. Rodríguez, I. Romero. New Ru(II) Complexes Containing Oxazoline Ligands As Epoxidation Catalysts. Influence of the Substituents on the Catalytic Performance. *Inorg. Chem.* 50 (13), 6044–6054, **2011**.
- [5] D. Wang, D. Astruc. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem. Rev.* 115 (13), 6621–6686, **2015**.
- [6] H.M. Rogers, S.M. Arachchige, K.J. Brewer, S. Swavey. Ligands de pontage polyatomiques. *Module de référence en chimie, sciences moléculaires et génie chimique*. **2014**
- [7] N. L. Allinger et al.; *Chimie organique, Edition MC Graw-Hill, Paris*, **1976**.
- [8] S. Dyagi, Y. Degani. The chemistry of the carbone–nitrogen double band, 71, **1970**.
- [9] S. Dyagi, Y. Degani. In the Chemistru of the carbone, 71, **1970**.
- [10] M. Zora, A. Kivrak, C. Yazici, *J. Org. Chem.* 76, 6726–6742, **2011**.
- [11] A. A. Aly, A. B. Brown, T. I. El-Emary, A. M. Mohamed, R. A. H. Mekheimer, *Arkivoc*, (i)150–197, **2009**.
- [12] <https://www.organic-chemistry.org/synthesis/C1C/carbonyls/b-diketones.shtm> (consultée le **09/02/2022**)

- [13] T.Eldebss. Recent Advances on the Synthesis of Pyrazole-Containing Compounds of Potent Biological Activities and Study Their Chemical Applications. *Asian Journal of Biochemical and Pharmaceutical Research*. Issue 3 (Vol. 4) 2231- 2560, **2014**.
- [14] <https://chem.libretexts.org/@go/page/524>
- [15] M. Abdel-Motaal, F.F. El-Senduny, S. Shaaban. One-Pot Synthesis and Anticancer Activity of Novel Pyrazole Hybrids. *ChemistrySelect*, 6(29), 7306–7316, **2021**.
- [16] <https://fr.sawakinome.com/articles/inorganic-chemistry/difference-between-bidentate-and-ambidentate-ligands.html>. (consultée le **10/02/2022**)
- [17] M.Mikuriya, A. Kawamori, *Chem. Lett.* 1095, **1995**.
- [18] Université de Fribourg; Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS), Copyright **2005**.
- [19] C. Y. Wong, R. McDonald; *Inorg. Chem.* 35, 325, **1996**.
- [20] L. Salmon et al.; *Chem. Com.*762, **2003**.
- [21] T. Le Borgne et al. *Chem. Eur. J.* 8, 773, **2002**.
- [22] <http://www.edu.upmc.fr/uel/chimie/solutaque/apprendre/chapitre5/titre1res.htm>
- [23] <http://www.foad.uadb.edu.sn/mod/book/view.php?id=1758&chapterid=1011>
- [24] <http://www.futura-sciences.com/sciences.com/Sciences/Définitions/chimie-Fer-721/>
- [25] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Fer.html>
- [26] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-manganese-774/>
- [27]. <http://www.thecanadiencyclopedia.ca/fr/article/nickel-2>
- [28]. <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-cobalt-14793/>
- [29] V. P. Pfeiffer, E. Buchholz et O. Bauer, *J. Prak. Chem.* 129, 163, **1931**.
- [30] <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/2982>
- [31] T.A. Yousef, O.K. Alduaij, S. F. Ahmed, G.M. Abu El-Reash, O.A. El-Gammal. *J. Mol. Struct.*, 1119, 351-364, **2016**.

- [32] Ch.R. Bhattacharjee, P. Goswami, M. Sengupta. *J. Coord. Chem.* 63, 3969–3980, **2010**.
- [33] <https://revues.imist.ma/index.php/JMCH/article/view/13179>
- [34] K. Das, T. N. Mandal, S. Roy, S. Gupta, A. K. Barik, P. Mitra, A. L. Rheingold, S. K. Kar. *Polyhedron* 29, 2892–2899, **2010**.
- [35] M.T. Jackson, M. Spiegel, P.J. Farmer, N.C. Duncan, B. Rich, M.E. Jones, K.A. Brien, K.K. Klausmeyer, C.M. Garner. *Inorganica Chimica Acta* 1-12, **2017**.
- [36] Z. S. Ferrera, C. P. Sanz, C. M. Santana, J. J. S. Rodriguez ; *Trends Anal. Chem.* 23(7), 479, **2004**.
- [37] J. Szymanowski, W. Apostoluk, *J. Colloid and Interface Sci.* 228, 178, **2000**.
- [38] W. B. Qi; Kao Teng Hsueh Hsiao Hua Hsueh Pao, 2, 385, **1981**.
- [39] E. Pramauro, C. Minero, E. Pelizzetti; Ordered Media in chemical Separation. W. L. Hinze, D. W. Armstrong; *Eds. ACS Symp. Ser. 342, American Chemical Society. Washington D.C. 152, 1987.*
- [40] J. L. Manzoori, G. Karim-Nezhad, Iran. *J. Chem. Eng.* 24, 47, **2007**.
- [41] J. Losada, I. del Peso, L. Beyer. *Inorganica Chimica Acta*, 321, 107, **2001**.
- [42] D. Bhattacharyya, B. K. Sarmah, S. Nandi, H. K. Srivastava\*, A. Das\*. *Org. Lett.* 23, 3, 869–875, **2021**.
- [43] K. Umehara, S. Kuwata, T. Ikariya. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 6754–6757, **2013**
- [44] L. John, Jr. Kane, H. Bradford, B. L. B. B. Hirth, S. N. G. Gourlie, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. Volume 13, Issue 24, pages 4463-4466, 15 décembre **2003**
- [45] M. HINIS, K. SINGH, D. ERDÖNMEZ, A. MENTEŞ. *Turc J Chem.* 45(3): 634–646, **2021**.
- [46] K. Randerath, G. Villars. *Chromatographie sur couche mince*. **1971**.
- [47] J. M. Bobbit, A. E. Schwarting, R. G. Gritter. *Introduction à la chromatographie*. **1972**.
- [48] M. Chavanne, A. Jullien, G. J. Odermato. *Chimie organique expérimentale*. **1991**.
- [49] S. Westholler. *Chimie analytique, D. Boeck University*, **1999**.

