

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 AZOTES, IMINES POUR LA PRÉPARATION DE COMPLEXES DE FER.

Présenté par : **Monique Edwige MENDY**

Soutenu publiquement le 27 Juin 2019 devant le jury composé de :

PRESIDENT

Dr Abdoulaye GASSAMA Maître de conférences CAMES UASZ

RAPPORTEUR

Dr Papa Aly GAYE Maître Assistant CAMES UASZ

EXAMINATEURS

Dr Mamadou LÔ Maître Assistant CAMES UASZ

Dr Anastasie MANGA Maître Assistant CAMES UASZ

DIRECTEUR DE MEMOIRE

Dr Mbaye Diagne MBAYE Maître de conférences CAMES UASZ

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu tout puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de réaliser 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 M. Mbaye Diagne MBAYE, professeur à l'université de Ziguinchor à qui, j'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, en vue de concrétiser ce travail.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude au Professeur Abdoulaye GASSAMA, enseignant chercheur à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de mon mémoire de master.

J'exprime ma reconnaissance à Dr Papa Aly GAYE, enseignant chercheur à l'Université Assane Seck de Ziguinchor pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être le rapporteur.

J'adresse mes vifs remerciements au Dr Mamadou LÔ et au Dr Anastasie MANGA, enseignants chercheurs à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Je remercie aussi Mme Fatoumata Mbarké SOUMARE CAMARA, technicienne supérieure au laboratoire de chimie de l'université Assane Seck de Ziguinchor, pour sa disponibilité.

Je tiens à remercier mes camarades et l'ensemble des doctorants chimistes, particulièrement à M. Moussa TOURE, M. Daouda NDIAYE et M. Landing BADJI.

Mes derniers remerciements qui sont les plus importants vont aux personnes les plus chères à mon cœur : mes parents, mes frères, mes sœurs et mon époux. Je leur suis extrêmement reconnaissante pour leurs encouragements, leur soutien inconditionnel, leurs conseils plus qu'avisés et tout ce qu'ils m'apportent dans la vie de tous les jours.

Table des matières

Remerciements	I
Table des matières	II
Liste des figures	IV
Liste des schémas.....	IV
Liste des tableaux	V
Liste des abréviations.....	VI
INTRODUCTION GENERALE	1

Chapitre I: Etudes bibliographiques

I.1. Les composés azotés.....	4
I.2. Les bases de Schiff	5
I.2.1. Historique	5
I.2.2. Définition.....	5
I.2.3. Classification des ligands base de Schiff	5
I.2.3.1. Base de Schiff monodentate	5
I.2.3.2. Base de Schiff bidentate.....	6
I.2.3.3. Base de Schiff tridentate	6
I.2.3.4. Base de Schiff tétradentate	6
I.2.3.5. Base de Schiff pentadentate.....	6
I.2.3.6. Base de Schiff hexadentate	7
I.3. Mécanisme réactionnel	7
I.4. Les complexes à ligands bases de Schiff.....	7
I.4.1. Définition d'un complexe métallique	7
I.4.2. Structures géométriques des complexes	8
I.4.3 : Complexes bases de Schiff – métal de transition.....	8
I.5. Généralités sur le fer	9
I.5.1. Complexes de fer symétriques	9
I.5.2. Complexes de fer non-symétriques	10
I.6. Domaines d'application de bases de Schiff.....	10

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des ligands azotés

II.1. Introduction	14
II.2. La chromatographie.....	14

II.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM).....	14
II.2.2. Chromatographie sur colonne.....	14
II.3. La spectroscopie	15
II.3.1. Spectroscopie infrarouge	15
II.3.2. Spectroscopie Ultraviolette (UV-visible)	15
II.3.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	15
II.4. Synthèse et caractérisation des composés	16
II.4.1. Synthèse du ligand (MEM.1)	16
II.4.1.1. Analyse par spectroscopie RMN- ¹ H, RMN- ¹³ C et J-mod.....	16
II.4.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR).....	20
II.4.2. Synthèse du ligand (MEM.2)	21
II.4.2.1. Analyse par spectroscopie RMN- ¹ H, RMN- ¹³ C et J-mod.....	22
II.4.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR).....	24
II.4.3. Synthèse du ligand (MEM.3)	25
II.4.3.1. Analyse par spectroscopie RMN- ¹ H, RMN- ¹³ C et J-mod.....	25
II.4.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR).....	28
II.4.4. Synthèse du ligand (MEM.4)	28
II.4.5. Synthèse du ligand (MEM.5)	29
II.4.6. Synthèse du ligand (MEM.6)	29
II.4.7. Tentative de complexation du ligand (MEM.1) avec le fer.....	30
II.4.8. Tentative de complexation du ligand (MEM.2) avec le fer.....	30
II.4.9. Tentative de complexation du ligand (MEM.4) avec le fer.....	30
II.4.10. Tentative de complexation du ligand (MEM.5) avec le fer.....	31

Chapitre III: Partie expérimentale

III.1. Généralité	33
III.2. Les solvants utilisés.....	33
III.3. Les réactifs utilisés.....	34
III.4. Mode opératoire.....	34
III.4.1. Synthèse du ligand (MEM.1)	34
III.4.2. Synthèse du ligand (MEM.2)	35
III.4.3. Synthèse du ligand (MEM.3)	35
III.4.4. Complexation du ligand (MEM.1).....	36
III.4.5. Complexation du ligand (MEM.2).....	36
III.4.6. Complexation du ligand (MEM.4).....	36
III.4.7. Complexation du ligand (MEM.5).....	37

CONCLUSION.....	38
Références bibliographiques	39
Résumé	42

Liste des figures

Figure 1 : Structures de molécules neurotransmetteurs.....	4
Figure 2 : Structures de molécules bio régulatrices.....	4
Figure 3 : Structures d'aldimine primaire et secondaire.....	4
Figure 4 : Structures de Cétimine primaire et secondaire.	5
Figure 5 : Exemple d'une base de Schiff monodentate.....	5
Figure 6 : Exemples de bases de Schiff bidentates [15].	6
Figure 7 : Exemple de base de Schiff tridentate [16].	6
Figure 8 : Bases de Schiff tétradentates.	6
Figure 9 : Bases de Schiff pentadentates.	7
Figure 10 : Base de Schiff hexadentate [21, 22].	7
Figure 11: Synthèse des premiers complexes dérivés de bases de Schiff de type salen.....	9
Figure 12 : Structure de complexes de fer symétriques.....	10
Figure 13 : Structures générales de deux complexes de fer non symétriques.	10
Figure 14 : Bases de Schiff asymétriques utilisées dans la préparation de catalyseurs des réactions d'oxydation de la benzoïne [33].	11
Figure 15: N,N'-bis(salicylidène)éthylènediamine.	11
Figure 16 : Bases de Schiff à vertu antimicrobienne et antitumorale, élaborées par G. G.	11
Figure 17 : Bases de Schiff dotées de propriétés anti-cancéreuses [35].	12
Figure 18 : Structure de (J.1).....	16
Figure 19 : Structure du ligand (MEM.1) avec numérotation des carbones.....	17
Figure 20 : Spectre RMN- ¹ H du ligand (MEM1) dans le CDCl ₃ (500 MHz).	18
Figure 21 : Spectre RMN- ¹³ C du ligand (MEM1) dans le CDCl ₃ (500 MHz).	19
Figure 22 : Spectre J-mod du ligand (MEM.1) dans le CDCl ₃ (500 MHz).....	19
Figure 23 : Spectre infrarouge du ligand (MEM.1).....	20
Figure 24 : Structure de (J.2).....	21
Figure 25 : Structure du ligand (MEM.2) avec numérotation des carbones.....	22
Figure 26 : Spectre RMN- ¹ H du ligand (MEM.2) dans le CDCl ₃ (500 MHz).	23
Figure 27 : Spectre RMN- ¹³ C du ligand (MEM.2) dans le CDCl ₃ (500 MHz).	23
Figure 28 : Spectre DEPT-135 du ligand (MEM.2) dans le CDCl ₃ (500 MHz).....	24
Figure 29 : Spectre infrarouge du ligand (MEM.2).....	25
Figure 30 : Structure du ligand (MEM.3) avec numérotation des protons.	25

Figure 31: Spectre RMN- ¹ H du ligand (MEM.3) dans le CDCl ₃ (500 MHz).	26
Figure 32 : Structure du ligand (MEM.3) avec numérotation des carbones.	26
Figure 33 : Spectre RMN- ¹³ C du ligand (MEM.3) dans le CDCl ₃ (500 MHz).	27
Figure 34 : Spectre DEPT-135 du ligand (MEM.3) dans le CDCl ₃ (500 MHz).	28
Figure 35 : Spectre infrarouge du ligand (MEM.3) dans le CDCl ₃ (500 MHz).	28

Liste des schémas

Schéma 1: Réaction entre la salicylaldéhyde et une diamine.	1
Schéma 2 : Réaction de formation d'une base de Schiff [23].	7
Schéma 3 : Synthèse du ligand (MEM.1).	16
Schéma 4 : Synthèse du ligand (MEM.2).	21
Schéma 5 : Synthèse du ligand (MEM.3).	25
Schéma 6 : Synthèse de 1,2-bis((1H-imidazol-4-yl)méthylène)hydrazine.	29
Schéma 7 : Synthèse de (MEM.5).	29
Schéma 8 : Synthèse de (6E, 7E)-N1, N2-bis(2-methoxybenzylidène)benzène-1,2-diamine.	29
Schéma 9 : Essai de complexation du ligand (MEM.1) avec du chlorure de fer(II) (C.1).	30
Schéma 10 : Synthèse du complexe du ligand (MEM.2) à partir du chlorure de fer (II) (C.2).	30
Schéma 11 : Synthèse du complexe du ligand (MEM.4) à partir du chlorure de fer(II) (C.4).	30
Schéma 12 : Synthèse du complexe du ligand (MEM.5) à partir du chlorure de fer (II) (C.5).	31

Liste des tableaux

Tableau 1 : propriétés physico-chimiques du fer.	9
Tableau 2 : Déplacements chimiques des protons du ligand MEM1 (500 MHz, CDCl ₃).	18
Tableau 3 : Bandes de vibration caractéristiques du ligand (MEM.1) (500 MHz, CDCl ₃).	21
Tableau 4 : Déplacements chimiques des protons du ligand (MEM.2) (500 MHz, CDCl ₃).	23
Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques des solvants.	33
Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques des réactifs.	34

Liste des abréviations

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

SM : Spectrométrie de masse

RMN-¹H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

RMN-¹³C : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone

DEPT : Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer

IR : Infra-Rouge

ppm : partie par million

Rf : Rapport frontal

TMS : Tétraméthylsilane (CH₃)₄Si

MHz : Méga Hertz

INTRODUCTION GENERALE

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle qui concerne la complexation des ions métalliques par des ligands dits bases de Schiff. Ces bases de Schiff peuvent se présenter sous différentes formes ayant des sites coordinats de nature variée. Elles se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines. Elles sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies, en biologie [1, 2] et sont très étudiées en chimie de coordination car elles constituent une classe importante d'agents chélatants. Aujourd'hui, elles sont utilisées comme intermédiaires pour la synthèse des acides aminés ou comme ligands pour la préparation des complexes métalliques ayant une série de différentes structures. [3].

Les complexes symétriques sont essentiellement ceux qui sont obtenus par la condensation d'amines symétriques avec deux molécules identiques du composé carbonylé. Les premières séries de complexes de base de Schiff décrites par Pffiefer et coll, présentent une sphère chélatante composée de quatre dents (sites de coordination) notées "NNOO" [4-5]. Les bases de Schiff les plus étudiées sont obtenues par condensation de salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine. Ces ligands symétriques, connus pour être de bons chélateurs de métaux, ont été décrits avec différents substituants en ortho et en para des fonctions phénols ainsi qu'avec des connecteurs variés [6]. Par extension les complexes correspondants sont appelés des complexes symétriques [7, 8].

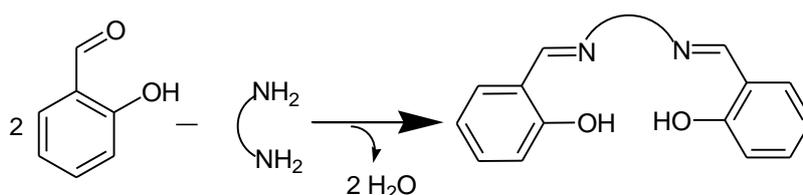


Schéma 1: Réaction entre la salicylaldéhyde et une diamine.

Les complexes bases de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années à cause de leurs multiples applications dans plusieurs domaines : biologie, analyse, catalyse. Les complexes non symétriques comportent soit une seule liaison imine, soit deux liaisons imines différentes ou identiques provenant de deux synthons carbonylés différents. La non symétrie de ces composés peut être approchée de deux manières générant deux catégories de composés [9] :

- ❖ Les composés munis d'un ou de plusieurs carbones asymétriques ;
- ❖ Les composés présentant une dissymétrie structurale.

La chimie de coordination des complexes de fer avec les ligands bases de Schiff a toujours été un sujet intéressant grâce à ses diverses applications en particulier dans le domaine de la catalyse et de la biologie. Ainsi, l'objectif de notre travail est la synthèse des ligands imines bases de Schiff ainsi que leur complexation en utilisant le fer comme métal de transition et la détermination de leurs structures. Outre l'introduction et la conclusion, notre travail comporte trois chapitres :

Le chapitre I portera sur l'étude bibliographique des bases de Schiff, leurs complexes ainsi que leurs applications.

Le chapitre II sera consacré à la synthèse et à la caractérisation des ligands par des méthodes spectrales telles la résonance magnétique nucléaire (RMN- ^1H et ^{13}C) et l'infrarouge (IR).

Enfin, **le chapitre III** portera sur la partie expérimentale.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les composés azotés

Les molécules contenant un atome d'azote forment un groupe de composés d'une très grande importance en pharmacologie [10]. En effet, plusieurs molécules azotées ont des effets biologiques très puissants sur les êtres humains et les animaux. Elles peuvent être utilisées :

- ❖ **En tant que neurotransmetteurs** : cas de la dopamine, sérotonine (messager entre les neurones).

