

Université Assane Seck de Ziguinchor



UFR Sciences et Technologies

Département de Chimie



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

Synthèse et caractérisation de ligands imines bases de Schiff pour la complexation avec le fer

Présenté par

M *Moussa TOURE*

Sous la Direction de : **Dr. Mbaye Diagne MBAYE**, Enseignant-Chercheur (UASZ)

Soutenu publiquement le 01 février 2018

Devant le jury composé de :

Président :	Abdoulaye GASSAMA	Maître de Conférences	CAMES	(UASZ)
Rapporteur :	Mamadou LO	Assistant	CAMES	(UASZ)
Examineur :	Papa Aly GAYE	Assistant	CAMES	(UASZ)
Examineur :	Anastasia MANGA	Maître Assistante	CAMES	(UASZ)
Co-directeur :	Mbaye Diagne MBAYE	Maître Assistant	CAMES	(UASZ)
Superviseur :	Magatte CAMARA	Maître de Conférences	CAMES	(UASZ)

Remerciements

Grâce à Allah ce mémoire a été réalisé, louange à Allah pour le courage et la volonté sans lesquelles notre travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Ce travail a été effectué au Laboratoire Chimie et Physique des Matériaux "LCPM" de l'Université Assane Seck de Ziguinchor (UASZ). Il a été dirigé par **Mr Mbaye Diagne MBAYE**, Maître Assistant à l'université de Ziguinchor. Je tiens à lui remercier tout particulièrement pour sa disponibilité, ses conseils et ses compétences scientifiques qui m'ont permis de mener à bien mes travaux de recherche, d'enrichir mes connaissances et de m'initier aux techniques de laboratoire.

Mes sincères remerciements s'adressent au Professeur **Abdoulaye GASSAMA**, à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour m'avoir honoré de présider le jury de ce mémoire.

Je suis heureux de remercier sincèrement Dr. **Papa Aly GAYE** et Dr. **Anastasie MANGA**, enseignants chercheurs à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, d'avoir bien voulu examiner ce mémoire de master.

Je tiens également à remercier Dr. **Mamadou LO**, enseignant chercheur à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier très sincèrement l'ensemble des personnels de l'UFR Sciences et Technologies et plus particulièrement les enseignants chercheurs du département de chimie de m'avoir donné une bonne formation, leurs encouragements et conseils m'ont toujours donné l'espoir.

Mes remerciements vont également à l'endroit de **Mme Fatoumata Mb. SOUMARE CAMARA**, technicienne supérieure au LCPM de l'université Assane Seck de Ziguinchor, pour sa disponibilité et son abnégation. Elle n'a ménagé aucun effort pour mettre à notre disposition des solutions nécessaires pour les travaux pratiques depuis la première année.

Je remercie aussi l'ensemble des doctorants chimistes, très particulièrement à Mme **Charlotte SECK DIOUF** et M. **Daouda NDIAYE** de m'avoir réalisé les différentes analyses chimiques dans leur laboratoire d'accueil.

Je remercie également toute ma famille, mon frère **Mamadou TOURE** avec sa famille et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à mes études. J'ai enfin une tendre pensée à ma femme **Aïssatou SANE**, je te remercie pour ta patience et ta confiance tu m'as toujours encouragé, merci pour être avec moi.

Mes derniers remerciements qui sont les plus importants vont aux personnes les plus chères à mon cœur : mes parents. Je leur suis plus qu'extrêmement reconnaissant pour leurs encouragements, l'inspiration que je tire d'eux, leur soutien inconditionnel, leurs conseils plus qu'avisés et tout ce qu'ils m'apportent dans la vie de tous les jours. Je leur dois tout et rien de tout cela n'aurait été possible sans eux. **'Qu'Allah vous accueille dans son noble Paradis !'**

Table des matières

Remerciements	I
Table des matières	III
Liste des figures	V
Liste des Schémas	V
Liste des tableaux	VI
Liste des abréviations	VI
INTRODUCTION	1
Chapitre I : Etude bibliographique	2
I. Bases de Schiff	2
I.1) : Définition	2
I.2) : Classification de bases de Schiff	4
I.2.1 : Monodenté	4
I.2.2 : Bidenté et tridenté	5
I.2.3 : Tétradenté et pentadenté	6
I.3 : Les complexes	6
I.3.1 : Définition et classification d'un complexe métallique	6
I.3.2 : Structures géométriques des complexes	7
I.3.3 : Généralités sur le fer	7
I.3.4 : Complexes métal de transition bases de Schiff	8
I.3.5 : Domaine d'application des complexes bases de Schiff	9
I.4 : Complexes de fer-base de Schiff	11
I.4.1 : Complexes de fer symétrique	11
I.4.2 : Complexe de fer non symétrique	12
Chapitre II : Synthèse et caractérisation	15
II : Synthèse	15
II.1 : Synthèse de 1,2-bis(2-méthoxybenzylidène)hydrazine (B.3)	15
II.1.1 : Spectrométrie de masse SM	16
II.1.2 : Analyse par spectroscopie infrarouge IR	17
II.1.3 : Analyse par spectroscopie ^1H -RMN et ^{13}C -RMN	18