- [50] *Encyclopaedia Universalis, Chimie analytique. 2004.*
- [51] D. R. Browning; *Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris, 2000.*
- [52] S. Westholler; *Chimie analytique, D. Boeck University, 1999.*
- [53] J. McMurry; *Chimie organique, les grands principes, Paris, 2000.*
- [54] G. Burgot, J. L. Burgot; *Méthode instrumentale d'analyses chimiques et applications. 2002.*

**Résumé :**

L'intérêt de découvrir de nouveaux catalyseurs avec les métaux non-nobles, moins chers comme le fer, le manganèse, le nickel et le cobalt devient un besoin urgent vu la variété de leurs applications.

De ce fait, les ligands azotés tels que les bases de Schiff et les dérivés du pyrazole ainsi que leurs complexes métalliques se trouvent être des candidats intéressants à cause de leur synthèse facile et de leur diversité de coordination.

La synthèse de nouveaux ligands azotés par condensation de l'hydrazine ou d'une amine avec des composés carbonylés comme les cétones ou les aldéhydes semble très intéressante. Par la suite, la complexation de ces ligands avec des métaux non-nobles tels que le Fer, le Manganèse, le Cobalt et le Nickel a été réalisée. Les structures des composés synthétisés A.7, B.5, C.I et C.II ont été caractérisés grâce aux données spectrales telles que les spectroscopies de Masse, Infrarouge et Résonance Magnétique Nucléaire.

Certains de ces produits synthétisés sont susceptibles de présenter des propriétés similaires en catalyse notamment dans la réduction de carbonyles ou en biologie à celles décrites dans la littérature.

**Mots clés :** ligands azotés, Bases de Schiff, Dérivés du pyrazole, Complexes, Fer, Manganèse, Nickel, Cobalt, Catalyse.

**Abstract:**

The interest of discovering new catalysts with non-noble, less expensive metals such as iron, manganese, nickel and cobalt becomes an urgent need given the variety of their applications.

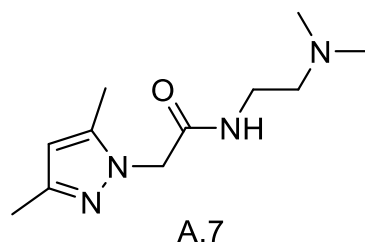
As a result, nitrogenous ligands such as Schiff bases and pyrazole derivatives as well as their metal complexes are found to be interesting candidates because their easily synthesis and diversity coordination.

The synthesis of new nitrogenous ligands by condensation of hydrazine or an amine with carbonyl compounds such as ketones or aldehyde are interested. Subsequently, the complexation of these ligands with non-noble metals such as iron, manganese, nickel and cobalt are realized. The structures of the synthesized compounds were characterized using Mass Spectroscopy, Infrared and Nuclear Magnetic Resonance spectral data.

The synthesized products are likely to exhibit properties similar in catalysis, in particular in the reduction of carbonyls, or in biology to those described in the literature.

Keywords: Nitrogenous ligands, Schiff bases, Pyrazole derivatives, Complexes, Iron, Manganese, Nickel, Cobalt, Catalysis.

## ANNEXES



## Annexe 1 : Spectre de masse TOF-MS-ES du composé (A.7)

## Elemental Composition Report

Page 1

## Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

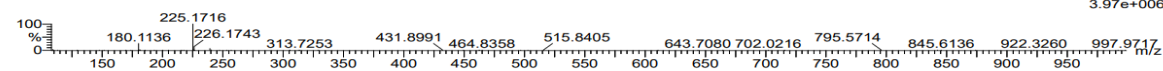
Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

43 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

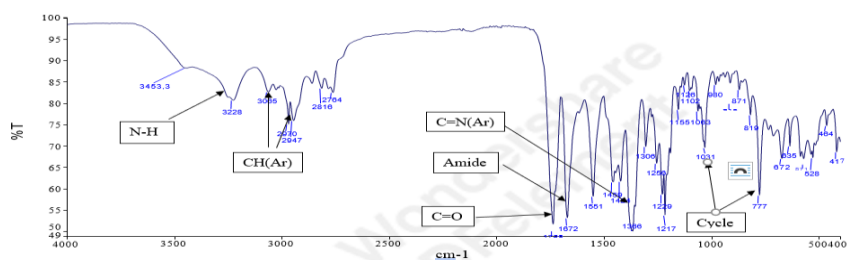
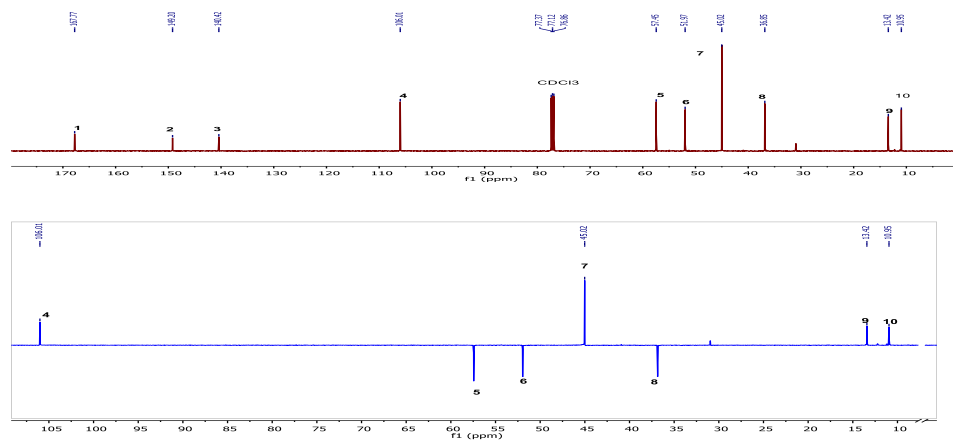
C: 0-15 H: 0-100 N: 0-4 O: 0-2