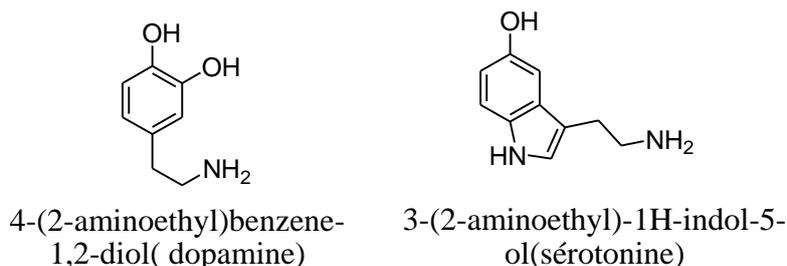


Figure 1 : Structures de molécules neurotransmetteurs.

- ❖ **En tant que bio régulateurs** : cas de l'adrénaline, mélatonine (hormone du sommeil).

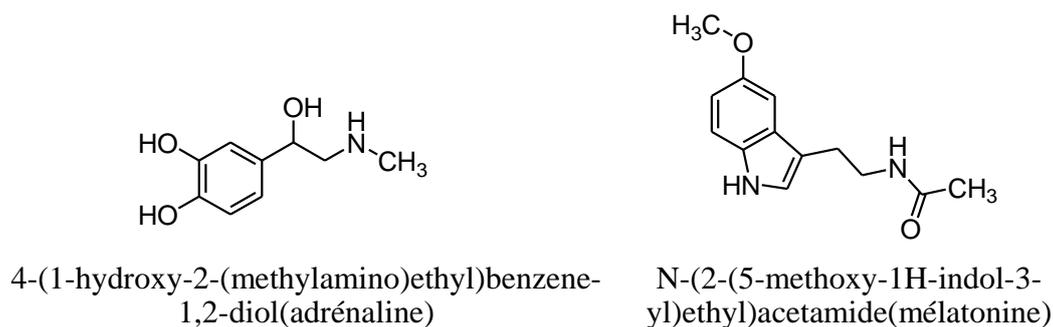


Figure 2 : Structures de molécules bios régulatrices.

Les composés azotés appelés imines peuvent être classées selon deux structures :

- **Aldimine** : c'est une imine dans laquelle le carbone lié à l'azote porte un groupe alkyle et un atome d'hydrogène. Lorsque l'atome d'azote est lié à un atome d'hydrogène, on parle d'aldimine primaire. Lorsque l'atome d'azote est lié à un groupe hydrocarbyle, on parle d'aldimine secondaire [11].



Figure 3 : Structures d'aldimine primaire et secondaire

- **Cétimine** : une imine dans laquelle le carbone lié à l'azote est attaché à deux groupes alkyles est appelée « Cétimine ». De même, en fonction de la nature du substituant de l'azote, on parle de Cétimine primaire (avec $R'' \neq H$) et secondaire (avec $R'' \neq H$) [11].



Figure 4 : Structures de Cétimine primaire et secondaire.

I.2. Les bases de Schiff

I.2.1. Historique

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Hugo Schiff. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom : bases de Schiff [12]. Ces dernières sont des ligands largement exploités en chimie médicinale et chimie de coordination. Ces ligands présentent des intérêts potentiels très variés pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires grâce à la simplicité de leur préparation, la diversité de leurs applications par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition.

I.2.2. Définition

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. C'est un composé comportant une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle. Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $R_1R_2C=NR_3$, où R est une chaîne organique [13].

I.2.3. Classification des ligands base de Schiff

A la base de nombreux sites de coordination, les bases de Schiff peuvent être classées selon plusieurs structures : monodentate, bidentate, tridentate, tétradentate etc.

I.2.3.1. Base de Schiff monodentate

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison [14].

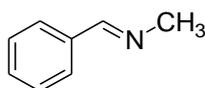


Figure 5 : Exemple d'une base de Schiff monodentate.

I.2.3.2. Base de Schiff bidentate

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types : N, O ou bien N, N tels que les composés suivants :



Figure 6 : Exemples de bases de Schiff bidentates [15].

I.2.3.3. Base de Schiff tridentate

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [16]. Les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [17].

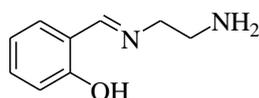
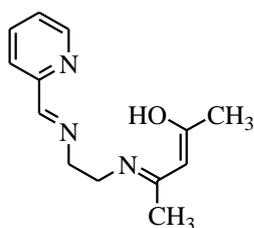


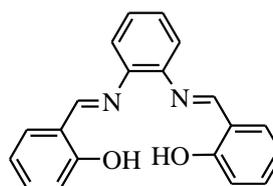
Figure 7 : Exemple de base de Schiff tridentate [16].

I.2.3.4. Base de Schiff tétradentate

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habileté à coordiner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leurs structures relatives.



N_3O (donneurs) [18].



N_2O_2 (donneurs) [18]

Figure 8 : Bases de Schiff tétradentates.

I.2.3.5. Base de Schiff pentadentate

Les bases de Schiff pentadentates de type N_2O_3 et N_3O_2 donneurs sont données sur la figure (9) suivante :

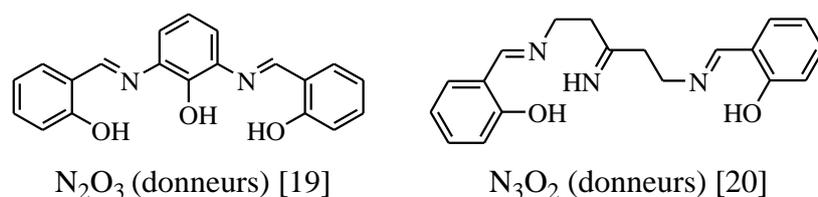


Figure 9 : Bases de Schiff pentadentates.

I.2.3.6. Base de Schiff hexadentate

Un exemple de base de Schiff hexadentate est donné dans la figure (10) suivante :

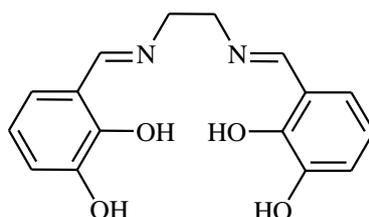


Figure 10 : Base de Schiff hexadentate [21, 22].

I.3. Mécanisme réactionnel

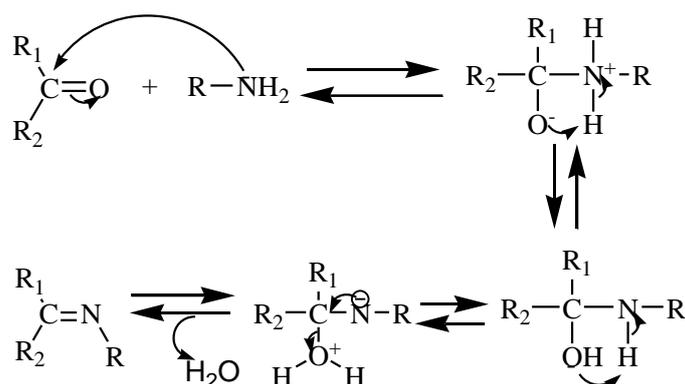


Schéma 2 : Réaction de formation d'une base de Schiff [23].

En effet, une addition nucléophile d'une amine primaire sur la fonction carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone, suivie d'un transfert de proton entre l'azote et l'oxygène conduit à une carbinolamine. La protonation (par transfert de proton) de l'atome d'oxygène de cette carbinolamine suivie par l'élimination d'une molécule d'eau (-H₂O), conduit à l'imine.

I.4. Les complexes à ligands bases de Schiff

I.4.1. Définition d'un complexe métallique

En chimie, un complexe est un édifice poly atomique constitué d'un ion ou d'un atome central (en l'occurrence un métal), entouré d'atomes, d'ions ou de molécules appelés ligands. La

chimie des complexes est la chimie de coordination [24]. L'étude des complexes trouve plusieurs applications en catalyse, en chimie organométallique et en chimie bio inorganique.

I.4.2. Structures géométriques des complexes

Différentes théories réussissent à prévoir la structure moléculaire des composés de coordination et leurs réactivités avec plus ou moins de précision. La meilleure théorie permettant de décrire la structure moléculaire avec des liaisons localisées est la théorie **VSEPR** (**V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion).

La structure d'un complexe de coordination dépend de son nombre de coordination (NC), qui correspond au nombre de liaisons entre les ligands et l'atome central. Les nombres de coordination les plus fréquents sont 4 et 6. La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes [25].

La coordinence d'un complexe est déterminée par ces trois facteurs :

- La taille de l'atome ou de l'ion central,
- Les interactions stériques entre les ligands,
- Les interactions électroniques.

I.4.3 : Complexes bases de Schiff – métal de transition

Comme tous les métaux, les métaux de transition sont de bons conducteurs d'électricité. Ils ont le plus souvent des propriétés catalytiques remarquables, aussi bien sous leur forme atomique que sous leur forme ionique. Ils peuvent former une grande variété d'espèces ioniques dans une gamme d'états d'oxydation étendue, grâce à la faible différence d'énergie entre ces différents états d'oxydation. Ils sont également susceptibles de former de nombreux composés paramagnétiques sous l'effet d'électrons non appariés dans la sous-couche d.

Les complexes de métaux bases de Schiff jouent un rôle majeur dans le développement de la chimie de coordination, mais aussi dans des applications industrielles, biologiques. Ils sont antifongiques, antibactériennes, anticancéreuses, antivirales et herbicides [26].

De ce fait, V. P. Pfeiffer et T. Tsumaki ont été les premiers à élaborer une série de complexes bases de Schiff dérivés de l'aldéhyde salicylique et d'éthylène-diamine, ce qui est connu sous le nom de « salen » (figure 11) [27].

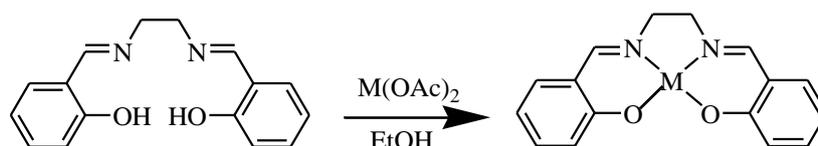


Figure 11: Synthèse des premiers complexes dérivés de bases de Schiff de type salen.

I.5. Généralités sur le fer

Le fer est l'élément chimique de symbole Fe. L'isotope le plus abondant a une masse atomique (A) de 56, son numéro atomique (Z) est égal à 26 et les électrons sont distribués selon : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6, 4s^2$. C'est un métal très ductile qui se trouve toujours dans la nature sous forme de composé chimique ou d'alliage dans les météorites. Il joue un rôle majeur en tant qu'oligoélément. Les degrés d'oxydation du fer varient de +2 à +8, mais les plus courants sont le fer (II) et le fer (III) c'est-à-dire de degré d'oxydation respectif +2 et +3. Le fer (III) qui possède une énergie d'ionisation égale à 30,64 eV est plus stable que le fer (II) d'énergie d'ionisation égale à 16,18 eV [28].

Tableau 1 : propriétés physico-chimiques du fer.

PROPRIETES	Fe
Numéro atomique	26
Groupe	8
Période	4
Configuration électronique	[Ar] $3d^6 4s^2$
Masse atomique	55,845 g/mol
Couche électronique externe	$4s^2 3d^6$
Masse volumique à 1556°C	7,03 g/cm ³
Electronégativité	1,83
Conductivité électronique	$9,93 \times 10^6$ s/m
Conductivité thermique	$80,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Température de fusion	1535 °C
Température d'ébullition	2750 °C
Pression de vapeur	7,05 Pa
Chaleur massique	$440 \text{ J.kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Volume molaire	$7,09 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Rayon métallique Fe	0,126 nm
Rayon ionique Fe ²⁺	0,076 nm
Rayon ionique Fe ³⁺	0,064 nm

I.5.1. Complexes de fer symétriques

Bhattacharjee et *al* ont préparé deux ligands bases de Schiff par la condensation de la 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde avec l'*o*-phénylène-diamine ou l'éthylène-diamine dans le méthanol avec un rapport molaire de 2/1 et des rendements de 78% et 73% respectivement. Ils ont procédé à la métallation des bases de Schiff par les sels de fer avec des rendements molaires de l'ordre

de 67% et 62% [29]. La structure globale des deux complexes est donnée dans la figure suivante :

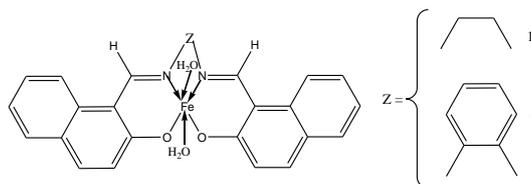


Figure 12 : Structure de complexes de fer symétriques.

I.5.2. Complexes de fer non-symétriques

En 2013, Nagajothi et *al* ont synthétisé deux complexes de fer (III) dérivés de ligands bases de Schiff, obtenus par condensation de l'*o*-phénylènediamine, l'aldéhyde salicylique et 2-hydroxynaphtaldéhyde / acétylacétone dans le méthanol à 70 °C [30]. La structure générale des deux complexes est représentée dans la figure suivante :

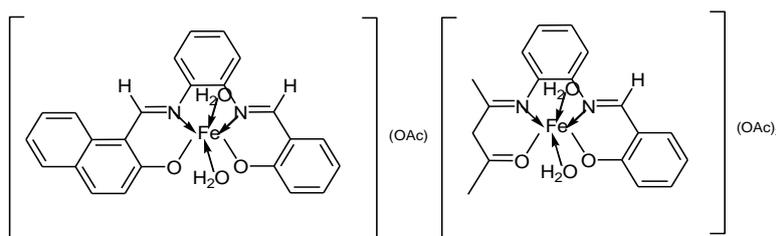


Figure 13 : Structures générales de deux complexes de fer non symétriques.