II.2 : Synthèse de 1,2-bis(3,4-dibromo-4-hydroxybenzylidène)hydrazine(B.5)-----	24
II.2.1 : Spectroscopie de masse SM. -----	25
II.2.2 : Analyse par infrarouge IR -----	26
II.2.3 : Analyse par RMN- ¹ H, RMN- ¹³ C et DEPT-135-----	27
II.3 : Synthèse de 3,4-benzilidenecyclobut-1-ène-1,2-diol (B.8) -----	31
II.4 : Synthèse de (E)-N-benzilidene-N,N-diméthylethane-1,2-diamine (B.11) -----	32
II.5 : Complexation du ligand (B.8) à partir du chlorure de fer(II) (C.1) -----	32
II.6 : Complexation du ligand (B.11) à partir du chlorure de fer(III) (C.2) -----	32
Chapitre III : Partie expérimentale-----	34
III : Généralité-----	34
III.1 : Techniques et appareil utilisés-----	34
III.1.1 : la chromatographie-----	34
III.1.2 : La spectroscopie -----	34
III.2 : Réactifs et solvants utilisés -----	35
III.3 : Mode opératoire -----	36
III.3.1 : Synthèse des ligands-----	36
III.3.2 : Tentative de complexation des ligands -----	38
CONCLUSION -----	40
Références bibliographiques -----	41
Résumé-----	43
ANNEXES -----	44

Liste des figures

Figure 1 : Base de Schiff monodentate et Complexe de Pd Base de Schiff monodentate	5
Figure 2 : Base de Schiff bidentée (NO et NN) et tridentée (ONO et NNO)	5
Figure 3 : Exemple de base de Schiff tétra et pentadentate (N2O2 et N2O3 donneurs).....	6
Figure 4: Complexes du Zn, Ni et Co respectivement	10
Figure 5: Structures globales des complexes de fer.....	11
Figure 6: Structures générales de deux complexes de fer non symétriques	12
Figure 7 : Structure des complexes de Co(II) et de Cu(II).....	13
Figure 8 : Structure de (b.3)	16
Figure 9 : Spectre de masse TOF-MS-ES du composé (B.3)	17
Figure 10 : Spectre infrarouge (IR) du composé B.3	18
Figure 11 : Structure du ligand (B.3) avec numérotation des carbones.....	19
Figure 12 : Spectre RMN- ¹ H du ligand (B.3) dans le CDCl ₃ (500MHz).....	20
Figure 13 : Superposition de RMN- ¹³ C et DEPT-135 (500MHz, CDCl ₃) de (B.3)	21
Figure 14 : Structurale de (B.3) présentant les corrélations dans RMN 2D	22
Figure 15 : Carte RMN-2D ¹ H- ¹³ C-HSQC du ligand (B.3) dans le CDCl ₃ (500MHz)	22
Figure 16 : Carte RMN-2D ¹ H- ¹ H-COSY du ligand (B.3) dans le CDCl ₃ (500 MHz).....	23
Figure 17 : Zoom de la carte RMN-2D ¹ H- ¹³ C-HMBC du ligand (B.3) (500 MHz, CDCl ₃)	24
Figure 18 : Spectre de masse TOF-MS-ES du ligand (B.5).....	26
Figure 19 : Spectre infrarouge du ligand (B.5)	27
Figure 20 : Structure globale avec numérotation des carbones du composé (B.5).....	27
Figure 21 : Spectre RMN-1H dans le DMSO-d ₆ (500MHz) du ligand (B.5).....	28
Figure 22 : Superposition de RMN- ¹³ C et le DEPT-135 du ligand (B.5).	29
Figure 23 : Spectre RMN-2D ¹ H- ¹³ C/HSQC du ligand (B.5) (500MHz, DMSO)	30
Figure 24 : Carte RMN-2D ¹ H- ¹³ C-HMBC du ligand (B.5) (500MHz)	30
Figure 25 : Les corrélations de HMBC en ² J et ³ J	31

Liste des Schémas

Schéma 1: Formation de base de Schiff.....	2
Schéma 2: Réaction générale de formation d'une base de Schiff	3
Schéma 3 : Processus réactionnel de la formation de l'imine	4

<i>Schéma 4 : Formation d'un complexe salen (A.25)</i>	9
Schéma 5 : Synthèse du complexe avec ligand pentadenté.....	10
<i>Schéma 6 : Procédé de synthèse du complexe de fer</i>	12
<i>Schéma 7 : Synthèse d'une base de Schiff [A.40], 66%.</i>	13
<i>Schéma 8 : Synthèse du 1,2-bis(2-méthoxybenzylidène)hydrazine</i>	15
<i>Schéma 9 : Synthèse de 1,2-bis (3,5-dibromo-4-hydroxybenzylidène)hydrazine (B.5)</i>	25
<i>Schéma 10 : Synthèse de 3,4-benzilidenecyclobut-1-ène-1,2-diol (B.8).....</i>	31
<i>Schéma 11 : Synthèse de (E)-N-benzilidene-N,N-diméthylethane-1,2-diamine (B.11)</i>	32
<i>Schéma 12 : Synthèse du complexe du ligand (B.8) à partir du chlorure de fer(II) (C.1)...</i>	32
<i>Schéma 13 : Complexation du ligand (B.11) à partir du chlorure de fer(III) (C.2)</i>	33

Liste des tableaux

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du fer	8
Tableau 2 : Bandes de vibrations caractéristiques du composé (B.3).	18
Tableau 3 : Déplacements chimiques des protons du ligand (B.3) (500MHz, CDCl₃).	20
Tableau 4 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN ¹H et ¹³C, ainsi que les corrélations COSY, HSQC et HMBC pour le ligand (B.3)	24
Tableau 5 : Bandes de vibrations caractéristiques du ligand (B.5)	27
Tableau 6 : Données RMN du ligand (B.5) (DMSO-d₆, 500MHz)	29
Tableau 7 : Les réactifs et les solvants utilisés	35

Liste des abréviations

CCM : Chromatographie sur Couche Mince	MHz : Méga Hertz
COSY : Correlation Spectroscopy	ppm : partie par million
DEPT : Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer	Rf : Rapport frontal
HMBC : Heteronuclear Multiple-Bond Correlation	RMN ¹ H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton
HSQC : Heteronuclear Single-Quantum Correlation	RMN ¹³ C : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone
m/z : masse/charge	SM : Spectrométrie de masse
	IR : Infra-Rouge
	TMS : Tétraméthylsilane (CH ₃) ₄ Si

INTRODUCTION

La chimie de coordination est née des travaux pionniers d'**Alfred Werner** au début du siècle dernier. Elle étudie les espèces moléculaires appelées complexes résultant de la fixation de ligands sur des cations métalliques.