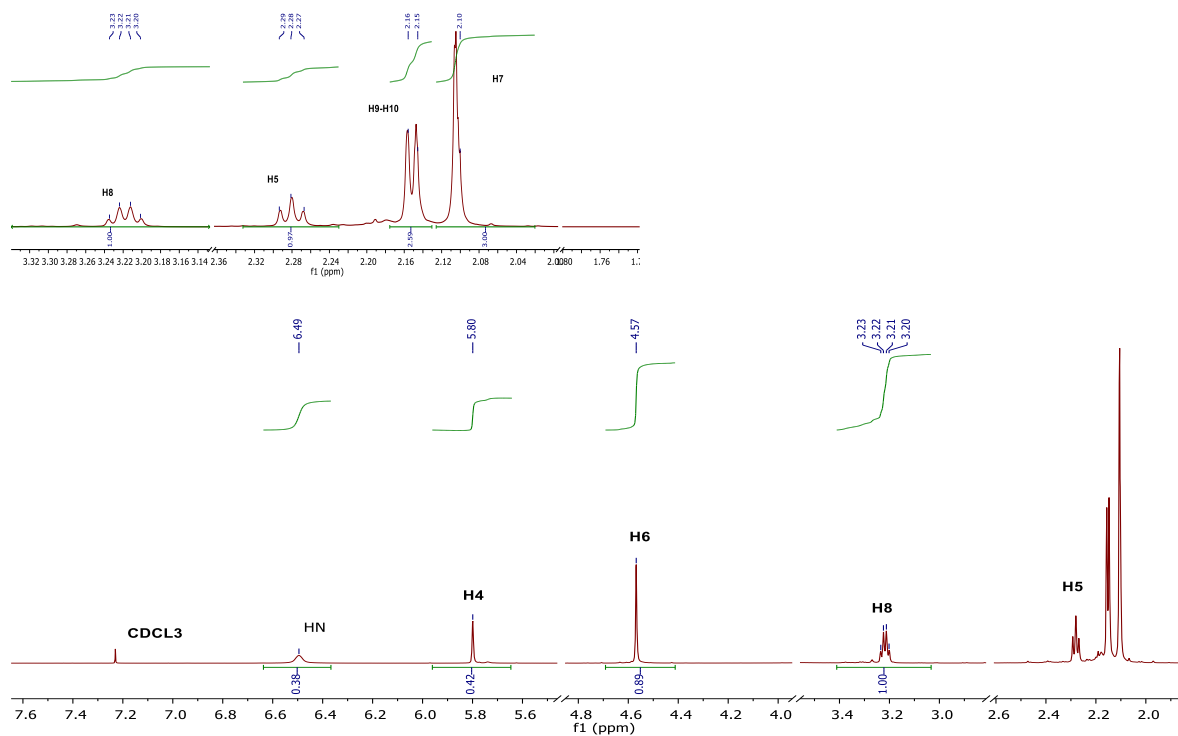
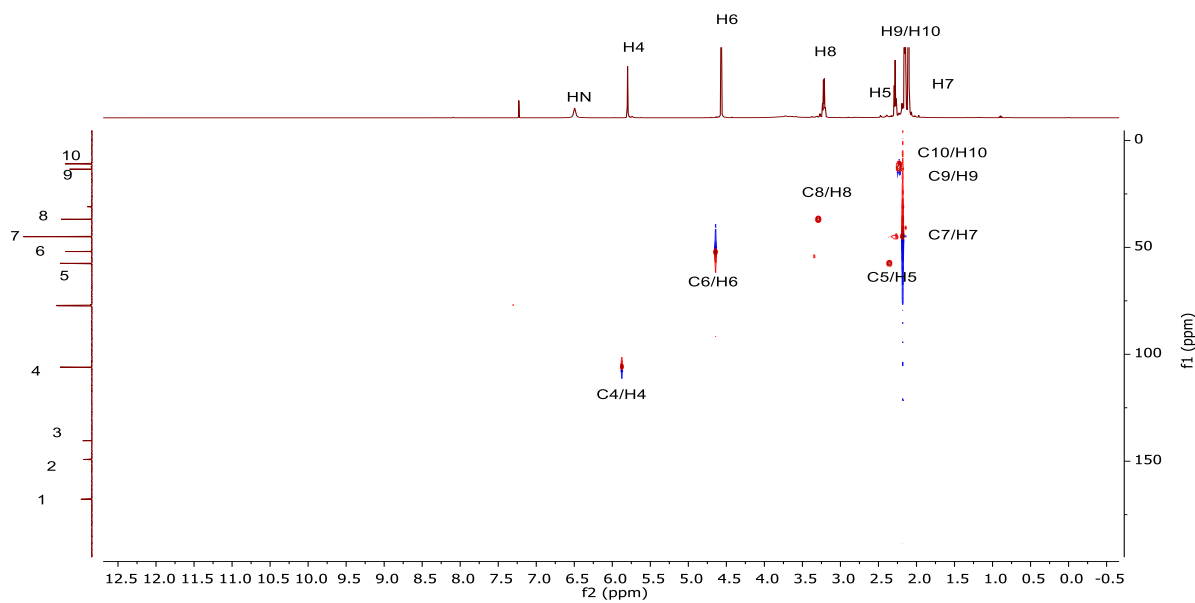
JLR\_ADA\_41 37 (0.363) Cm (37:39-(7:20+253:286))