I.6. Domaines d'application de 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 Heck, la réaction de Diels Alder, l'aldolisation, l'oxydation, la réduction des cétones en alcools ou l'alkylation des substrats allyliques [31, 32].

Ainsi, T. A. Alsalim et *coll* 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 14) [33]. Les résultats obtenus ont révélé une activité catalytique notable et une excellente sélectivité lors de la conversion de la benzoïne en benzyle.

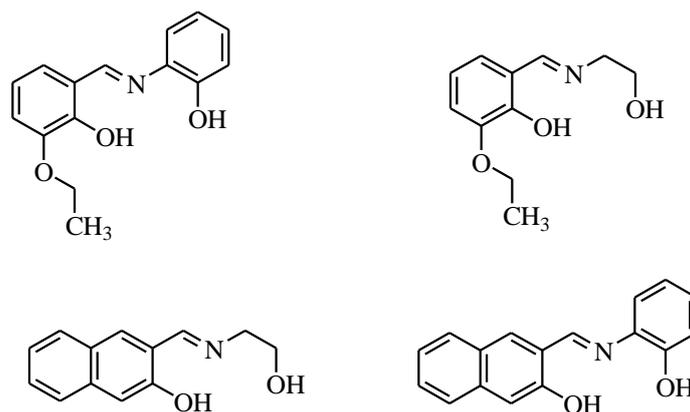


Figure 14 : Bases de Schiff asymétriques utilisées dans la préparation de catalyseurs des réactions d'oxydation de la benzoïne [33].

➤ **En biologie**

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 antibactériens, antiinflammatoires antiviraux et anticancéreux demeurent avérés. Actuellement, il y a un intérêt considérable au développement des nucléases synthétiques à cause de leur importance en biologie moléculaire du développement de nouveaux médicaments. A titre d'exemple les dérivés du salen, N,N'-bis(salicylidène)éthylènediamine (Figure 15) complexés à différents métaux, constituent des nucléases artificielles.

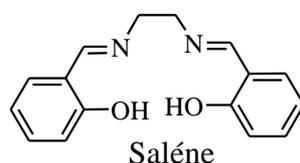


Figure 15 : N,N'-bis(salicylidène)éthylènediamine.

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

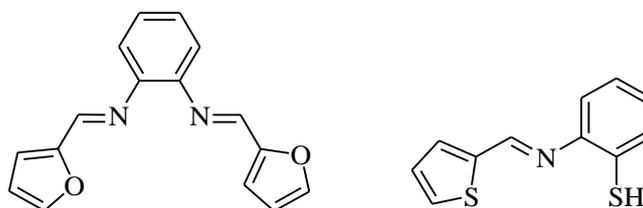


Figure 16 : Bases de Schiff à vertu antimicrobienne et antitumorale, élaborées par G. G.

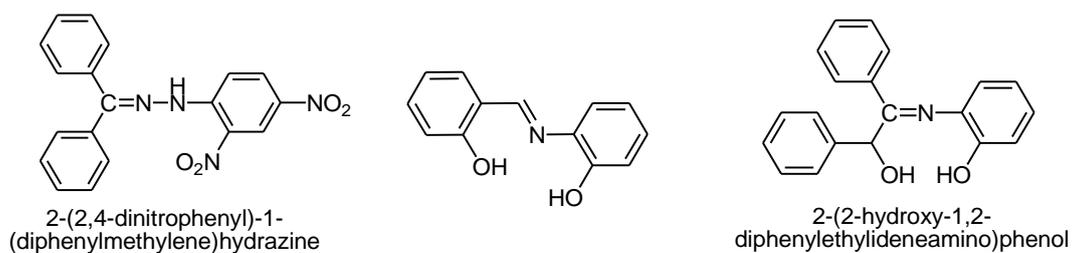


Figure 17 : Bases de Schiff dotées de propriétés anti-cancéreuses [35].

Nous avons pu voir l'intérêt des bases de Schiff en tant que ligands pour les complexes ainsi que l'implication de ces complexes dans plusieurs domaines (médecine, biologie, catalyse...). Leur développement est en plein essor.

CHAPITRE II :

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LIGANDS AZOTES

II.1. Introduction

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 précision d'où la nécessité de faire appel aux méthodes physiques qui sont essentiellement les méthodes spectroscopiques. Elles présentent l'avantage d'être rapides et de ne nécessiter que quelques mg de produit mais elles utilisent un matériel souvent très coûteux [36].

II.2. La chromatographie

Historiquement, l'apparition de ces techniques remonte à 1903, date à laquelle le botaniste russe Mikhail Tswett a réalisé la séparation de pigments végétaux de la chlorophylle [37]. 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).

II.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 (Ismailor et Shraiber) [38]. La CCM 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 [39].

II.2.2. 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 dans 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.

II.3. 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 [40]. 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 [41].

II.3.1. Spectroscopie infrarouge

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 [42]. Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration [43]. 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 [44].

II.3.2. 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 [45].

II.3.3. 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. 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) [46].

II.4. Synthèse et caractérisation des composés

II.4.1. Synthèse de 1,2-bis(2-hydroxybenzylidène)hydrazin (MEM.1)

Une réaction de double condensation de salicyaldéhyde avec l'hydrazine hydratée dans le méthanol en présence d'acide sulfurique (H₂SO₄ : en quantité catalytique) conduit après un reflux de 8 heures au ligand 1,2-bis(2-hydroxybenzylidène)hydrazine. Ce dernier est obtenu sous forme de poudre jaune avec un rendement de 86,55% (Schéma 3).

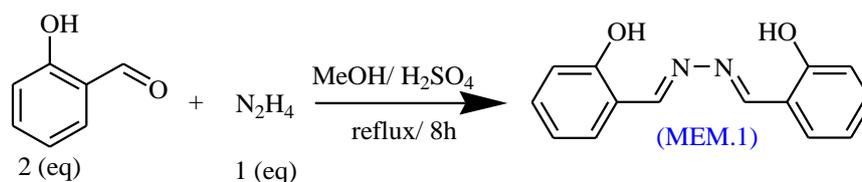


Schéma 3 : Synthèse du ligand (MEM.1)

En théorie, cette réaction d'addition nucléophile pourrait donner deux types de produits : le ligand et un sous-produit (J.1) dont la structure est donnée sur la figure 18.

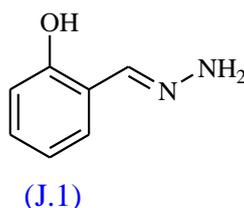


Figure 18 : Structure de (J.1)

Le fait que la réaction d'addition nucléophile de l'hydrazine avec le salicyaldéhyde n'a donné qu'un seul produit (MEM.1), montre que le produit (J.1) : (E)-1-(2-hydroxybenzylidène)hydrazine n'a pas été isolé. Cependant l'addition s'est effectuée de façon consécutive sur les deux groupements carbonyles. Le ligand (MEM.1) a été identifié grâce à la RMN-¹H et la RMN-¹³C montrant la symétrie de la molécule et aussi par les analyses spectroscopiques de l'infrarouge (IR).

II.4.1.1. Analyse par spectroscopie RMN-¹H, RMN-¹³C et J-mod

Une analyse structurale de 1,2-bis(2-hydroxybenzylidène)hydrazine a été menée par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone sur un spectromètre (500 MHz) dans du CDCl₃ en utilisant comme référence interne le TMS (tétraméthylsilane).

La numérotation des carbones de la structure globale du ligand synthétisé est donnée ci-dessous :

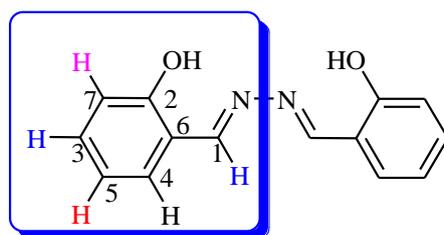


Figure 19 : Structure du ligand (MEM.1) avec numérotation des carbones.

Le déplacement chimique d'un proton est relié à la constante de blindage qui est proportionnelle à la densité du nuage électronique qui entoure le noyau. Chaque proton dans une molécule est blindé à des degrés divers dépendant de son environnement électronique. Lorsque la densité électronique est forte au voisinage du proton, le blindage devient fort et lorsque qu'elle est faible au voisinage du proton, le déblindage devient fort. Ainsi, un groupement électro-donneur 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 (fréquences plus basses). Alors qu'un groupement électroattracteur diminue la densité électronique et provoque le déblindage en entraînant la résonance du proton vers les champs faibles (fréquences plus élevées).

Les protons du noyau aromatique, n'étant pas équivalents (isochrones), donnent quatre signaux car le noyau aromatique est ortho-disubstitué avec des substituants différents. Le groupement hydroxy (OH) étant un électro-donneur, les protons **H**₅ et **H**₇ sont blindés par effet mésomère donneur alors que le groupement azométhine (CH=NR) qui est un électroattracteur, entraîne le déblindage des protons **H**₃ et **H**₄ par effet mésomère attracteur.

Le spectre RMN-¹H de notre structure présente des signaux entre **6,88** ppm et **8,64** ppm. Ces valeurs peuvent être justifiées du fait que tous les carbones porteurs de protons sont hybridés sp². Nous avons utilisé le chloroforme CDCl₃ comme solvant résiduel, donc le signal de son proton qui sort en général vers 7,02 ppm est mélangé à ceux des protons aromatiques et apparaît vers 7,18 ppm.

Ainsi, les protons **H**₄ et **H**₇ qui résonnent respectivement à 7,29 ppm et 6,97 ppm sortent sous forme de doublet dédoublé et les protons **H**₃ et **H**₅ qui résonnent respectivement à 7,34 ppm et 6,88 ppm sortent sous forme de doublet détripilé. Le proton **H**₁ du groupement azométhine (CH=NR) qui est le plus déblindé résonne à 8,64 ppm et sort sous forme de singulet.

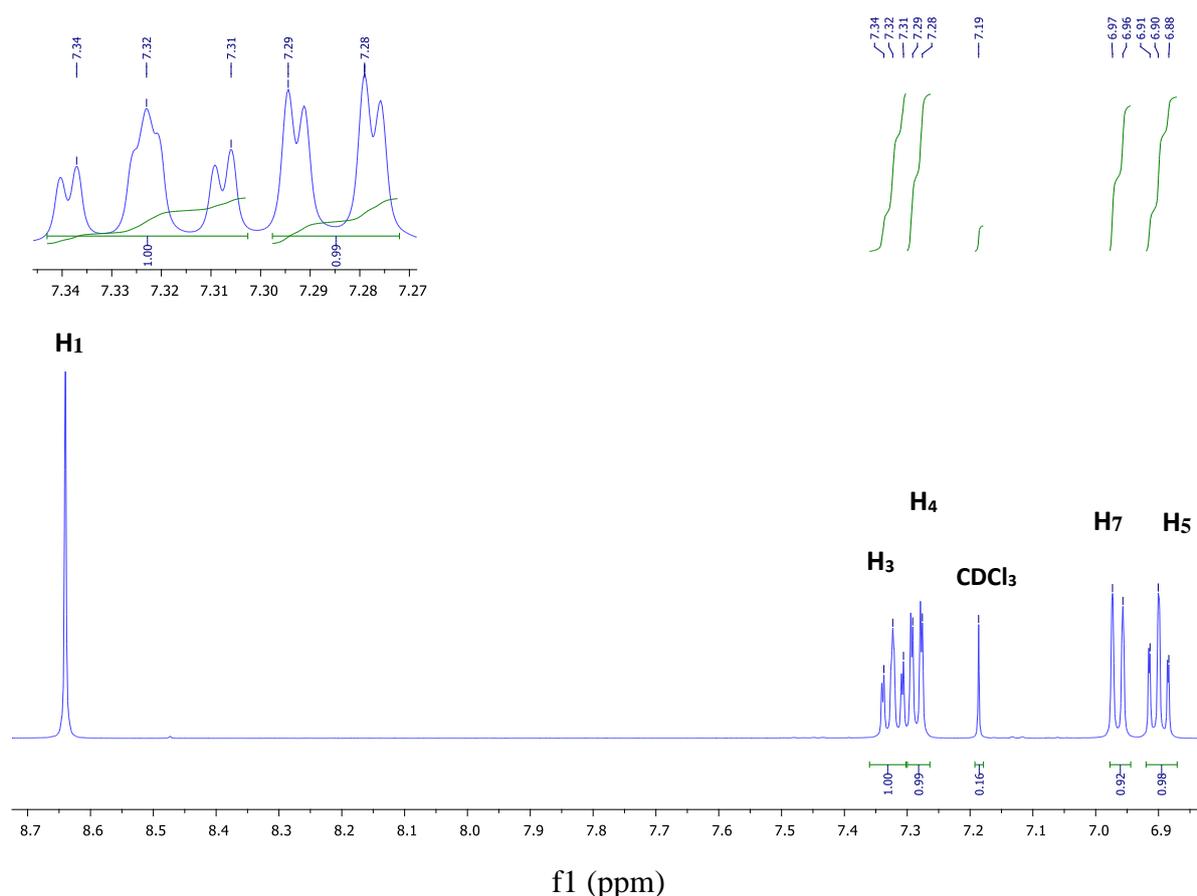


Figure 20 : Spectre RMN- ^1H du ligand (MEM1) dans le CDCl_3 (500 MHz).

Les déplacements chimiques des protons qui constituent notre molécule sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Déplacements chimiques des protons du ligand MEM1 (500 MHz, CDCl_3).

<i>d</i> (ppm)	8,64	7,34	7,29	6,88	6,97
<i>Protons</i>	H ₁	H ₃	H ₄	H ₅	H ₇
<i>Multiplicité</i>	S	dt	dd	dt	dd
<i>J</i> (Hz)	-	7,5-1,5	8-2	7,5-1	8,5-1

Le spectre RMN- ^{13}C (figure 20) indique la présence de 7 carbones dont 6 carbones aromatiques et un carbone azométhine. La présence de ces 7 carbones seulement montre la symétrie de notre molécule.