Ces ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes donateurs au sens de Lewis. Parmi elles, on peut citer celles concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, **base de Schiff**. Ces derniers, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines.

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par **Hugo SCHIFF** [1], d'où leur nom (**bases de Schiff**), elles sont produites par la condensation des carbonyles avec des amines primaires.

Le grand intérêt accordé à ces composés est dû principalement à leur procédé facile de synthèse, leurs grandes stabilités thermiques ainsi que leurs grands pouvoir de coordination, en solution ou à l'état solide. Vu leurs propriétés physico-chimiques très variées, ces systèmes sont largement appliqués en médecine pour le traitement de plusieurs maladies [2] en biologie et en industrie dans la lutte contre la corrosion [3].

La chimie de coordination des complexes de Fer avec des ligands multi-dentate, en particulier avec les ligands **bases de Schiff**, a toujours été un sujet d'une attention considérable dû à ses diverses applications.

L'ensemble des propriétés potentielles que présentent les systèmes iminiques avec le fer dans le domaine de la catalyse, nous ont incité à entreprendre et à développer nos recherches dans ce domaine afin de synthétiser de nouvelles molécules (**base de Schiff**) susceptibles de présenter des propriétés similaires à celles citées dans la littérature.

Notre travail sera consacré à la synthèse des ligands imines **bases de Schiff** et leurs complexes en utilisant le **fer** comme métal de transition et de déterminer leurs structures.

Ainsi le travail réalisé outre l'introduction et la conclusion, se divise en trois chapitres :

Le chapitre I est une étude bibliographique sur les **bases de Schiff** et leurs complexes ainsi que leurs applications.

Le chapitre II sera consacré à la caractérisation des composés synthétisés et faire une étude comparative.

Enfin, **le chapitre III** qui constitue la partie expérimentale et les techniques générales.

Chapitre I : Etude bibliographique

Le présent chapitre est une étude bibliographique sur les propriétés physico-chimiques du fer (Fe), sur les ligands imines bases de Schiff ainsi que leurs complexes métalliques.

I. Bases de Schiff

La dernière grande famille d'intérêt est celle des bases de Schiff qui furent ainsi nommées d'après le nom d'Hugo Schiff, chimiste allemand (1834 – 1915).

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques de transition représentent une classe importante de chélates dans la chimie de coordination [4]. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts considérables ont été déployés pour développer les méthodes de synthèse de ces composés.

Cette catégorie de composés a été une sorte de modèle pour les ligands porphyrines et leurs complexes de métaux de transition qui ont suscité, pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs en se basant sur leurs importances dans le domaine biologique, médicinale, pharmaceutique, catalytique, magnétique ainsi que dans le domaine industriel [5].

I.1) : Définition

Une base de Schiff est à l'origine le produit de la réaction entre un composé carbonylé et une amine primaire. Par extension, on appelle base de Schiff tout produit comportant une double liaison C=N issue de la réaction entre un azote nucléophile et un composé carbonylé [5].

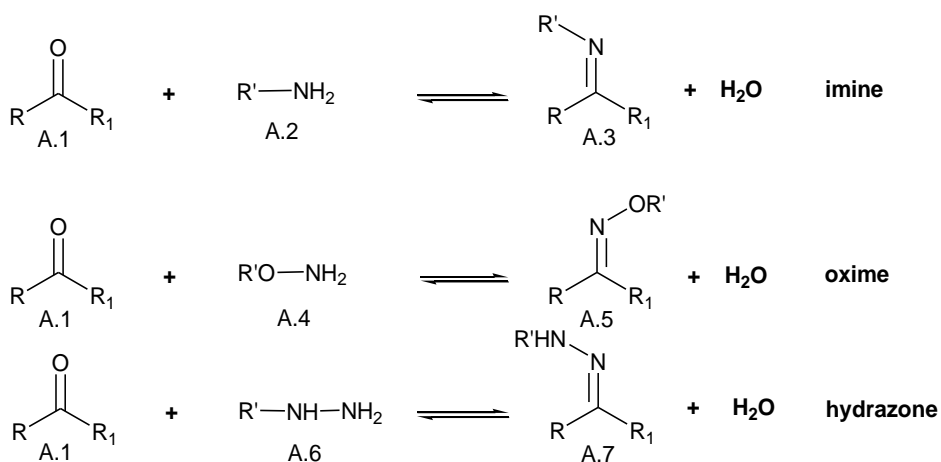


Schéma 1: Formation de base de Schiff

Une base de Schiff est définie comme tout produit comportant une fonction imine dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote est un groupement aromatique ou alkyle. Ce produit résulte de la réaction de condensation entre un azote nucléophile provenant d'une amine primaire et un composé carbonylé, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau [6].

Une base de Schiff est un analogue d'azote d'un aldéhyde ou cétone dans lequel le groupe C=O est remplacé par le groupe C=N-R.