1: TOF MS ES+  
3.97e+006Minimum:  
Maximum:-1.5  
5.0 5.0 50.0

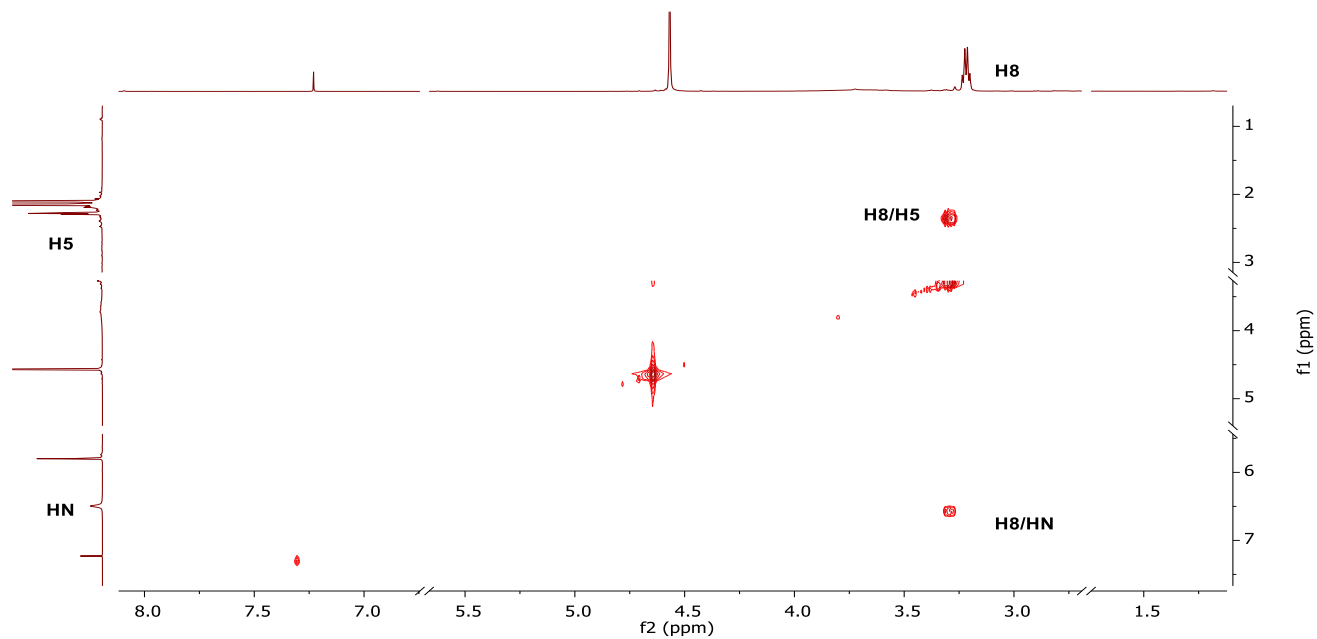
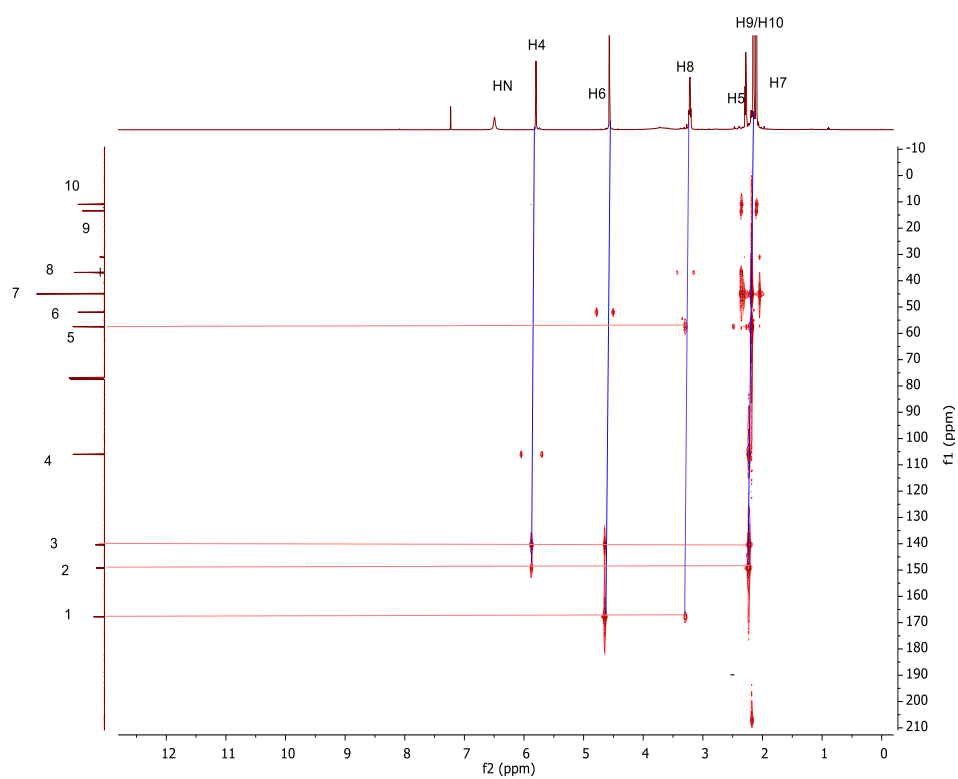
| Mass     | Calc. Mass | mDa | PPM | DBE | i-FIT | Norm | Conf (%) | Formula      |
|----------|------------|-----|-----|-----|-------|------|----------|--------------|
| 225.1716 | 225.1715   | 0.1 | 0.4 | 3.5 | 268.2 | n/a  | n/a      | C11 H21 N4 O |

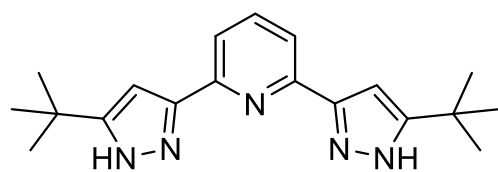
## Annexe 2 : Spectre infrarouge du composé (A.7)

Annexe 4 : Superposition de RMN-<sup>13</sup>C et DEPT-135 (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) de (A.7)

Annexe 3 : Spectre RMN-<sup>1</sup>H du ligand (A.7) dans le CDCl<sub>3</sub> (400MHz)Annexe 5 : Carte RMN 2D <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HSQC du ligand (A.7) dans le CDCl<sub>3</sub>