Ainsi, le carbone C2 (Ar) lié à l'atome d'oxygène et le carbone C1 de l'azométhine qui sont les plus déblindés résonnent respectivement à 159,84 ppm et 164,76 ppm. Les résonances à 133,49 ppm et 132,60 ppm correspondent respectivement aux carbones C3 et C4 qui sont déblindés par l'effet de la conjugaison par rapport à l'imines. Les carbones C5, C7 (moins déblindés du fait de l'effet mésomère donneur de l'hydroxy) et C6 résonnent respectivement à 119,77 ppm, 117,20 ppm et 117,32 ppm

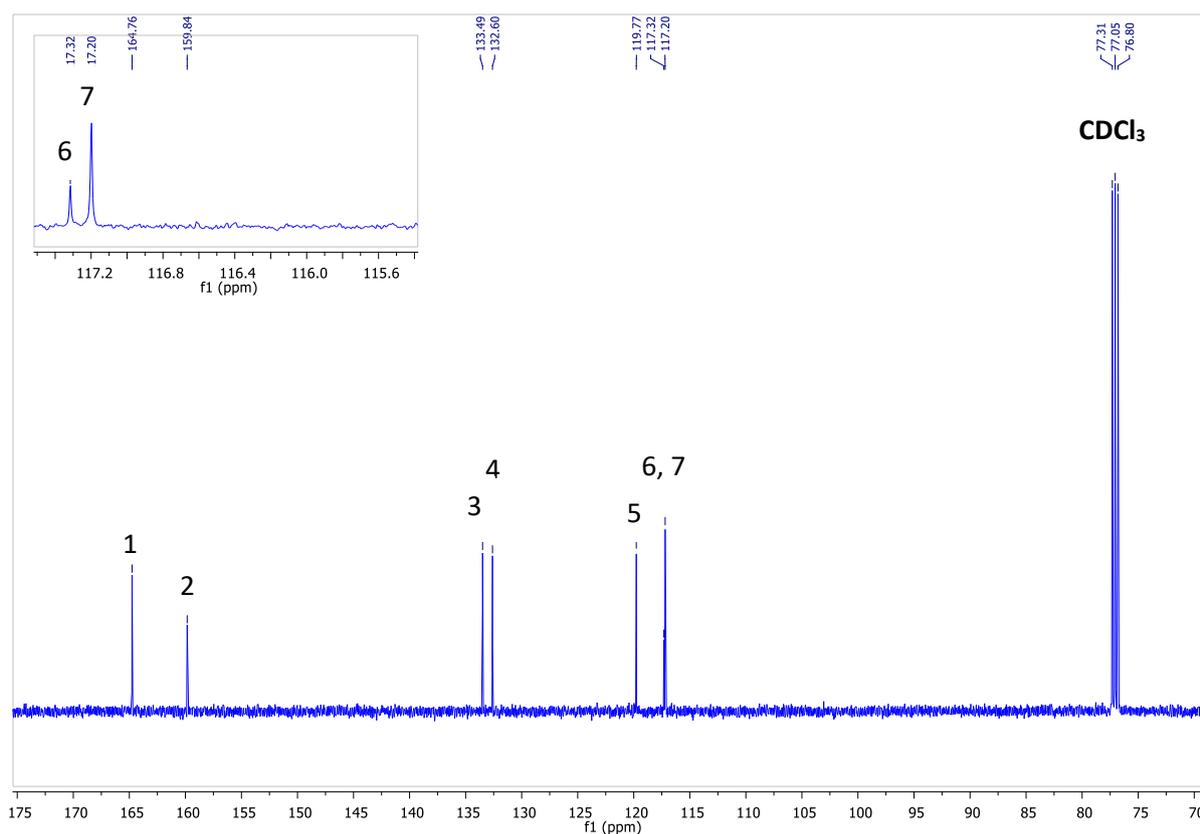


Figure 21 : Spectre RMN-¹³C du ligand (MEM.1) dans le CDCl₃ (500 MHz).

Le **J-mod** permet de regrouper les carbones quaternaires et les méthylènes (CH₂) ensemble (vers le bas) ; les méthines et les CH₃ ensemble (vers le haut).

Etant donné que la structure de 1,2-bis(2-hydroxybenzylidène)hydrazine ne comporte que des méthines et des quaternaires, donc d'après la figure 22, les carbones résonnant à 159,84 ppm et 117,32 ppm correspondent aux carbones C2 et C6 qui sont des quaternaires. Ceci confirme la numérotation de la structure de la molécule (MEM.1).

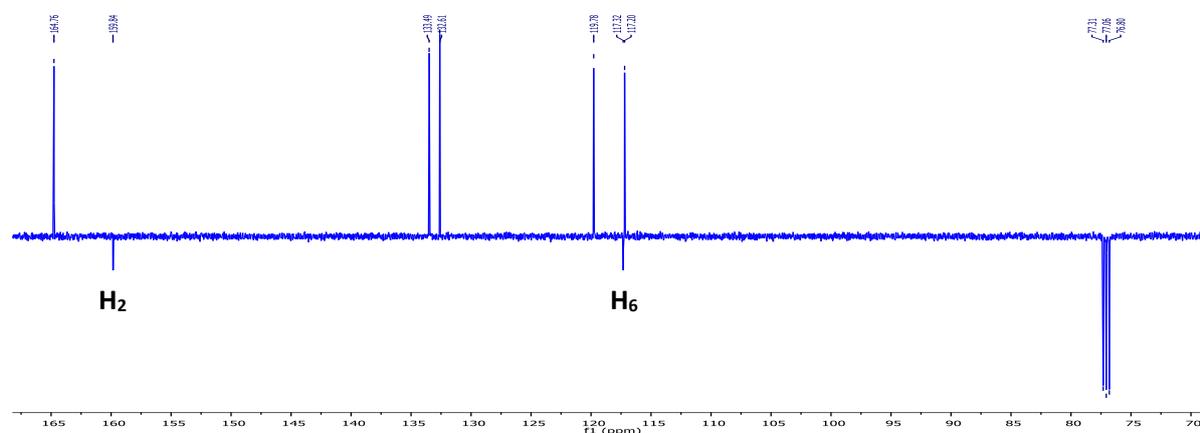


Figure 22 : Spectre J-mod du ligand (MEM.1) dans le CDCl₃ (500 MHz).

II.4.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres d'infrarouge ont été enregistrées sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR dans de bonnes conditions.

Le spectre infrarouge (**IR**) du ligand (MEM.1) présente plusieurs bandes mais nous avons considéré que les bandes caractéristiques essentielles.

Ainsi, la bande de valence à 1618 cm^{-1} correspond au groupement imine ($\text{C}=\text{N}$). Nous avons aussi une bande à 1485 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence des doubles liaisons ($\text{C}=\text{C}$). Les bandes de valence très intenses à 1269 cm^{-1} et à 893 cm^{-1} correspondent respectivement aux groupements ($\text{C}-\text{O}$) asymétrique et ($\text{C}-\text{O}$) symétrique. Une bande intense à 749 cm^{-1} est caractéristique d'un noyau aromatique ortho-disubstitué (quatre hydrogènes voisins) et une absorption à 3041 cm^{-1} est attribuée aux CH_{Ar} . L'absence de la bande du groupement NH_2 qui sortait souvent vers 3400 cm^{-1} prouve que l'addition s'est effectuée sur les sites carbonyles des deux molécules salicyaldéhyde et l'absence de la bande de valence du carbonyle de salicyaldéhyde montre que la condensation a eu lieu.

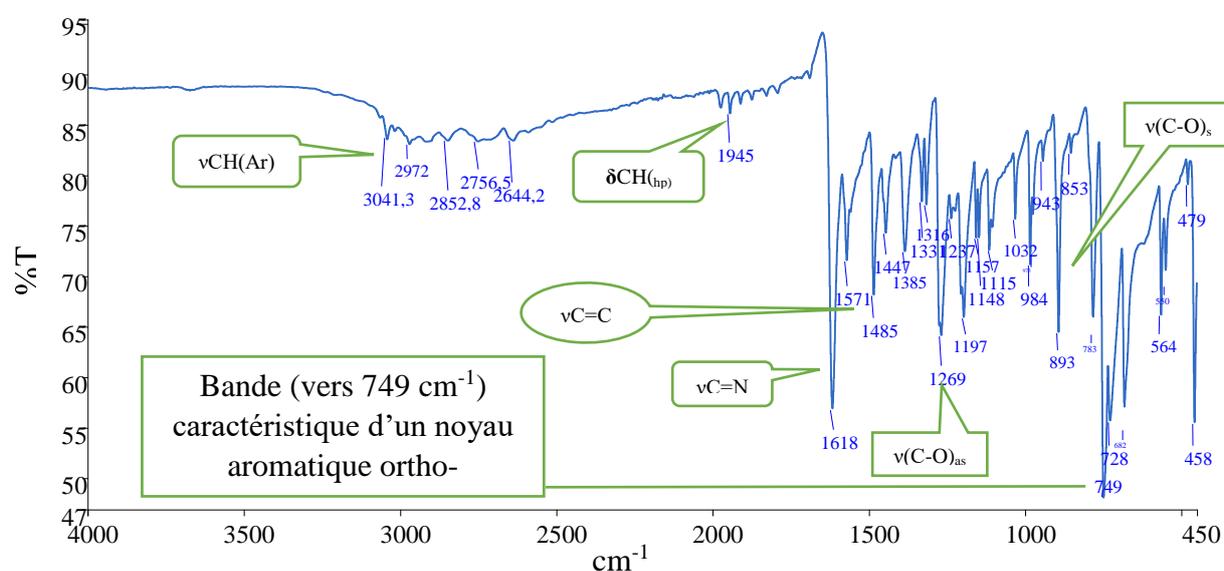


Figure 23 : Spectre infrarouge du ligand (MEM.1).

Les bandes de vibration caractéristiques du ligand (MEM.1) sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Bandes de vibration caractéristiques du ligand (MEM.1) (500 MHz, CDCl₃).

Groupements fonctionnels	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorbance
C=N	1618	Intense
C=C	1485	Moyenne
(C-O) _{as}	1269	Moyenne
(C-O) _s	893	Moyenne
CH (Ar)	3041	Faible

II.4.2. Synthèse de 1,2-bis(2-méthoxybenzylidène)hydrazine (MEM.2)

Une réaction de double condensation de l'hydrazine hydratée avec l'anisaldéhyde dans l'éthanol en présence d'acide sulfurique (H₂SO₄ : en quantité catalytique) conduit après un reflux de 8 heures au ligand 1,2-bis(2-méthoxybenzylidène)hydrazine. Ce dernier est obtenu sous forme de poudre jaune avec un rendement de 88,23% (Schéma 4).

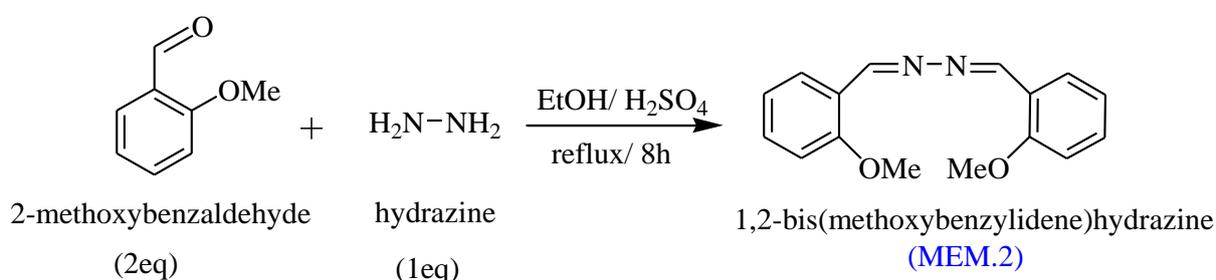


Schéma 4 : Synthèse du ligand (MEM.2).

Comme la réaction décrite précédemment (formation de (MEM.1)), cette réaction pourrait aussi donner deux types de produits : le ligand (MEM.2) et un sous-produit (J.2) dont la structure est la suivante :

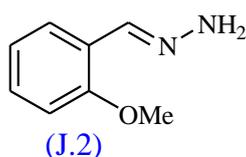


Figure 24 : Structure de (J.2).

Le fait d'obtenir un seul produit (MEM.2) montre que le produit (J.2) : (E)-1-(2-méthoxybenzylidène)hydrazine n'a pas pu être isolé. Cependant, l'addition s'est effectuée de façon consécutive sur les deux groupements carbonyles. Le ligand (MEM.2) a été identifié grâce à la RMN-¹H, la RMN-¹³C le J-mod montrant la symétrie de la molécule et aussi par les analyses spectroscopiques de l'infrarouge (IR).

II.4.2.1. Analyse par spectroscopie RMN-¹H, RMN-¹³C et J-mod

Une analyse structurale du ligand (MEM.2) a été menée par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone sur un spectromètre (500 MHz) dans du CDCl₃ en utilisant comme référence interne le TMS (tétraméthylsilane).

La numérotation des carbones de la structure globale du ligand (MEM.2) est donnée ci-dessous :

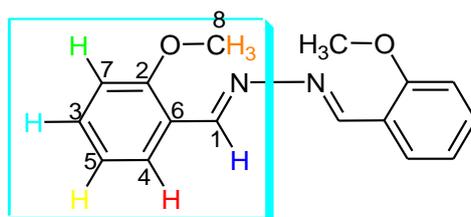


Figure 25 : Structure du ligand (MEM.2) avec numérotation des carbones

Le spectre RMN-¹H de notre structure présente des signaux entre **3,80 ppm** et **9,01 ppm**. Nous avons utilisé le chloroforme deutéré (CDCl₃) comme solvant résiduel, donc le signal de son proton qui sort en général vers 7,02 ppm est mélangé à ceux des protons aromatiques et apparaît vers 7,17 ppm.