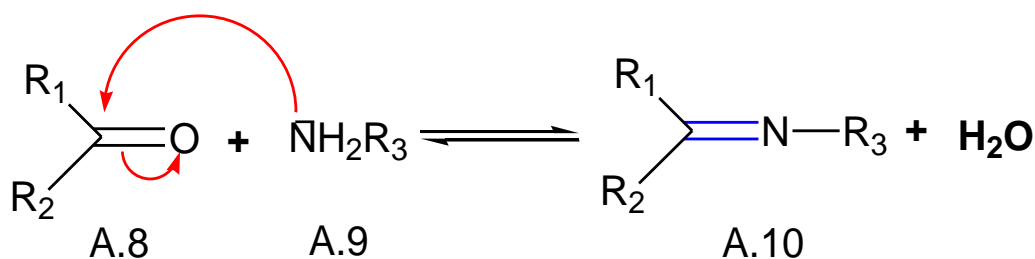
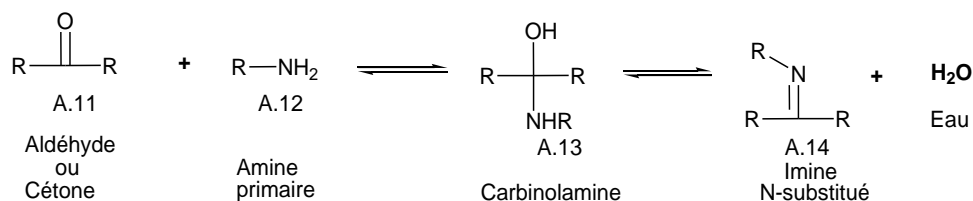
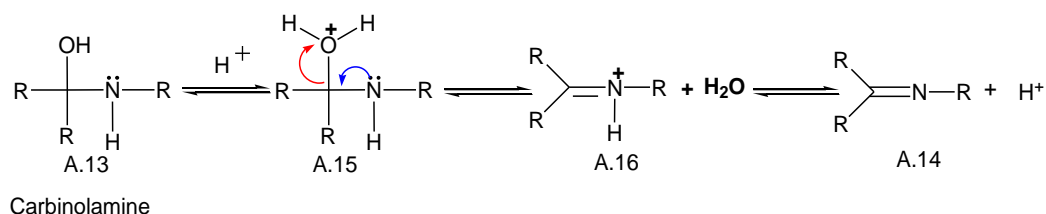


Schéma 2: Réaction générale de formation d'une base de Schiff

Les bases de Schiff qui contiennent des substituants aryles sont sensiblement plus stables et plus facilement synthétisées, tandis que celles qui contiennent des substituants alkyle sont relativement instables. Les bases de Schiff des aldéhydes aliphatiques sont relativement instables et facilement polymérisables [7] tandis que celles des aldéhydes aromatiques ayant une conjugaison efficace sont plus stables [8].

Dans la première partie du mécanisme, l'amine qui joue le rôle de nucléophile réagit avec l'aldéhyde ou la cétone (A.11) pour donner un composé d'addition instable appelé carbinolamine (A.13). Ce dernier étant un alcool, perd de l'eau par des voies catalysées par un acide ou par une base [9]. Typiquement, la déshydratation de la carbinolamine est l'étape limitante de la formation de la base de Schiff, c'est pourquoi la réaction est souvent catalysée par des acides. En général, les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones dans les réactions de condensation, conduisant à la formation des bases de Schiff (Schéma 3).

**Bilan de synthèse****Mécanisme de la synthèse****Schéma 3 : Processus réactionnel de la formation de l'imine****I.2) : Classification de bases de Schiff**

Les bases de Schiff sont une classe importante dans les produits organiques.

Sur la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs structures : monodentate, bidentates, tridentates, tétradentates ou polydentates capables de former des complexes très stables avec les métaux de transition.

I.2.1 : Monodenté

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 dative. Cette base est illustrée par l'exemple ci-dessus à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde et l'aniline avec le *p*-bromo-benzaldéhyde suivie par une déshydratation (A.15 et A.16).

Dans ce type de ligands, la présence d'un seul atome d'azote comme donneur ne peut stabiliser le complexe, bien que Kuzmina et Coll [10] aient pu former, avec les ligands illustrés, un complexe de palladium stabilisé par l'interaction : Pd...H (A.17).

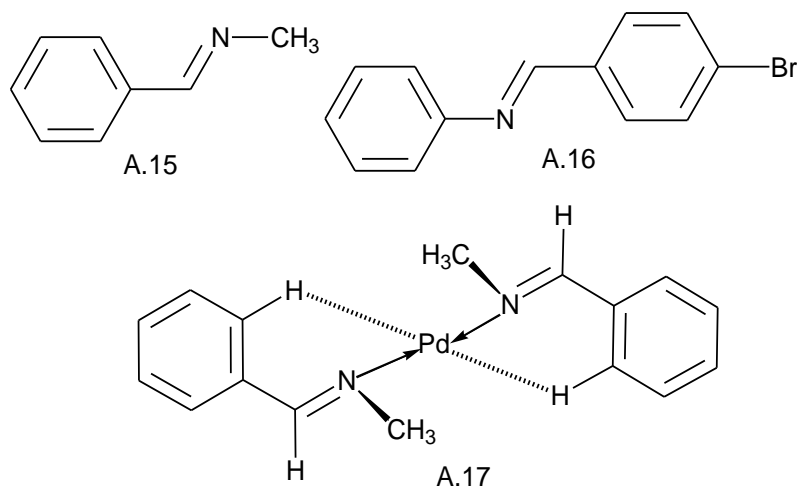


Figure 1 : Base de Schiff monodentate et Complexe de Pd Base de Schiff monodentate

I.2.2 : Bidenté et tridenté

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être O,N ou bien N,N tels que les composés suivants (**figure 2**). L'utilisation des ligands tri-dentates 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 tri-dentates qui ont un site (ONO) ou (NNO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des complexes stables [11].