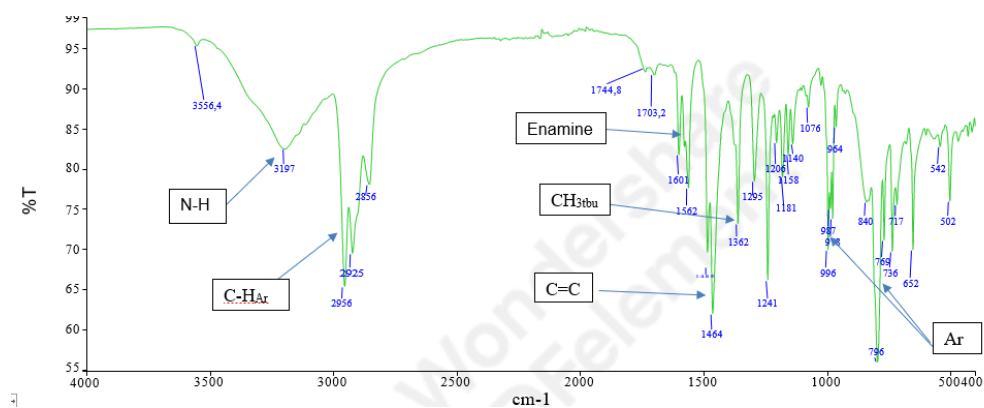
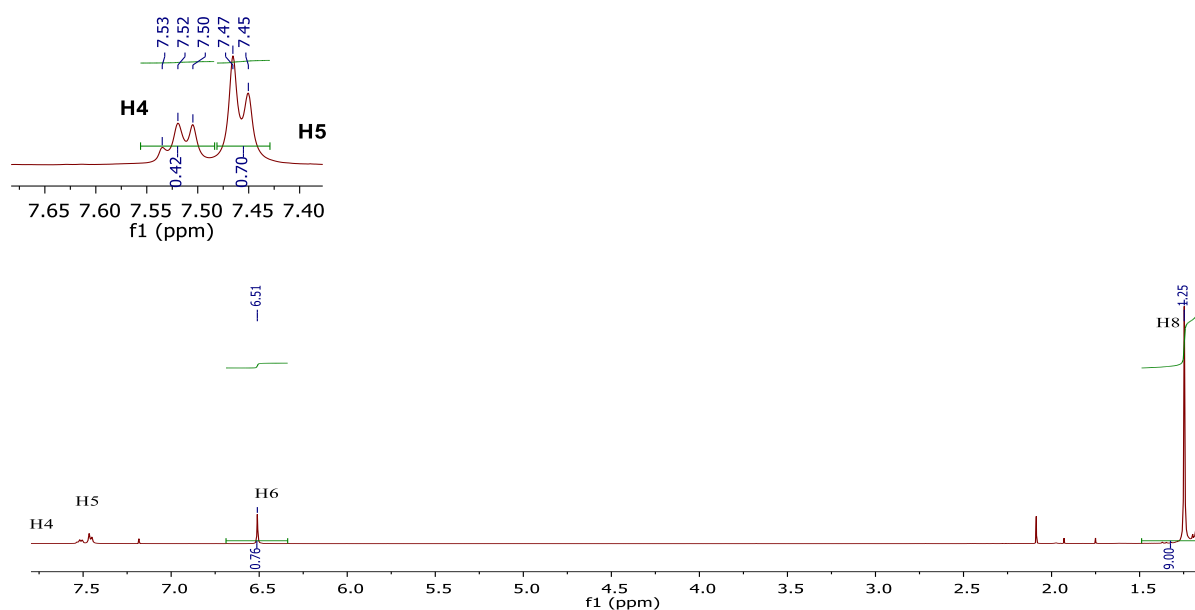


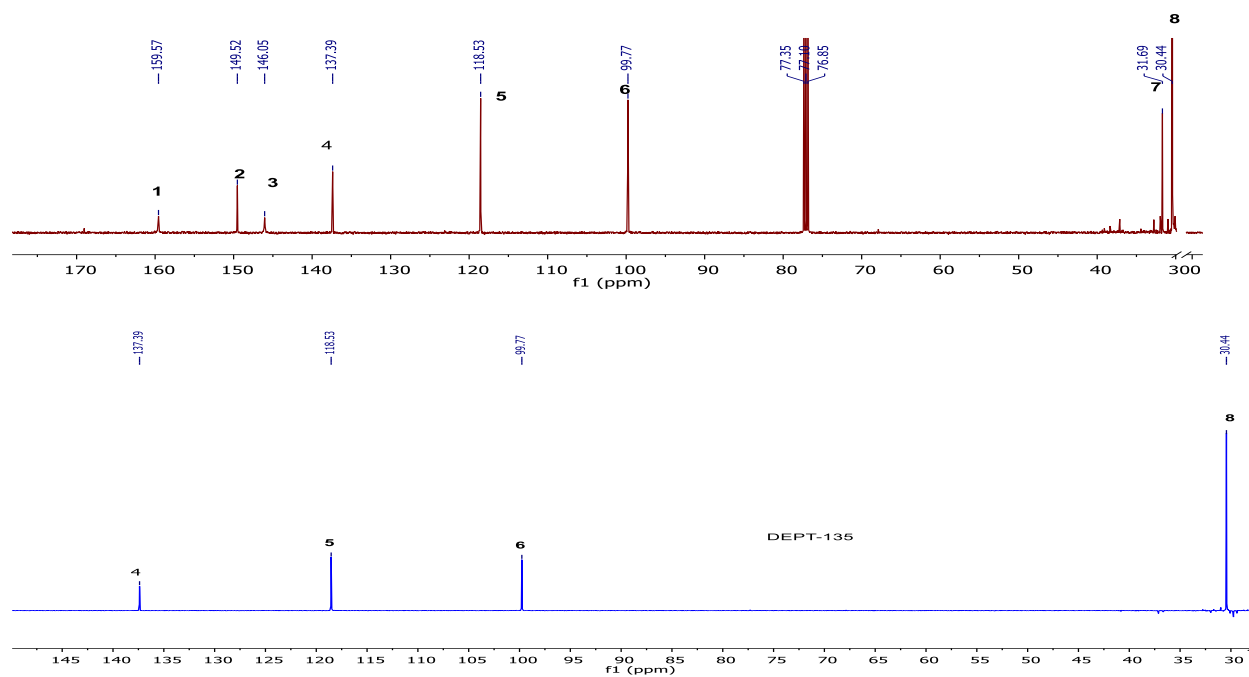
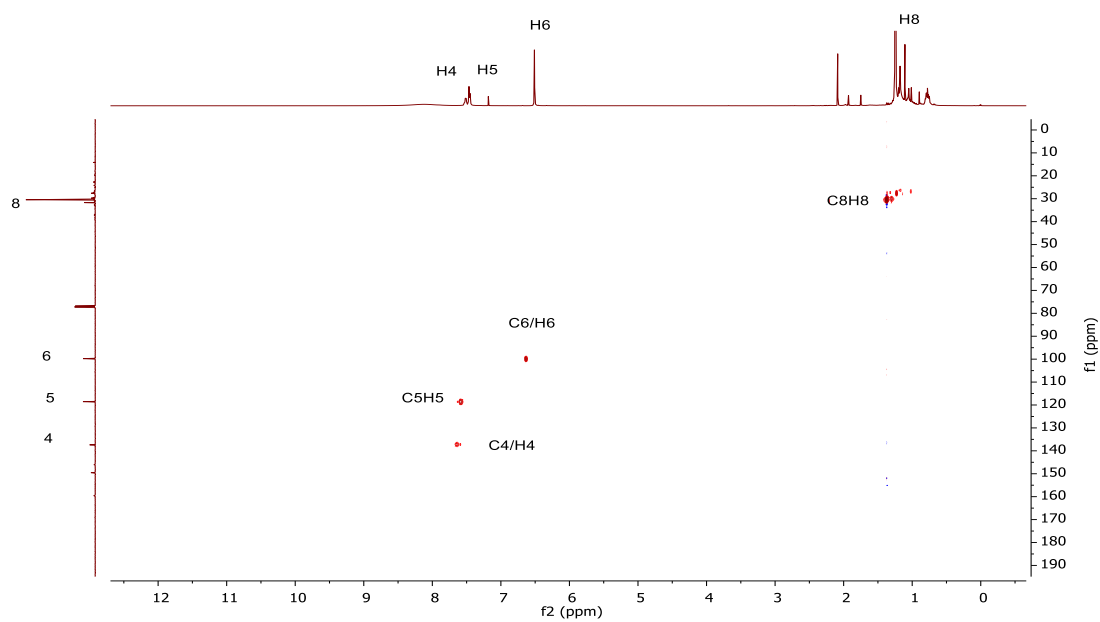
Annexe 6 : Carte RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY du ligand (A.7) dans  $\text{CDCl}_3$  (400MHz)Annexe 7 : Carte RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC du ligand (A.7) ( $\text{CDCl}_3$ )