Ainsi, les protons **H₄** et **H₇** qui résonnent respectivement à 8,03 ppm et 6,86 ppm sortent sous forme de doublet dédoublé et les protons **H₃** et **H₅** qui résonnent respectivement à 7,33 ppm et 6,93 ppm sortent sous forme de doublet détriplé. Le proton **H₈** du groupement méthoxy (OCH₃) résonnant à 3,80 ppm, sort sous forme de singulet. Le proton **H₁** du groupement azométhine (CH=NR) qui est le plus déblindé résonne à 9,01 ppm et sort sous forme de singulet.

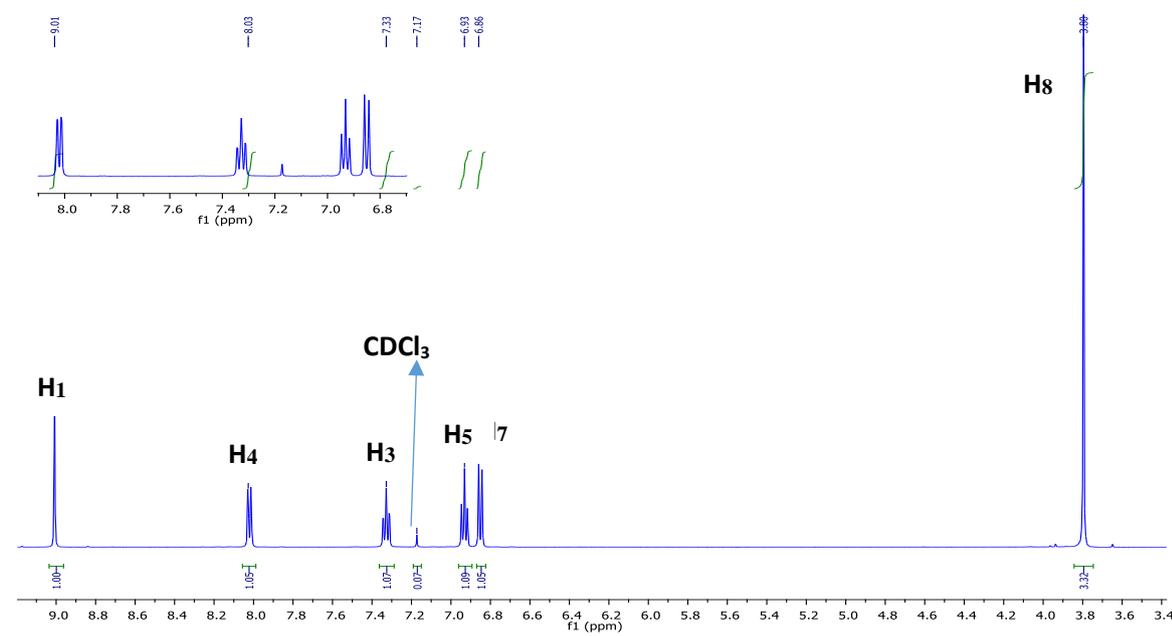


Figure 26 : Spectre RMN-¹H du ligand (MEM.2) dans le CDCl₃ (500 MHz).

Tableau 4 : Déplacements chimiques des protons du ligand (MEM.2) (500 MHz, CDCl₃).

d (ppm)	9,01	7,33	8,03	6,93	6,86	3,80
Protons	H ₁	H ₃	H ₄	H ₅	H ₇	H ₈
Multiplicité	s	dt	dd	dt	dd	s
J(Hz)	-	8,5-1,5	7-1	8-1	8,5-1	-

Le spectre RMN-¹³C (figure 27) indique la présence de 8 carbones dont 6 carbones aromatiques, 1 carbone azométhine et 1 méthoxy. La présence de ces 8 carbones seulement montre la symétrie de notre molécule.

Ainsi, le carbone C2 (Ar) lié à l'atome d'oxygène et le carbone C1 de l'azométhine qui sont les plus déblindés résonnent respectivement à 157,51 ppm et 159,15 ppm. Les résonances à 132,40 ppm et 127,36 ppm correspondent respectivement aux carbones C3 et C4. Les carbones C5, C6 et C7 résonnent respectivement à 120,82 ppm, 122,88 ppm et 111,23 ppm. Enfin, le signal à 55,65 ppm correspond à celui du groupement méthoxy.

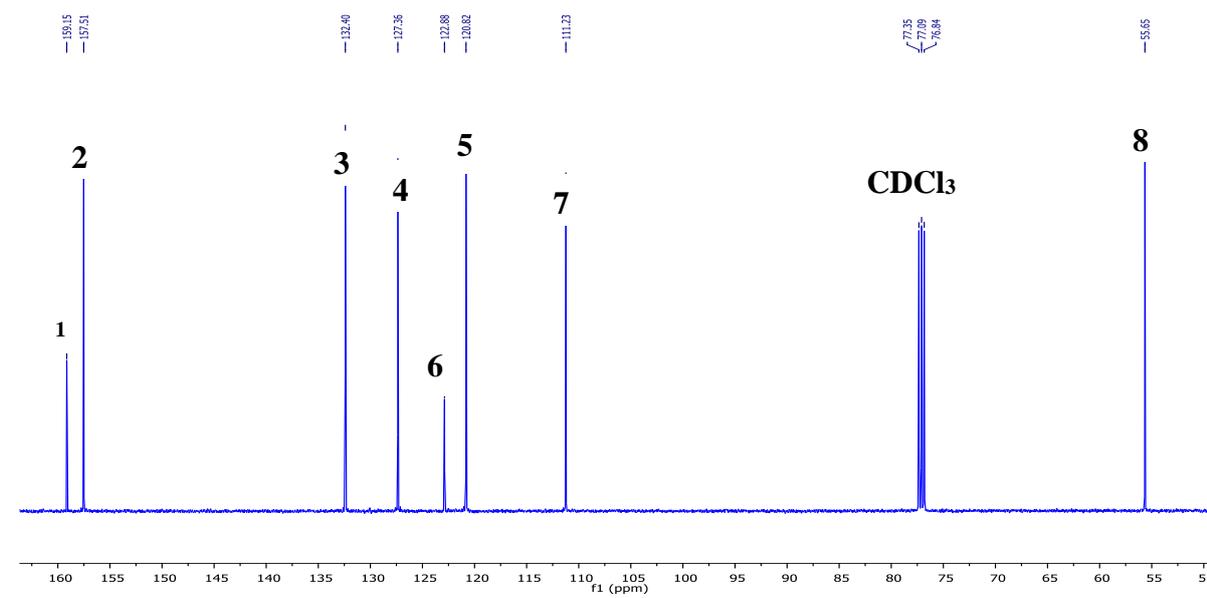


Figure 27 : Spectre RMN-¹³C du ligand (MEM.2) dans le CDCl₃ (500 MHz).

Le DEPT-135 montre la disparition des résonances à **159,15 ppm** et à **122,88 ppm** correspondant aux carbones C2 et C6 qui sont des quaternaires.

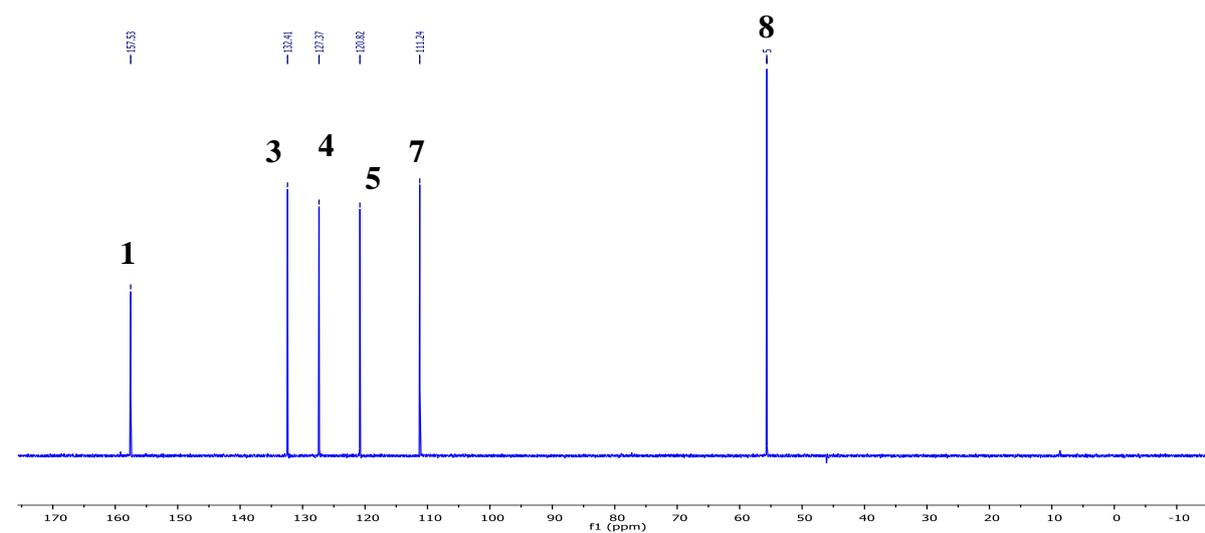


Figure 28 : Spectre DEPT-135 du ligand (MEM.2) dans le CDCl_3 (500 MHz).

II.4.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge de (MEM.2) présente plusieurs bandes mais nous avons considéré que les bandes caractéristiques essentielles.

Ainsi, la bande de valence à 1614 cm^{-1} correspond au groupement imine ($\text{C}=\text{N}$). Nous avons aussi une bande à 1466 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence des doubles liaisons ($\text{C}=\text{C}$). La bande de valence très intense à 1246 cm^{-1} correspond au groupement ($\text{C}-\text{O}$) asymétrique. Une bande très intense à 749 cm^{-1} est caractéristique d'un noyau aromatique ortho-disubstitué (quatre hydrogènes voisins) et une absorption à 3041 cm^{-1} est attribuée aux CH -aromatiques. L'absence de la bande du groupement NH_2 prouve que l'addition s'est effectuée sur les sites carbonyles des deux molécules anisaldéhyde et l'absence de la bande de valence du carbonyle de l'anisaldéhyde montre que la condensation a eu lieu.

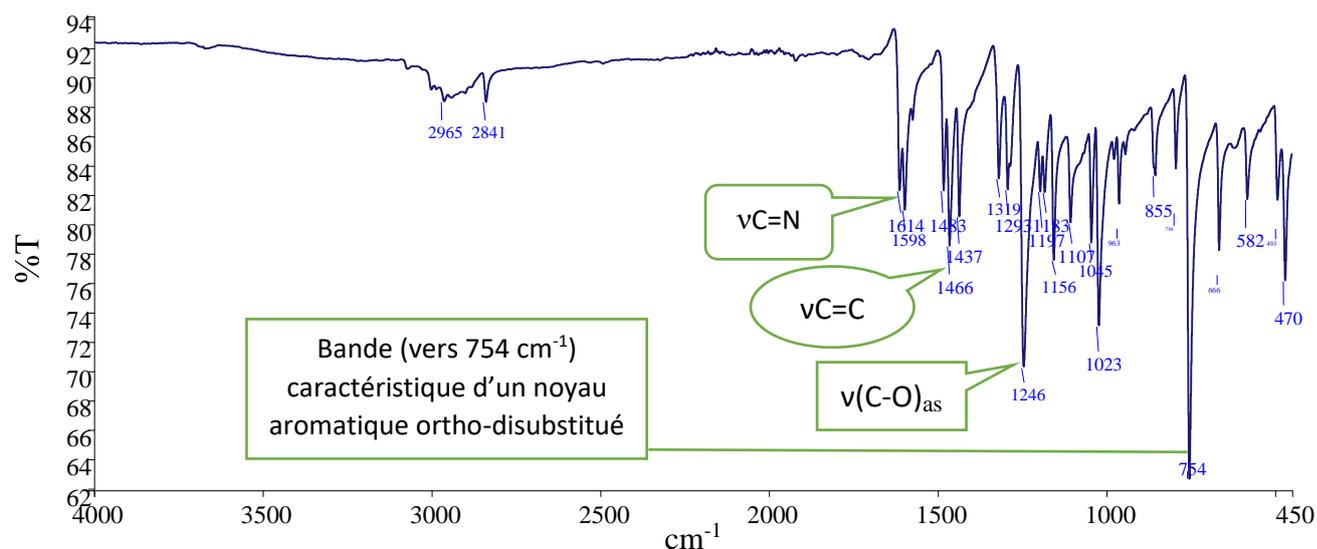


Figure 29 : Spectre infrarouge du ligand (MEM.2)

II.4.3. Synthèse de 10-((E)-2-(naphthalen-1-yl)vinyl)anthracène (MEM.3).

Une réaction de condensation de l'anthraldéhyde avec le naphtalamine dans l'éthanol en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4 : en quantité catalytique) conduit après un reflux de 5 heures au ligand 10-((E)-2-(naphthalen-1-yl)vinyl)anthracène (MEM.3). Ce dernier est obtenu sous forme de poudre marron avec un rendement de 31,74% (Schéma 5).

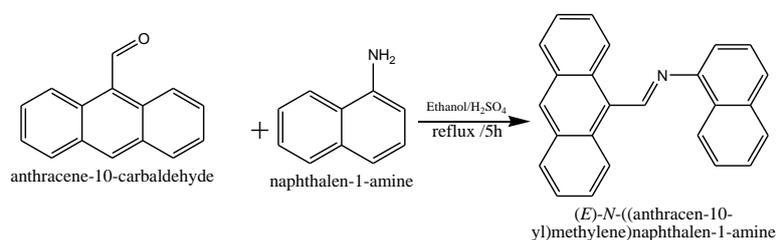


Schéma 5 : Synthèse du ligand (MEM.3).

Le ligand (MEM.3) a été identifié grâce à la RMN- 1H et la RMN- ^{13}C et aux analyses spectroscopiques de l'infrarouge (IR).