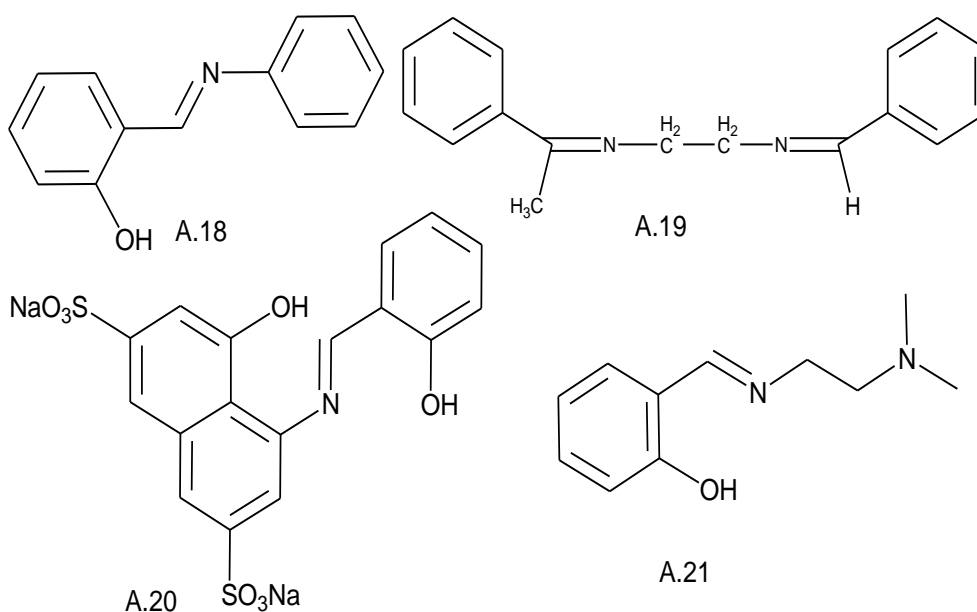


Figure 2 : Base de Schiff bidentée (NO et NN) et tridentée (ONO et NNO)

I.2.3 : Tétradenté et pentadenté

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leurs structures relatives. Un grand nombre des bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicyaldéhyde ou autres composés apparentés [12].

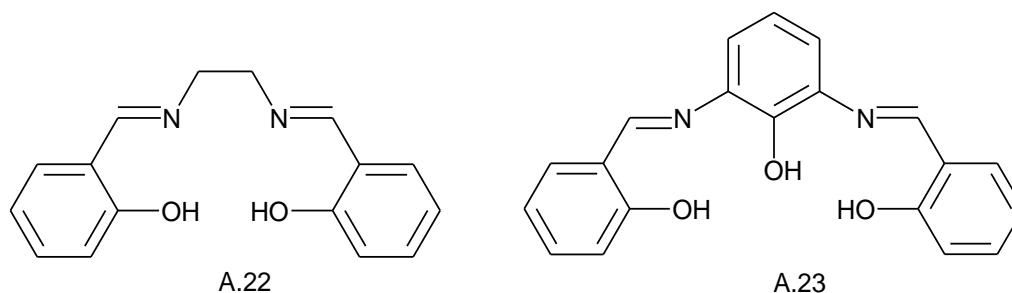


Figure 3 : Exemple de base de Schiff tétra et pentadentate (N2O2 et N2O3 donneurs)

I.3 : Les complexes

I.3.1 : Définition et classification d'un complexe métallique

En chimie, un complexe est constitué d'un atome ou d'un ion central, qui est généralement métallique et qu'on appelle le centre de coordination, et d'un réseau périphérique de molécules ou d'ions qui l'entourent, ils sont à leur tour connu en tant que ligands ou d'agents complexants. De nombreux composés contenant des métaux, en particulier ceux des métaux de transitions, sont des complexes de coordination.

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. Ainsi, les complexes dont les formules des ligands organisées autour d'un seul ion centrale sont dit monométalliques (ou mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (bi-nucléaires), tri-métalliques (tri-nucléaires), polymétalliques (polynucléaires).

I.3.2 : Structures géométriques des complexes

Une vaste gamme de coordinence est possible (généralement de 2 à 9).

Les valeurs les plus fréquentes sont 4 et 6.

Trois facteurs déterminent la coordinence d'un complexe :

- La taille de l'atome ou de l'ion central,
- Les interactions stériques entre les ligands,
- Les interactions électroniques [13].

La multiplicité de leurs degrés 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 le fer

Dans la classification périodique, le Fer se place dans la première série des métaux de transition entre le Manganèse et le Cobalt (cf tableau périodique). Ces propriétés chimiques sont voisines de celles du Cobalt.

L'isotope le plus abondant a une masse atomique (*A*) de 56, son numéro atomique (*Z*) est 26, de symbole **Fe** 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 et malléable qu'on peut modeler sans fondre. Les propriétés mécaniques dépendent de la pureté et sont en particuliers grandement modifiées dans les aciers (alliage avec le carbone et divers éléments). Elles peuvent être très améliorées par des traitements thermiques.

En outre, le fer subit une importante corrosion, ce qui explique qu'il subsiste peu d'objets anciens façonnés dans ce métal, par comparaison à ceux qui sont en Or, en Argent ou en Cuivre. Le fer est l'élément de transition le plus abondant, constituant 5% [14] en masse de la croûte terrestre. On ne le trouve pas sous l'état métallique à la surface terrestre. Le fer se trouve toujours dans la nature sous forme de composés chimiques ou d'alliages dans les météorites.

Tous les degrés d'oxydation du fer sont connus de +2 à +8 mais les plus courants sont +2 et +3. Le fer +3 est plus stable que le fer +2 malgré une énergie d'ionisation plus grande de 30,64 eV au lieu de 16,18 eV pour le fer +2. Ceci tient au fait que, pour la troisième ionisation, le fer perd son électron sur la couche *d* et a donc une configuration électronique relativement stable avec une couche *d* à moitié pleine et 5 électrons célibataires [14].