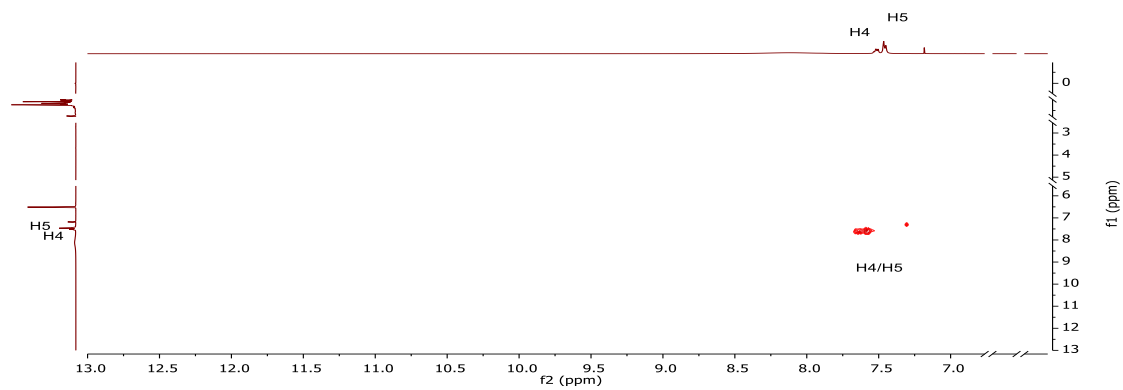
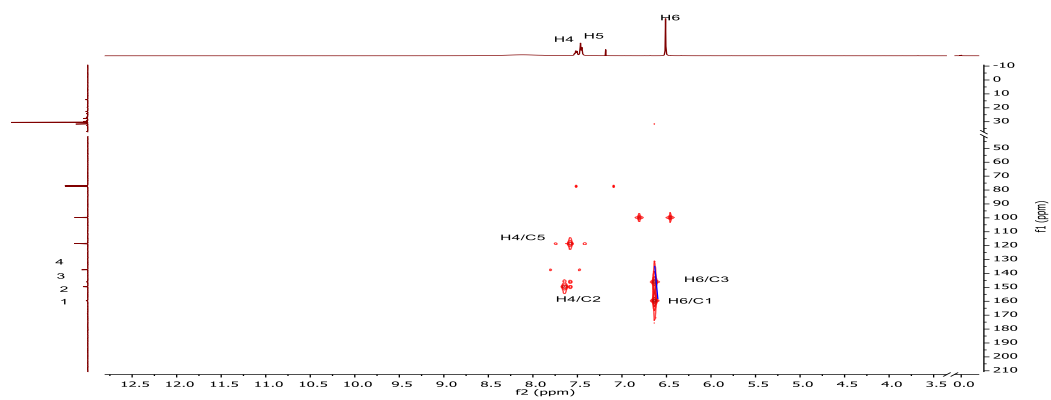


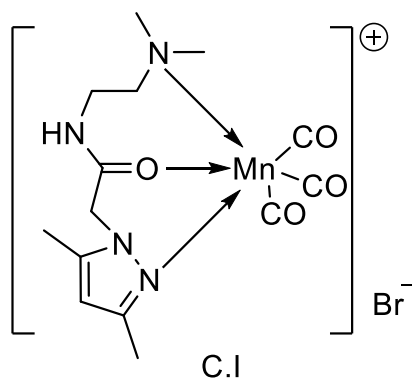
B.5

## Annexe 8 : Spectre infrarouge (IR) du composé (B.5)

Annexe 9 : Spectre RMN-<sup>1</sup>H du ligand (B.5) dans le CDCl<sub>3</sub> (400MHz)

Annexe 10 : Spectres de RMN- $^{13}\text{C}$  et DEPT-135 (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de (B.5)Annexe 11 : Spectre RMN-2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC du ligand (B.5) dans le  $\text{CDCl}_3$ 

Annexe 12 : Carte RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY du ligand (**B.5**) dans le  $\text{CDCl}_3$  (400MHz)Annexe 13 : Carte RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC du ligand (**B.5**) ( $\text{CDCl}_3$ )



### Annexe 14 : Spectre de masse TOF-MS-ES du complexe de manganèse (C.I)

#### Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 5

Monoisotopic Mass, Odd Electron Ions

394 formula(e) evaluated with 1 result(s) within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)

Elements Used:

C: 0-39 H: 0-100 N: 0-4 O: 0-4 Mn: 0-1 79Br: 0-1

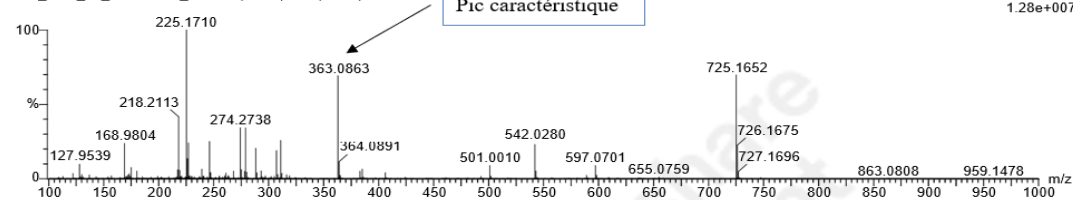
24-Jan-2022 11:41:12

JLR\_ADA\_62\_INFUSION\_1kV 63 (1.241) Cm (57:72)

XEVO-G2XSQTOF#NotSet

1: TOF MS ES+

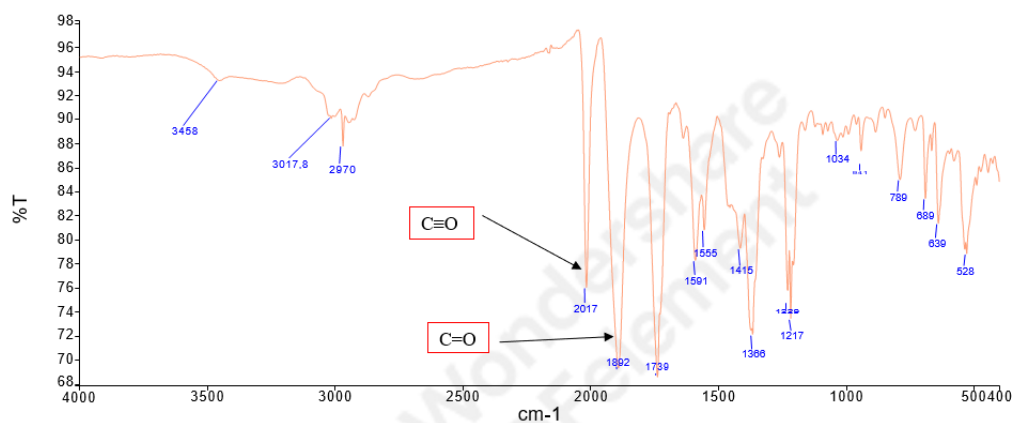
1.28e+007

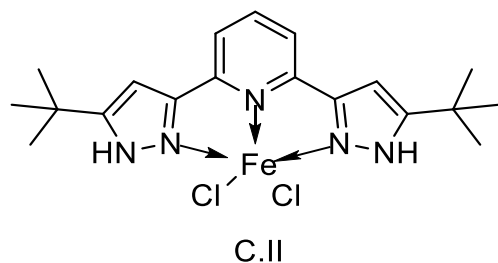


Minimum: 5.0 5.0 -1.5  
Maximum: 5.0 5.0 50.0

| Mass     | Calc. Mass | mDa  | PPM  | DBE | i-FIT  | Norm | Conf (%) | Formula          |
|----------|------------|------|------|-----|--------|------|----------|------------------|
| 363.0863 | 363.0865   | -0.2 | -0.6 | 7.0 | 3107.3 | n/a  | n/a      | C14 H20 N4 O4 Mn |

### Annexe 15 : Spectre infrarouge du complexe de manganèse (C.I)





### Annexe 16 : Spectre de masse TOF-MS-ES du complexe de fer (C.II)

#### Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Odd Electron Ions

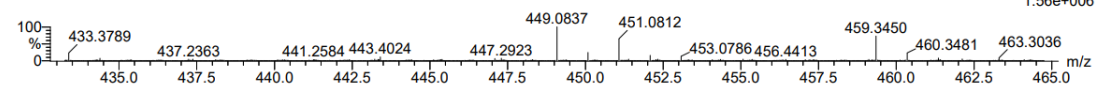
40 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

C: 0-20 H: 0-100 N: 0-5 35Cl: 0-2 56Fe: 0-1

JLR\_ADA\_19\_INFUSION\_3kV 98 (1.932) Cm (81:98)

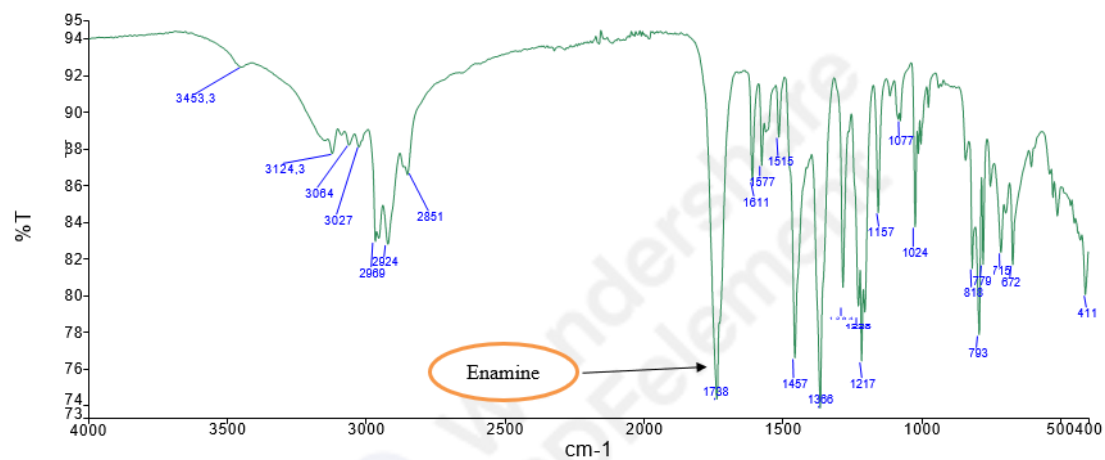
1: TOF MS ES+  
1.56e+006



Minimum: -1.5  
Maximum: 5.0 5.0 50.0

| Mass     | Calc. Mass | mDa | PPM | DBE | i-FIT  | Norm | Conf (%) | Formula               |
|----------|------------|-----|-----|-----|--------|------|----------|-----------------------|
| 449.0837 | 449.0836   | 0.1 | 0.2 | 9.0 | 2108.6 | n/a  | n/a      | C19 H25 N5 35Cl2 56Fe |