II.4.3.1. Analyse par spectroscopie RMN- 1H , RMN- ^{13}C et J-mod

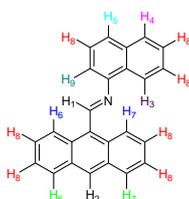


Figure 30 : Structure du ligand (MEM.3) avec numérotation des protons.

Le spectre RMN- 1H de notre structure présente des signaux entre **7,14 ppm** et **9,69 ppm**. Ces valeurs peuvent être justifiées du fait que notre molécule ne comporte que des carbones

aromatiques et un carbone azométhine. Nous avons utilisé le chloroforme CDCl_3 comme solvant résiduel, donc le signal de son proton qui sort en général vers 7,02 ppm est mélangé à ceux des protons aromatiques et apparaît vers 7,14 ppm.

Ainsi, le proton H_9 qui résonne à 7,17 ppm sort sous forme de doublet dédoublé. Entre 7,38 et 7,49 ppm nous avons un massif (7 protons) correspondant au proton H_8 . Les protons H_4 et H_5 qui résonnent respectivement à 7,81 ppm et à 7,70 ppm sortent sous forme de doublet dédoublé. A 7,9 ppm nous avons deux protons (H_7) qui sortent sous forme de doublet dédoublé et à 8,8 ppm nous avons aussi deux protons (H_6) sortant sous forme de doublet dédoublé. Le proton H_3 qui résonne à 8,36 ppm sort sous forme de doublet dédoublé et le proton H_2 résonnant à 8,48 ppm sort sous forme de singulet. Enfin, le proton H_1 qui est le plus déblindé résonne à 9,69 ppm et sort sous forme de singulet.

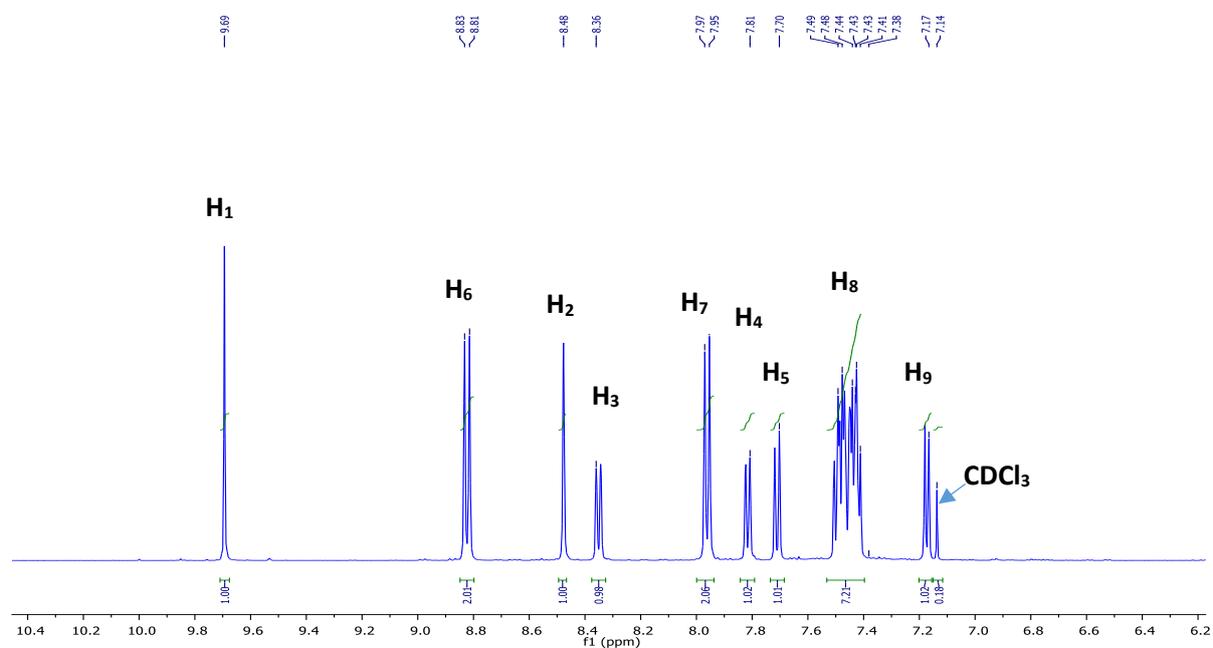


Figure 31: Spectre RMN^{-1}H du ligand (MEM.3) dans le CDCl_3 (500 MHz).

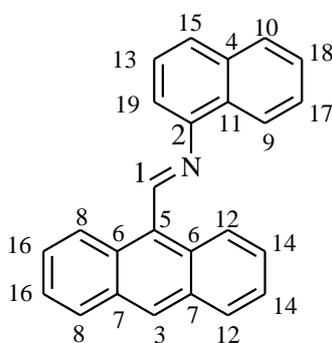


Figure 32 : Structure du ligand (MEM.3) avec numérotation des carbones.

La structure du composé (MEM.3) comporte 25 carbones, mais le spectre RMN-¹³C (figure33) indique la présence de 19 carbones dont 18 carbones aromatiques et 1 carbone azométhine. La présence de 19 carbones montre que certains carbones ont le même déplacement chimique.

Ainsi, le carbone C1 de l'azométhine qui est le plus déblindé résonne à 160,01 ppm. Le carbone C2(Ar) lié à l'atome d'azote résonne à 150,37 ppm. Le signal à 134,10 ppm correspond à celui du carbone C3. Les résonances comprises entre 131,43 ppm et 124,32 ppm correspondent aux carbones C4 à C18. Le carbone C19 qui est le moins déblindé résonne à 113,03 ppm. Enfin le signal à 77,35 ppm correspond à celui du solvant (CDCl₃).

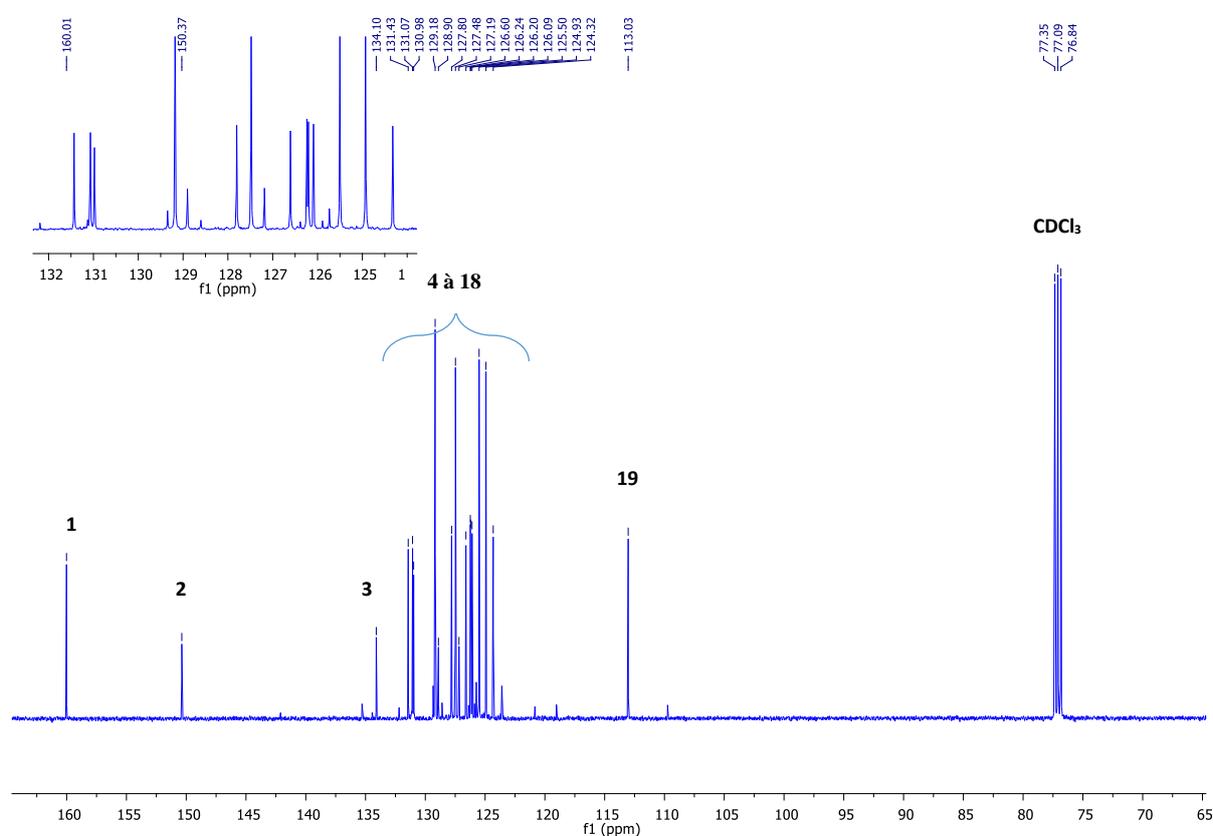


Figure 33 : Spectre RMN-¹³C du ligand (MEM.3) dans le CDCl₃ (500 MHz).

Le DEPT-135 montre la disparition de six carbones correspondant aux carbones quaternaires.

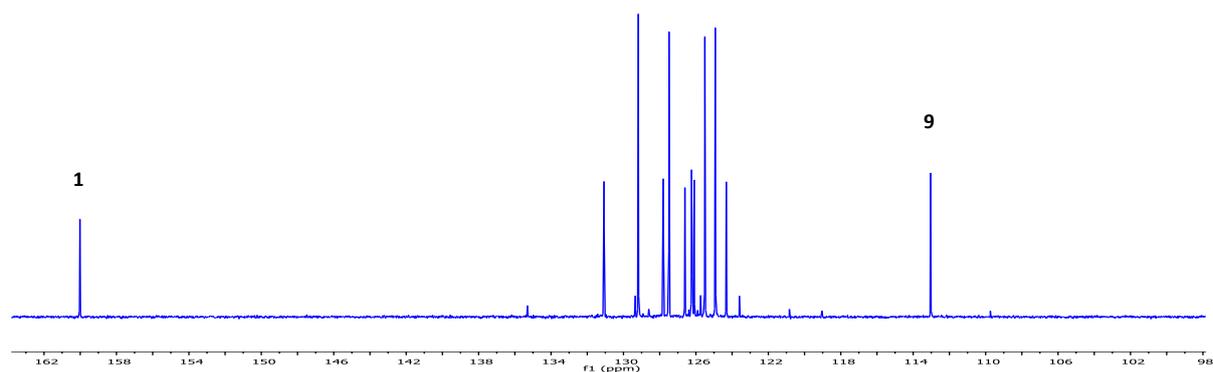


Figure 34 : Spectre DEPT-135 du ligand (MEM.3) dans le $CDCl_3$ (500 MHz).

II.4.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

La bande de valence à 1672 cm^{-1} correspond au groupement imine ($C=N$). Nous avons aussi une bande à 1448 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence des doubles liaisons ($C=C$). Les bandes de valence à 732 cm^{-1} et à 892 cm^{-1} correspondent respectivement aux 4 hydrogènes voisins et à l'hydrogène isolé. L'absence de la bande du groupement NH_2 prouve que l'addition s'est effectuée sur le site carbonyle de l'ansaldéhyde et l'absence de la bande de valence du carbonyle de l'ansaldéhyde montre que la condensation a eu lieu.

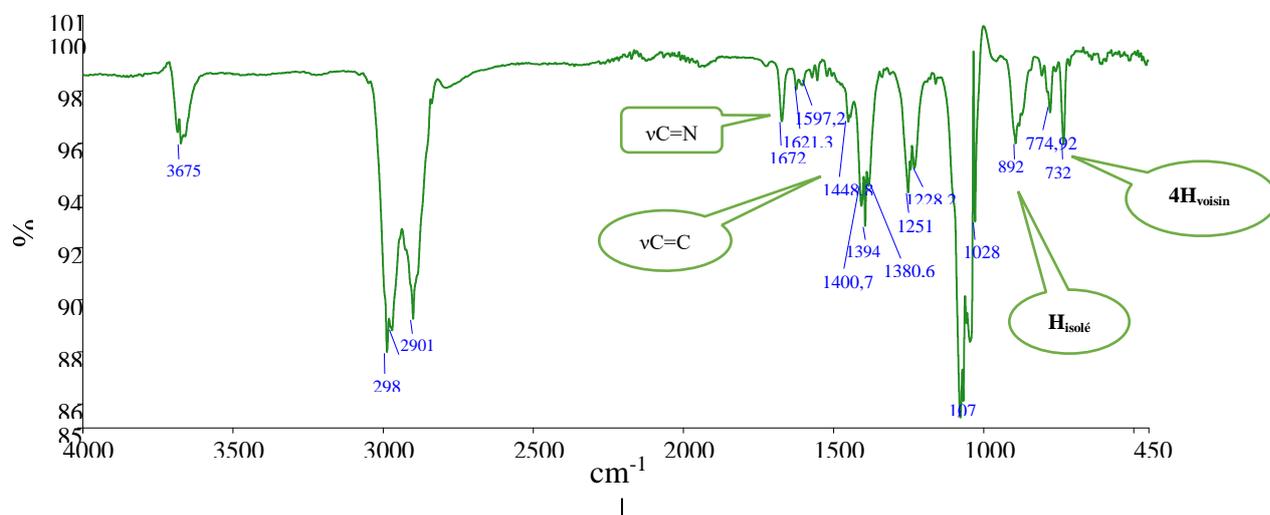


Figure 35 : Spectre infrarouge du ligand (MEM.3) dans le $CDCl_3$ (500 MHz).

II.4.4. Synthèse de 1,2-bis((1H-imidazol-4-yl)méthylène)hydrazine (MEM.4)

La condensation de l'imidazolecarboxaldéhyde avec l'hydrazine hydratée en présence de l'éthanol en milieu acide (H_2SO_4) aurait pu conduire à la formation du produit (MEM.4).