Les métaux de transition présentent une sous couche d'orbitale *d* incomplètement occupée en électrons. Les cinq orbitales *d* se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund.

L'ion fer(III) occupe classiquement une géométrie pyramide à base carrée, similaire à celle de Mn (III), avec un ligand exogène lié en position axiale [15].

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du fer

PROPRIETES	Fe
Classification périodique	VIII _B
Numéro atomique	26
Masse atomique	55,847 g/mol
Masse volumique à 20°C	7.87x10 ⁻³ kg/m ³
Masse volumique à 1556°C	7.03 g/cm ³
Couche électronique externe	4s ² 3d ⁶
Electronégativité (Pauling)	1.83
Energie de première ionisation	762.5 kJ/mol
Energie de vaporisation	349.6kJ/mol
Conductivité électronique	9.93x10 ⁶ s/m
Température de fusion	1535 °C
Température d'ébullition	2750°C
Rayon métallique	0.127 nm
Rayon ionique Fe ²⁺	0.075 nm
Rayon ionique Fe ³⁺	0.069 nm

I.3.4 : Complexes métal de transition bases de Schiff

Les métaux de transition sont les plus usités pour former des complexes base de Schiff intéressants du point de vue de leurs stabilités thermiques, leurs intérêts et la versatilité de leurs applications, leurs synthèses et leurs études dans différents domaines restent encore d'actualité. Il est connu que la présence d'ions métalliques liés à des composés biologiquement actifs peut améliorer considérablement leurs activités [16].

Un nombre considérable de complexes base de Schiff sont d'un intérêt biologique potentiel, nombreux sont utilisés comme modèles réussis de composés biologiques.

Non seulement ils jouent un rôle majeur dans le développement de la chimie de coordination moderne, mais aussi ils peuvent être trouvés à des points clés dans le développement de la biochimie inorganique, la catalyse et les matériaux optiques.

Les complexes de métaux bases de Schiff trouvent des applications industrielles, biologiques, ils sont antifongiques, antibactériennes, anticancéreuses, antivirales et herbicides [17].

Cependant, l'étude systématique n'était pas étendue jusqu'à ce que l'équipe de Pfeiffer y soit associée, elle a rapporté 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** ».

Des complexes métalliques utilisant des ligands salen ou des bases de Schiff linéaires mixtes diversement substitués ont été synthétisés assez récemment par E. Jacobsen et Harvard [18]. Ce sont des catalyseurs efficaces de plusieurs réactions intéressantes en synthèse asymétrique.

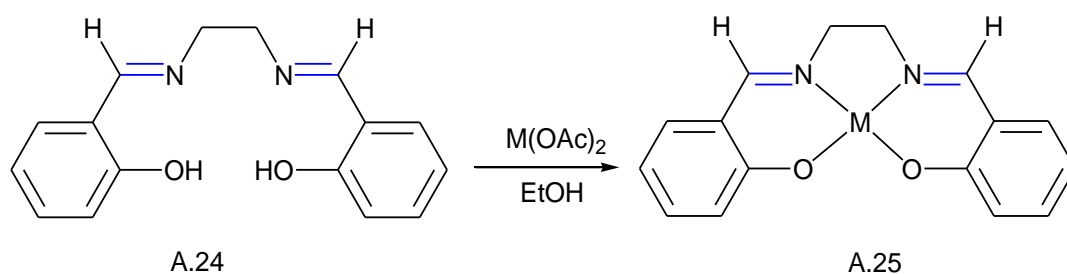


Schéma 4 : Formation d'un complexe salen (A.25)

I.3.5 : Domaine d'application des complexes bases de Schiff

Grace à leurs importances dans la vie humaine, les complexes bases de Schiff sont employés dans divers domaines, parmi lesquels on peut citer leurs utilisations :

En catalyse, les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employées dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple: des réactions d'époxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition [19]. Des complexes de Co(II) à la base de Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfines. Certains complexes de cuivre, attachés à des acides aminés, augmentent le taux d'hydrolyse plus que l'ion de cuivre (II) seul [19].

Le processus d'oxydation de l'électrode du complexe **Fe(III)** base-Schiff montre une réponse électro-catalytique pour l'oxydation sélective des acides aminés. Les électrodes modifiées ont montré une excellente activité catalytique dans le domaine d'oxydation des acides aminés et ceci à des potentiels positifs essentiellement en solution acide.

En biologie, ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec le Co et le Fe montrent une activité bactériostatique vers *B. Subtilis*, *E. Coli* et *S. Aureus* [20].

Les bases de Schiff dérivées d'amines condensées avec salicylaldehyde ou orthovanilline et leurs complexes de zinc, nickel et de cobalt qui sont préparés par Hassan Keypour et coll [21], ont montré une activité antibactérienne vis-à-vis des trois bactéries Gram-positifs, trois autres de Gram-négatifs et aussi contre deux levures : *C. tropicalis* et *C. albicans*. Ils ont réalisé aussi le clivage de l'ADN qui a été examiné en utilisant des expériences d'électrophorèse sur le gel.