### Annexe 17 : Spectre infrarouge du complexe de fer (C.II)



**Tableau I.1** : Propriétés physico-chimiques du fer

| <b>PROPRIETES</b>              | <b>Fe</b>  |
|--------------------------------|--|
| Numéro atomique                | <b>26</b>  |
| Groupe                         | <b>8</b>   |
| Période                        | <b>4</b>   |
| Configuration électronique     | <b>[Ar] 3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup></b>                   |
| Masse atomique                 | <b>55,845 g/mol</b>  |
| Couche électronique externe    | <b>4s<sup>2</sup>3d<sup>6</sup></b>                        |
| Masse volumique à 1556°C       | <b>7,03 g/cm<sup>3</sup></b>                               |
| Electronégativité (Pauling)    | <b>1,83</b>  |
| Conductivité électronique      | <b>9,93x10<sup>6</sup> s/m</b>                             |
| Conductivité thermique         | <b>80,2 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup></b>                |
| Energie de première ionisation | <b>762,45 KJ/mol</b>                                       |
| Energie de vaporisation        | <b>349,6 KJ/ mol</b>                                       |
| Température de fusion          | <b>1535 °C</b>   |
| Température d'ébullition       | <b>2750 °C</b>   |
| Pression de vapeur             | <b>7,05 Pa</b>   |
| Chaleur massique               | <b>440 J.kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup></b>                 |
| Volume molaire                 | <b>7, 09x10<sup>-6</sup>m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup></b> |
| Rayon métallique Fe            | <b>0,126 nm</b>  |
| Rayon ionique Fe <sup>2+</sup> | <b>0,076 nm</b>  |
| Rayon ionique Fe <sup>3+</sup> | <b>0,064 nm</b>  |
| Prix                           | <b>50-100 euro/kg</b>                                      |

**Tableau I.2** : Propriétés physico-chimiques du manganèse

| <b>PROPRIETES</b>              | <b>Mn</b>                                     |
|--------------------------------|---|
| Numéro atomique                | <b>25</b>                                     |
| Groupe                         | <b>7</b>                                      |
| Période                        | <b>4</b>                                      |
| Configuration électronique     | <b>[Ar] 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup></b>      |
| Masse atomique                 | <b>54,94 g/mol</b>                            |
| Couche électronique externe    | <b>4s<sup>2</sup>3d<sup>5</sup></b>           |
| Masse volumique                | <b>7,21 à 7,44 g·cm<sup>-3</sup></b>          |
| Electronégativité (Pauling)    | <b>1,55</b>                                   |
| Conductivité électronique      | <b>0,695×10<sup>6</sup> S·m<sup>-1</sup></b>  |
| Conductivité thermique         | <b>7,82 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup></b>   |
| Energie de première ionisation | <b>7,43402 eV</b>                             |
| Energie de vaporisation        | <b>226 kJ·mol<sup>-1</sup></b>                |
| Température de fusion          | <b>1 246 °C</b>                               |
| Température d'ébullition       | <b>2 061 °C</b>                               |
| Pression de vapeur             | <b>121 Pa à 1 243,85 °C</b>                   |
| Chaleur massique               | <b>480 J·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup></b>   |
| Volume molaire                 | <b>7,35×10 m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup></b> |
| Rayon métallique               | <b>0,130 nm</b>                               |
| Prix                           | <b>1600-2400 euro/mt</b>                      |



**Tableau I.3** : Propriétés physico-chimiques du nickel

| <b>PROPRIETES</b>              | <b>Ni</b>  |
|--------------------------------|--|
| Numéro atomique                | <b>28</b>  |
| Groupe                         | <b>10</b>  |
| Période                        | <b>4</b>   |
| Configuration électronique     | <b>[Ar] 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup></b>                   |
| Masse atomique                 | <b>58,69 g/mol</b>   |
| Couche électronique externe    | <b>4s<sup>2</sup>3d<sup>8</sup></b>                        |
| Masse volumique                | <b>8,902 g·cm<sup>-3</sup></b>                             |
| Electronégativité (Pauling)    | <b>1,8</b>   |
| Conductivité électronique      | <b>14,3×10<sup>6</sup> S·m<sup>-1</sup></b>                |
| Conductivité thermique         | <b>90,7 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup></b>                |
| Energie de première ionisation | <b>7,6398 eV</b>   |
| Energie de vaporisation        | <b>370,4 kJ·mol<sup>-1</sup></b>                           |
| Température de fusion          | <b>1 455 °C</b>  |
| Température d'ébullition       | <b>2 913 °C</b>  |
| Pression de vapeur             | <b>0,545 Pa à 1 456,85 °C</b>                              |
| Chaleur massique               | <b>440 J·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> à 20 °C</b>        |
| Volume molaire                 | <b>6,59×10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup></b> |
| Rayon métallique               | <b>0,124nm</b>   |
| Prix                           | <b>43,94 euro/ kg</b>                                      |

**Tableau I.4:** Propriétés physico-chimiques du cobalt

| <b>PROPRIETES</b>              | <b>Co</b>  |
|--------------------------------|--|
| Numéro atomique                | <b>27</b>  |
| Groupe                         | <b>9</b>   |
| Période                        | <b>4</b>   |
| Configuration électronique     | <b>[Ar] 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup></b>                   |
| Masse atomique                 | <b>58,93g/mol</b>  |
| Couche électronique externe    | <b>4s<sup>2</sup>3d<sup>7</sup></b>                        |
| Masse volumique                | <b>8,9 g·cm<sup>-3</sup></b>                               |
| Electronégativité (Pauling)    | <b>1,88</b>  |
| Conductivité électronique      | <b>17,2×10<sup>6</sup> S·m<sup>-1</sup></b>                |
| Conductivité thermique         | <b>17,2×10<sup>6</sup> S·m<sup>-1</sup></b>                |
| Energie de première ionisation | <b>7,88101 eV</b>  |
| Energie de vaporisation        | <b>2 927 °C</b>  |
| Température de fusion          | <b>1 495 °C</b>  |
| Température d'ébullition       | <b>2 927 °C</b>  |
| Pression de vapeur             | <b>175 Pa à 1 494,85 °C</b>                                |
| Chaleur massique               | <b>175 Pa à 1 494,85 °C</b>                                |
| Volume molaire                 | <b>6,67×10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup></b> |
| Rayon métallique               | <b>0,135nm</b>   |
| Prix                           | <b>26,94 euro/kg</b>                                       |