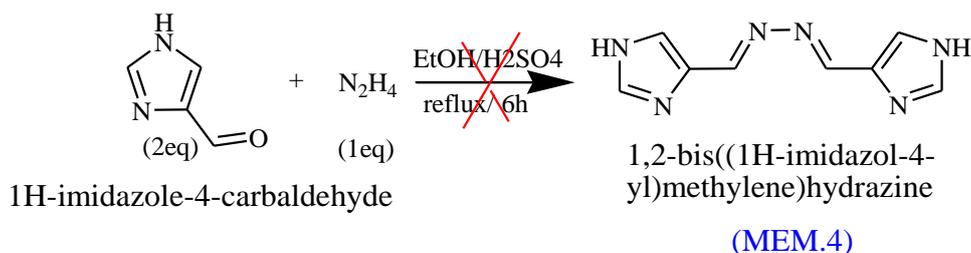


Schéma 6 : Synthèse de 1,2-bis((1H-imidazol-4-yl)méthylène)hydrazine.

Cependant, les analyses spectroscopiques (RMN, IR) ont montré que nous avons un mélange des produits de départ. Donc le produit attendu n'a pas été formé.

II.4.5. Synthèse du ligand (MEM.5)

Le produit (MEM.5) aurait pu être obtenu par la condensation de salicyaldéhyde avec le benzène-1,2-diamine en présence de méthanol en milieu acide (H₂SO₄). Mais les analyses spectroscopiques ont montré un mélange de produits, donc le produit attendu n'a pas été formé.

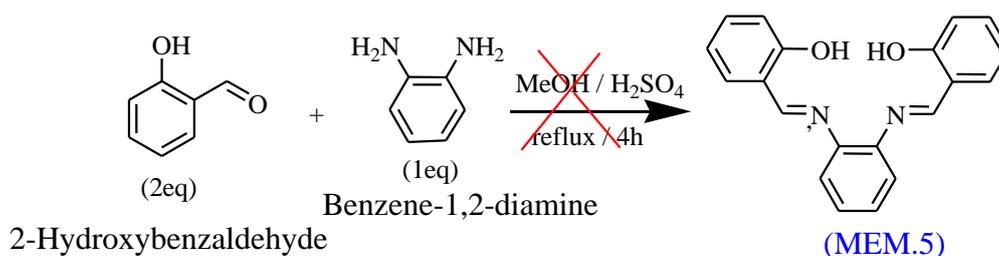


Schéma 7 : Synthèse de (MEM.5)

II.4.6. Synthèse de (6E, 7E)-N1, N2-bis(2-methoxybenzylidène)benzène-1,2-diamine (MEM.6)

La condensation de l'ansaldéhyde avec le benzène-1,2-diamine en présence de l'éthanol en milieu acide (H₂SO₄) aurait pu conduire à la formation du produit (MEM.6). Cependant, les analyses spectroscopiques (RMN, IR) ont montré que nous avons un mélange des produits de départ. Donc le produit attendu ne s'est pas formé.

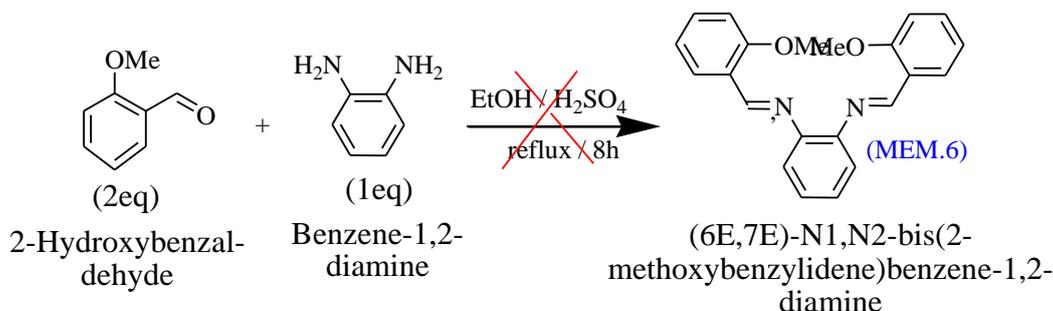


Schéma 8 : Synthèse de (6E, 7E)-N1, N2-bis(2-methoxybenzylidène)benzène-1,2-diamine.

II.4.7. Tentative de complexation du ligand (MEM.1) avec le fer

La réaction du ligand (MEM.1) avec le chlorure de fer(II) tétra hydraté en présence de toluène pendant 24 heures sous atmosphère d'azote et sous reflux à 110 °C aurait pu conduire à la formation du complexe de fer (II) noté (C.1). Mais les analyses spectroscopiques ont montré que le produit attendu n'a pas été formé.

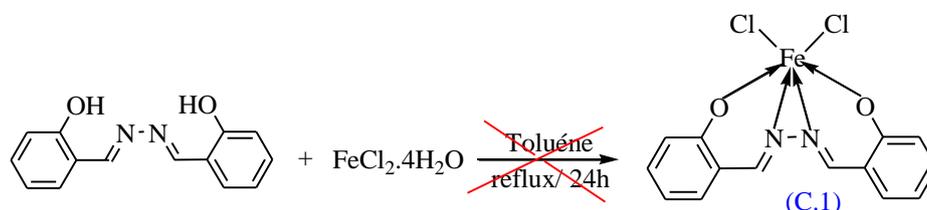


Schéma 9 : Essai de complexation du ligand (MEM.1) avec du chlorure de fer(II) (C.1).

II.4.8. Tentative de complexation du ligand (MEM.2) avec le fer

Le complexe de fer (II) noté (C.2) pourrait être obtenu par la réaction du ligand (MEM.2) avec le chlorure de fer (II) tétrahydraté en présence de toluène pendant 24 heures sous atmosphère d'azote et sous reflux à 110 °C. Cependant, les analyses spectroscopiques ont montré que le produit attendu n'a pas été formé.

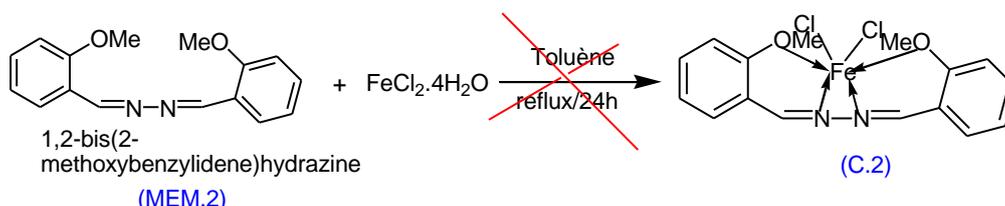


Schéma 10 : Synthèse du complexe du ligand (MEM.2) à partir du chlorure de fer (II) (C.2).

II.4.9. Tentative de complexation du ligand (MEM.4) avec le fer

La réaction du ligand (MEM.4) avec le chlorure de fer (II) tétra hydraté en présence de méthanol pendant 8 heures sous atmosphère d'azote et sous reflux à 80 °C aurait pu conduire à la formation du complexe de fer (II) noté (C.4). Mais les analyses spectroscopiques (RMN, IR) ont montré que le produit attendu n'a pas été formé.

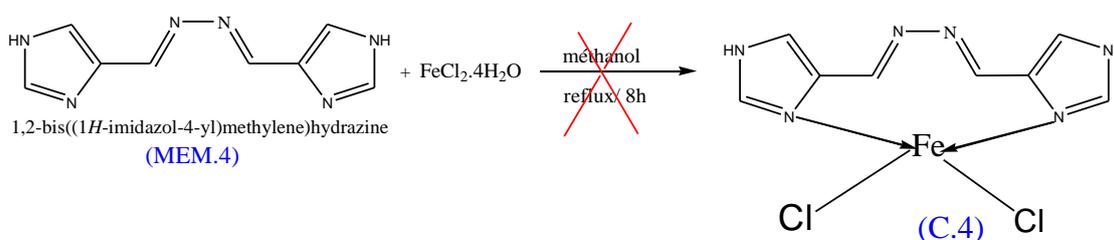


Schéma 11 : Synthèse du complexe du ligand (MEM.4) à partir du chlorure de fer(II) (C.4).

II.4.10. Tentative de complexation du ligand (MEM.5) avec le fer

Le complexe de fer (II) noté (C.5) pourrait être obtenu par la réaction du ligand (MEM.5) avec le chlorure de fer (II) tétra hydraté en présence de toluène et de carbonate de potassium (K_2CO_3) pendant 8 heures sous atmosphère d'azote et sous reflux à 110 °C. Mais le produit (C.5) n'a pas été formé.

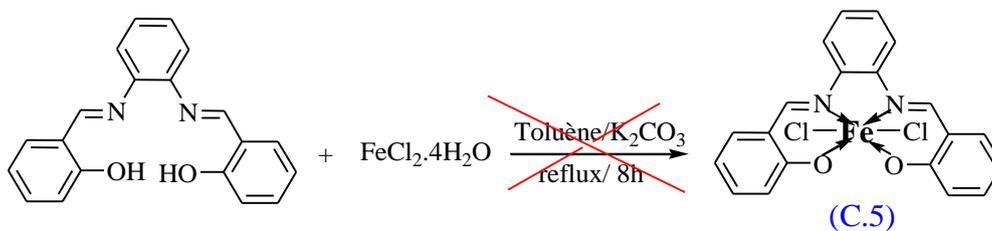


Schéma 12 : Synthèse du complexe du ligand (MEM.5) à partir du chlorure de fer (II) (C.5)

CHAPITRE III :

PARTIE EXPERIMENTALE

III.1. Généralité

Les solvants deutérés pour la spectroscopie de RMN ont été achetés à Sigma-Aldrich et utilisé comme reçu. Les analyses de RMN ont été faites sur un spectromètre Brücker 500 MHz. Les informations de la RMN du proton ^1H sont données dans le format suivant : multiplicité (s, singulet ; d, doublet ; t, triplet ; q, quadruplet ; quint, quintuplet ; sept, septuplet ; m, multiplet), constante de couplage (J) en Hertz (Hz), nombre de protons. Les spectres de RMN du carbone (^{13}C) sont reportés en ppm ($^{\text{TM}}$) relativité à celui du CDCl_3 ($^{\text{TM}}$ 77.16) sauf indication contraire. Les spectres d'infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR dans des conditions propres (normales). Les analyses spectrales sont effectuées au sein du Laboratoire Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT) ENSICAEN Université Basse Normandie en France.

III.2. Les solvants utilisés

- ❖ L'éthanol : c'est un solvant polaire protique volatil et incolore.
- ❖ Le méthanol : c'est un composé chimique léger, volatil, incolore et inflammable.
- ❖ L'acide sulfurique : c'est un composé chimique appelé aussi huile de vitriol ou vitriol fumant.
- ❖ Le cyclohexane : c'est un liquide incolore d'odeur relativement agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants saturés cycliques.
- ❖ L'acétate d'éthyle : c'est un solvant de polarité moyenne, peu toxique et non hygroscopique, qui possède une grande volatilité.
- ❖ Toluène : c'est un liquide incolore d'odeur aromatique.

Le tableau 5 indique quelques propriétés physico-chimiques de ces solvants :

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques des solvants.

PROPRIETES	METHANOL	ETHANOL	ACIDE SULFURIQUE	CYCLO-HEXANE	ACETATE D'ETHYLE	TOLUENE
Formule brute	CH_4O	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	H_2SO_4	C_6H_{12}	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	C_7H_8
Masse molaire (g/mol)	32	46	98	84	88	92
Température ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	65	79	337	80,75	77,1	110,58
Masse volumique (g/cm^3)	0,7910	0,7890	1,8302	0,7786	0,9245	0,867
Source de provenance	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich

III.3. Les réactifs utilisés

- ❖ Salicyaldéhyde : c'est un composé organique aromatique qui se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre, avec une odeur d'amande amère à haute concentration.
- ❖ L'hydrazine hydratée : c'est un composé chimique contenant 61% d'hydrazine en masse et 39% d'eau.
- ❖ o-Phénylènediamine : c'est une diamine aromatique ; précurseur de nombreux composés organiques hétérocycliques.
- ❖ Naphthylamine : c'est une amine aromatique dérivée du naphthalène qui possède une odeur désagréable.
- ❖ Anisaldéhyde : c'est un liquide clair et incolore à fort arôme.
- ❖ Silice : c'est la forme naturelle du dioxyde de silicium (SiO₂) qui entre dans la composition de nombreux minéraux.

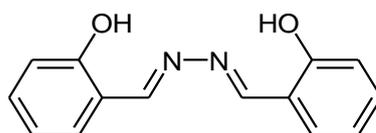
Le tableau 6 indique quelques propriétés physico-chimiques de ces réactifs :

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques des réactifs.

PROPRIETES	SALICY-ALDEHYDE	HYDRAZINE HYDRATEE	ANISALDEHYDE	PHENYLENE-DIAMINE	NAPHTYL-AMINE
Formule brute	C ₇ H ₆ O ₂	H ₆ N ₂ O	C ₈ H ₈ O ₂	C ₆ H ₈ N ₂	C ₁₀ H ₉ N
Masse molaire (g/mol)	122	50	136	108	143
Température ébullition (°C)	197	119	248	257	301
Masse volumique (g/cm ³)	1,17	1.032	1,119	114	1,114
Source de provenance	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich

III.4. Mode opératoire

III.4.1. Synthèse du ligand (MEM.1)

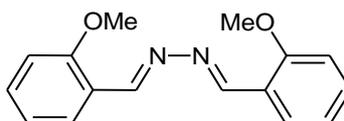


Dans un ballon de 100 ml, nous avons mis 0,85 ml (8 mmol, 2 eq) de salicyaldéhyde dissous dans 10 ml de méthanol, puis on ajoute 0,2 ml d'hydrazine hydraté (1 eq). Le mélange est porté au reflux à une température de 60 °C et au bout de 30 minutes, nous avons ajouté 3 gouttes d'acide sulfurique (H₂SO₄). Après 8 heures d'agitation sous la hotte, la réaction a été suivie sur

plaque CCM dans un mélange d'éluant cyclohexane/acétate d'éthyle de proportions respectives (7/3). Après refroidissement à température ambiante, le produit a été filtré sous vide, lavé abondamment avec du méthanol puis séché pendant quelques heures sous vide. Le produit obtenu (0,8309 g) est une poudre jaune avec un rendement de 86,55%.