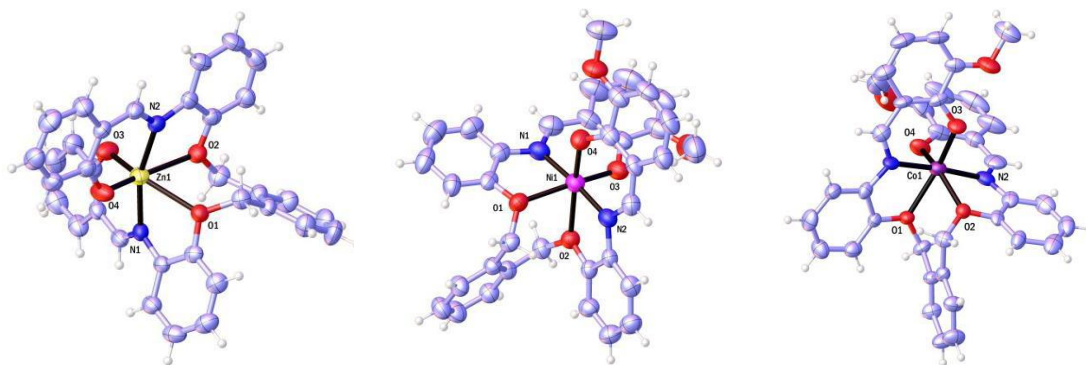


Figure 4: Complexes du Zn, Ni et Co respectivement

Les complexes du Fe(II), Zn(II) et Ni(II) qui sont préparés par Charef et coll [22], à partir d'un dérivé d'amine et salicylaldehyde, sont utilisés comme un antioxydant, antibactérien et aussi un antimicrobien vis-à-vis des bactéries Gram-positifs et Gram-négatifs.

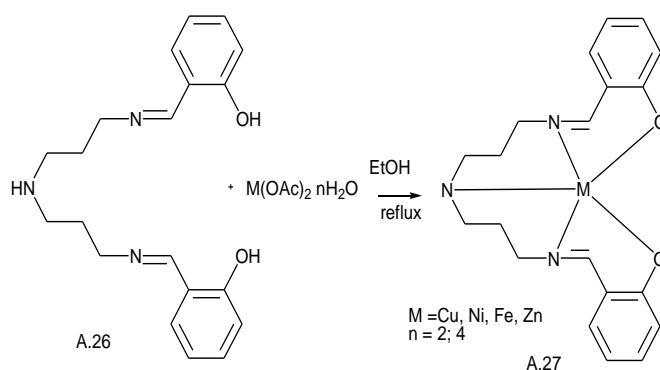


Schéma 5 : Synthèse du complexe avec ligand pentadenté

En magnétisme, ils sont utilisés comme aimants moléculaires (de tailles étendues) ou molécules à haut spin (de tailles nanométriques).

Mostafa El-Behery et coll [23], ont synthétisé des complexes de cuivre, nickel, cobalt et de fer à partir d'un seul ligand suivi de leur étude magnétique. Ils ont constaté que le moment magnétique du complexe bi-nucléaire Fe (III) est très faible par rapport à la valeur calculée

pour les deux autres complexes et ils ont prouvé par la suite qu'il montre des interactions antiferromagnétiques.

I.4 : Complexes de fer-base de Schiff

Les complexes fers(III) bases de Schiff, dérivés de l'aldéhyde salicylique et des polyamines, sont connus pour leurs propriétés magnétiques. Le fer est le métal le plus abondant présent sur les sites actifs d'un grand nombre de métallo-enzymes. La synthèse, la conception et la caractérisation de complexes de fer bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie de coordination du fait de leur importance en tant que structure mimant le fer contenu dans les enzymes comme catalyseur d'oxydation.

Certains complexes de fer(III) mononucléaires ont été préparés pour explorer leur activité de dioxygénase. En particulier, les oxygénases de fer non-hémunique sont devenus des cibles attrayantes pour lesquelles d'importants efforts de recherche, vers la synthèse d'analogues à petites molécules de leurs sites actifs, sont fournis. Le fer joue un rôle unique dans les systèmes biologiques, les enzymes contenant du fer sont d'une importance cruciale dans les réactions de transfert d'électrons et dans l'activation et le transport de petites molécules, tels que l'oxygène moléculaire.

I.4.1 : Complexes de fer symétrique

Deux ligands bases de Schiff ont été préparés par la condensation de la 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde avec l'*o*-phénylène-diamine ou l'éthylène-diamine dans un rapport molaire de **2:1** dans le méthanol par Bhattacharjee et coll. [24], avec des rendements de **78** et **73** % respectivement. Les auteurs 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** %. La structure globale des deux complexes est donnée dans la figure ci-après.

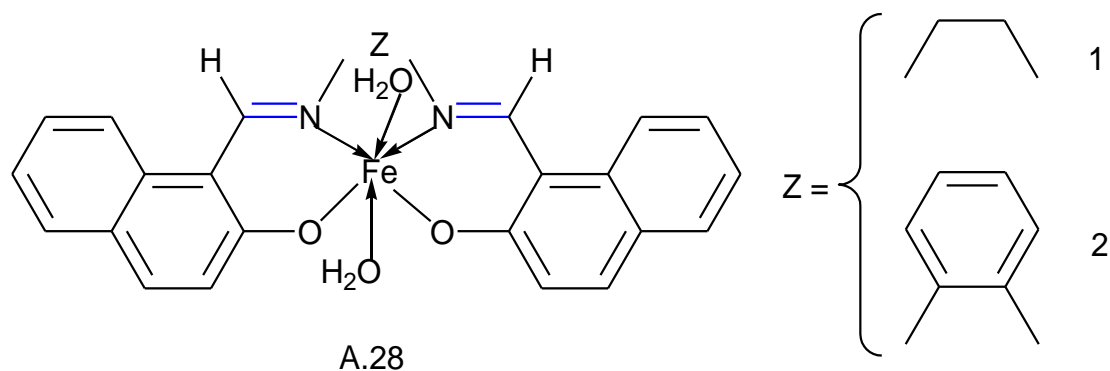


Figure 5: Structures globales des complexes de fer

I.4.2 : Complexe de fer non symétrique

En 2013, Nagajothi et coll. [25] ont synthétisé deux complexes de fer(III) dérivés de ligands base de Schiff, obtenues par condensation de l'*o*-phénylènediamine, l'aldéhyde salicylique et 2-hydroxy naphhtaldéhyde / acétylacétone dans le méthanol à 70°C. La structure générale des deux complexes est représentée dans la figure 6.