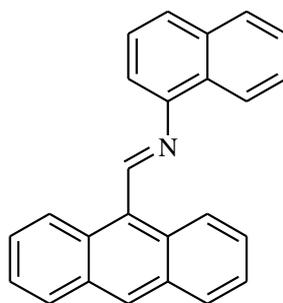
Les spectres RMN-¹H, RMN-¹³C, J-mod, IR vérifient la structure proposée.

III.4.2. Synthèse du ligand (MEM.2)



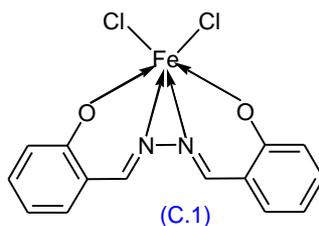
Dans un ballon de 100 ml, nous avons mis 1,684 g de 2-méthoxybenzaldehyde dissous dans 15 ml d'éthanol, puis on ajoute 0,3 ml d'hydrazine hydratée. Le mélange est porté au reflux à une température de 78 °C et au bout de 30 minutes, nous avons ajouté 5 gouttes d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄). Après 8 heures d'agitation sous la hotte, la réaction a été suivie sur plaque CCM dans un mélange d'éluants cyclohexane/acétate d'éthyle de proportions respectives (7/3). Après refroidissement à température ambiante, le produit a été filtré sous vide, lavé abondamment avec du méthanol puis séché pendant quelques heures sous vide. Le produit obtenu (1,5 g) est une poudre jaune avec un rendement de 88,23%.

III.4.3. Synthèse du ligand (MEM.3)



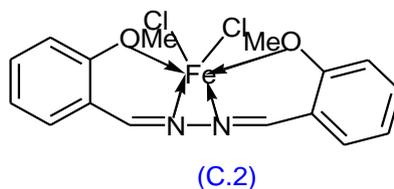
Dans un ballon de 100 ml, nous avons mis 0,287 g (1 eq) d'anthraldéhyde dissous dans 10 ml d'éthanol, puis on ajoute 0,2 ml naphthalamine (1 eq) dissous dans 10 ml d'éthanol. Le mélange est porté au reflux à une température de 78 °C et au bout de 30 minutes, nous avons ajouté 5 gouttes d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄). Après 5 heures d'agitation sous la hotte, la réaction a été suivie sur plaque CCM dans un mélange d'éluants cyclohexane/acétate d'éthyle de proportions respectives (7/3). Le produit obtenu (0,147 g) après évaporation est une poudre marronne avec un rendement de 31,74%.

III.4.4. Complexation du ligand (MEM.1)



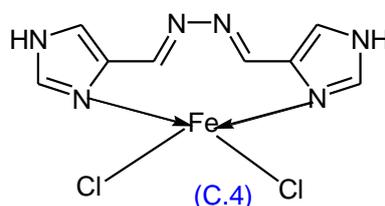
Dans un ballon de 100 ml on met 0,165 g (0,83 mmol, 1 eq) de chlorure de fer tétra hydraté et 0,2 g (0,83 mmol, 1 eq) du composé (MEM.1), puis nous avons ajouté 10 ml de toluène. Le mélange réactionnel est porté au reflux à une température de 110 °C. Après 24 heures d'agitation sous la hotte un précipité de couleur noire s'est formé. Le produit obtenu (1,032 g) par filtration a été séché sous vide puis récupéré dans un pullulé.

III.4.5. Complexation du ligand (MEM.2)



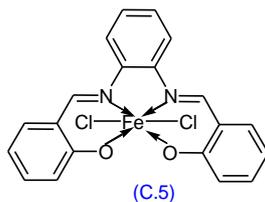
Dans un ballon de 250 ml on met 0,22 g de chlorure de fer tétra hydraté et 0,3 g du ligand (MEM.2), puis nous avons ajouté 10 ml de toluène. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 24 heures à une température de 110 °C. Le produit obtenu (0,2328 g) par filtration a été séché sous vide puis récupéré dans un pullulé.

III.4.6. Complexation du ligand (MEM.4)



Dans un ballon de 100 ml, nous avons mis 0,2 g (1,06 mmol) du ligand MEM4 et 0,21 g de dichlorure de fer tétrahydraté, puis nous avons ajouté 10 ml méthanol. Le mélange est porté au reflux pendant 8 heures à la température de 80 °C. Après filtration et séchage, le produit obtenu (0,5409 g) est récupéré dans un pullulé.

III.4.7. Complexation du ligand (MEM.5)



Dans un ballon de 100 ml, nous avons mis 0,3 g (0,949 mmol) du ligand (MEM.5) et 0,3 g (2,182 mmol) de carbonate de potassium, puis nous avons ajouté 10 ml de toluène. Le mélange est porté au reflux à une température de 110 °C et au bout de 3 heures, nous avons ajouté 0,188 g (0,949 mmol) de chlorure de fer tétra hydraté dissous dans 5 ml de toluène. Après 3 heures d'agitation encore, le produit obtenu après filtration et séchage a donné une masse égale à 0,5409 g.

CONCLUSION

La réalisation du présent travail nous a permis de synthétiser et de caractériser un ensemble de ligands de types bases de Schiff symétriques au pont hydrazine (MEM.1) et (MEM.2) avec de bons rendements. Le ligand (MEM.3) a été obtenu avec un faible rendement. Ce travail nous a permis aussi de maîtriser les techniques de synthèse et de séparation par voie chimique, et l'exploitation des spectres des différentes techniques d'analyse spectrale (IR, RMN) ainsi que le logiciel MestReNova. Il est important de souligner l'apport de ce travail par la synthèse et la caractérisation des complexes de métaux de transition–bases de Schiff tétradentates à partir des dérivés d'aldéhydes et l'hydrazine. Notre synthèse a consisté donc en la préparation de plusieurs ligands (MEM.1), (MEM.2) et (MEM.3) par la condensation de salicyaldéhyde, de l'anisaldéhyde avec l'hydrazine tétra hydraté et de leur complexation avec le fer.

Les analyses spectroscopiques, notamment la RMN et l'IR, ont permis de conclure à la formation de trois ligands bases de Schiff : le 1,2-bis(2-méthoxybenzylidène)hydrazine (MEM.2) et le 1,2-bis(2-hydroxybenzylidène)hydrazine (MEM.1) et le 10-((E)-2-(naphthalen-1-yl)vinyl)anthracène (MEM.3).

Par contre, ces analyses ont confirmé que la composition et la structure de certains ligands et des complexes obtenus ne sont pas ceux attendus.

Perspectives : pour pouvoir aboutir à la complexation des ligands obtenus avec le fer, d'autres méthodes devraient être trouvées en jouant sur les paramètres de synthèse à savoir la température, le temps de reflux ainsi que les solvants à utiliser. Une étude plus approfondie s'impose à l'avenir pour les composés (MEM.1) et (MEM.2).

Enfin, le champ d'application des complexes bases de Schiff représente une approche prometteuse qui devrait conduire vers une meilleure compréhension de la chimie catalytique.

Références bibliographiques

- [1] M. Proetto, W. Liu, A. Hagenbach, U. Abram, R. Gust; *European Journal of Medicinal Chemistry*. 53, 168-175, **2012**.
- [2] M. Nath, P. Kumar Saini, A. Kumar; *Journal of Organometallic Chemistry*. 695, 1353–1362, **2010**.
- [3] Dr. Tariq Mahmud. Synthesis And Characterization Of The Amino Acid Schiff Bases And Their Complexes With Copper(II). *School Of Chemistry, The University Of Manchester*.UK.
- [4] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T.Tsumaki; *Ann. Chem. Pharm.* 503, 84, **1933**.
- [5] P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzinger, W. Scholl, H. Thielert; *J. prakt. Ann. Chem. Pharm.* 149, 217, **1937**.
- [6] M. H. Habibi, M. Montazerzohori, K. Barati, R. W. Harrington, W. Clegg, J-H. Choi; Analytical Sciences. *The Japan Society for Analytical Chemistry*. 23, 117, **2007**.
- [7] A. M. Atria, Y. Moreno, E. Spodine, M. T. Garland, R. Baggio; *Inorg. Chim. Acta*. 1335, **2002**.
- [8] B. Ji, X. Wang, X. Han, G. Qu; Analytical Sciences. *The Japan Society for Analytical*.
- [9] DERAFA Wassila, thèse de Magister; Université De Sétif. **2011**.
- [10] K. B. G. Torssell; Natural Product Chemistry, a Mechanistic and biosynthetic approach to secondary metabolism, *Wiley & Sons*, Bath, UK, 401, **1983**.
- [11] J. G. Speight, Norbert Adolph Lange; *Lange's handbook of chemistry*, McGraw-Hill, 16^e éd. 1623 p. (ISBN 0071432205), p.2.289, **2005**.
- [12] H. S. Schiff; *Ann. Chim. Paris*, 131, 118, **1964**.
- [13] N. L. Allinger et al.; *Chimie organique*, Edition MC Graw-Hill, Paris, **1976**.
- [14] R. J. Burt, Leigh, C. J. Pickett; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 940, **1996**.
- [15] Université de Fribourg; Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS), Copyright **2005**.
- [16] C. Y. Wong, R. McDonald; *Inorg. Chem.* 35, 325, **1996**.
- [17] Y. Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y.Wang; *Chem. Commun.* 155, **2000**.

Références bibliographiques

- [18] M. S. Ray, R. Bha Hacharya, S. Chaudhuri, L. Rigi, G. Bocelli, G. Mukhopadhyay, A. Ghsosh; *Polyhedron*. 22, 617, **2003**.
- [19] M. Mikuriya, A. Kawamori; *Chem. Lett.* 1095, **1995**.
- [20] M. Amirnasr, K. J. Schenk, S. Meghdani, M. Morshedi; *Polyhedron*. **2005**.
- [21] L. Salmon et al; *Chem. Com.*762, **2003**.
- [22] T. Le Borgne et al; *Chem. Eur. J.* 8, 773, **2002**.
- [23] S. Dyagi, Y. Degani; The chemistry of the carbone–nitrogen double band, 71, **1970**.
- [24] B. Tremllion ; électrochimie analytique et réaction en solution, tome 1, Masson, **1993**.
- [25] A. Romieu ; Equipe de Chimie Bio-Organique, IRCOF/LHO (UMR 6014).
- [26] L. Deng, E. N. Jacobsen; *J. Organic Chemistry*. 57, 4320–4323, **1992**.
- [27] E. Jacobsen, W. Zhang, M. L. Guler; *J. Amer. Chem. Soc.* 113, 6703–6704, **1991**.
- [28] Y. Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, Y. Wang; *Chem. Commun.* 155, **2000**.
- [29] S. Majumder, S. Dutta, L. M. Carrella, E. Rentschler, S. Mohanta ; *Journal of Molecular Structure*. 1006, 216–222, **2011**.
- [30] A. Nagajothi, A. Kiruthika, S. Chitra, K. Parameswari. *Research Journal of Chemical Sciences*. 3, 35–43, **2013**.
- [31] Z. S. Ferrera, C. P. Sanz, C. M. Santana, J. J. S. Rodriguez ; *Trends Anal. Chem.* 23(7), 479, **2004**.
- [32] J. Szymanowski, W. Apostoluk, *J. Colloid and Interface Sci.* 228, 178, **2000**.
- [33] W. B. QI; *Kao Teng Hsueh Hsiao Hua Hsueh Pao.* 2, 385, **1981**.
- [34] E. Pramauro, C. Minero, E. Pelizzetti; *Ordered Media in chemical Separation*. W. L. Hinze, D. W. Armstrong; *Eds. ACS Symp. Ser. 342*, American Chemical Socitey. Washington D.C. 152, **1987**.
- [35] J. L. Manzoori, G. Karim-Nezhad, Iran. *J. Chem. Eng.* 24, 47, **2007**.
- [36] P. Grécias; *Chimie organique*. **2004**.
- [37] G. Burgot, J. L. Burgot; *Méthode instrumentale d’analyses chimiques et applications*.

Références bibliographiques

2002.

- [38] K. Randerath, G. Villars; Chromatographie sur couche mince. **1971.**
- [39] J. M. Bobbit, A. E. Schwarting, R. G. Gritter; Introduction à la chromatographie. **1972.**
- [40] M. Chavanne, A. Jullien, G. J. Odermato; Chimie organique expérimentale. **1991.**
- [41] S. Westholler; Chimie analytique, D. Boeck University. **1999.**
- [42] Encyclopaedia Universalis, Chimie analytique. **2004.**
- [43] D. R. Browning; Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris. **2000.**
- [44] S. Westholler; Chimie analytique, D. Boeck University. **1999.**
- [45] M. Chavanne, A. Jullien, G. J. Odermato; Chimie organique expérimentale. **1991.**
- [46] J. McMurry; Chimie organique, les grands principes, Paris. **2000.**

Résumé

La chimie de coordination des complexes de fer a toujours été un sujet intéressant grâce à ses diverses applications en particulier dans le domaine de la catalyse.

Ainsi, les bases de Schiff sont utilisées pour la complexation avec le fer. C'est pour cette raison que la synthèse d'une série de bases de Schiff obtenue par condensation de l'hydrazine avec des dérivés benzaldéhydes (salicyaldéhyde et *o*-anisaldéhyde) dans un rapport molaire respectivement **1 / 2** et dans l'éthanol absolu et le méthanol, a donné les bases de Schiff (MEM.1) et (MEM2). La synthèse de ces bases de Schiff a été suivie par une tentative de synthèse de leurs complexes métalliques avec le chlorure de fer (II). Les structures des produits imines synthétisés ont été élucidées grâce aux données spectrales RMN et IR.

Mots clés : ligands bases de Schiff, complexes de fer Spectroscopies, Salicyaldéhyde, Ortho-anisaldéhyde, Hydrazine.