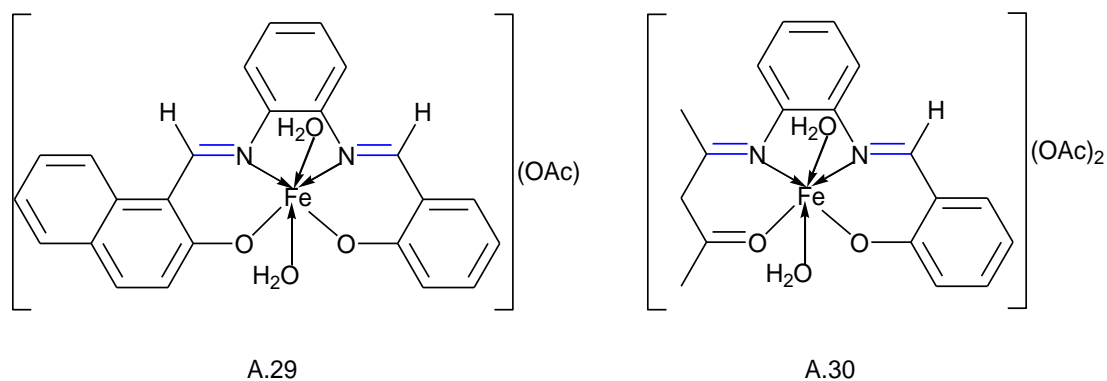


Figure 6: Structures générales de deux complexes de fer non symétriques

Les complexes étudiés ont été testés contre les bactéries *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et des champignons, ces derniers confirment qu'ils sont de bons agents antibactériens et antifongiques.

- Le complexe de fer base de Schiff, Fe(III)-base de Schiff étudié sur une surface modifiée a été synthétisé en une seule étape par Saghatforoush et coll. [26], selon le procédé indiqué dans le schéma réactionnel ci-après. La structure du complexe a été confirmée par analyse élémentaire et infrarouge.

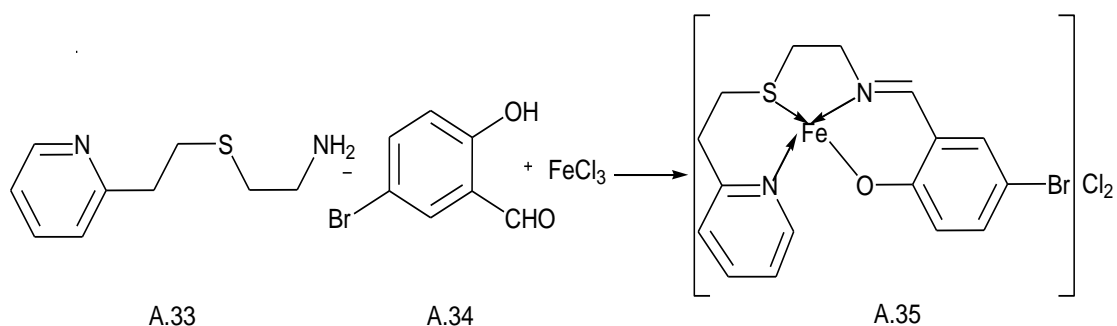


Schéma 6 : Procédé de synthèse du complexe de fer

- A. M. Hamil et coll. [27] ont synthétisé des complexes de Co(II) et de Cu(II) avec des bases de Schiff dérivées d'*o*-phénylènediamine et 2-hydroxycétophénone. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques (RMN et IR) et par l'analyse

élémentaire (C, H et N). Il a été trouvé que les deux ligands se lient aux centres métalliques de manière tétradentée à travers les deux atomes d'azote et les deux atomes d'oxygène. Ces complexes ont montré une meilleure activité antibactérienne par rapport aux bases de Schiff non complexées [28].

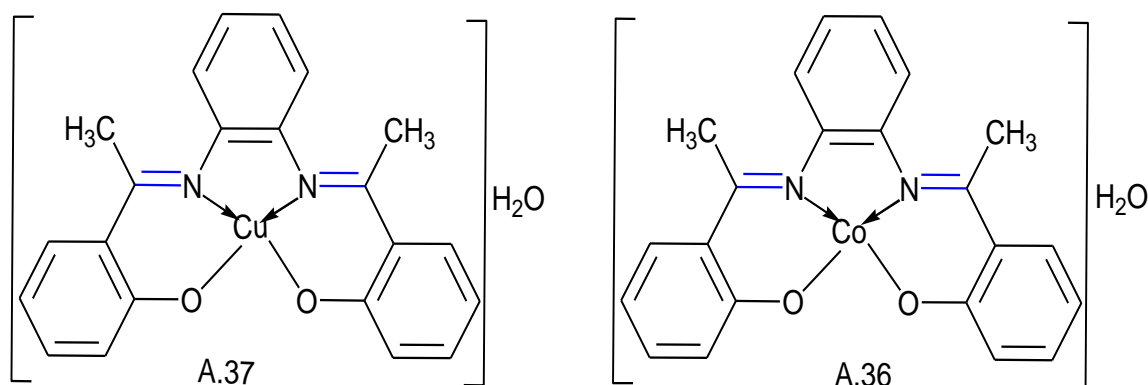


Figure 7 : Structure des complexes de Co(II) et de Cu(II)

- S. R. Yaul et coll [29] ont pu synthétiser un ligand base de Schiff ((E)-N-(1-(5-chloro-2-hydroxy-4-methylphenyl)éthylidène)-4-nitrobenzohydrazide) {A.40}, par la condensation de l'hydrazide 4-nitrobenzoyl et 2-hydroxy-5-chloro-4-méthylacétophénone, suivant la réaction suivante:

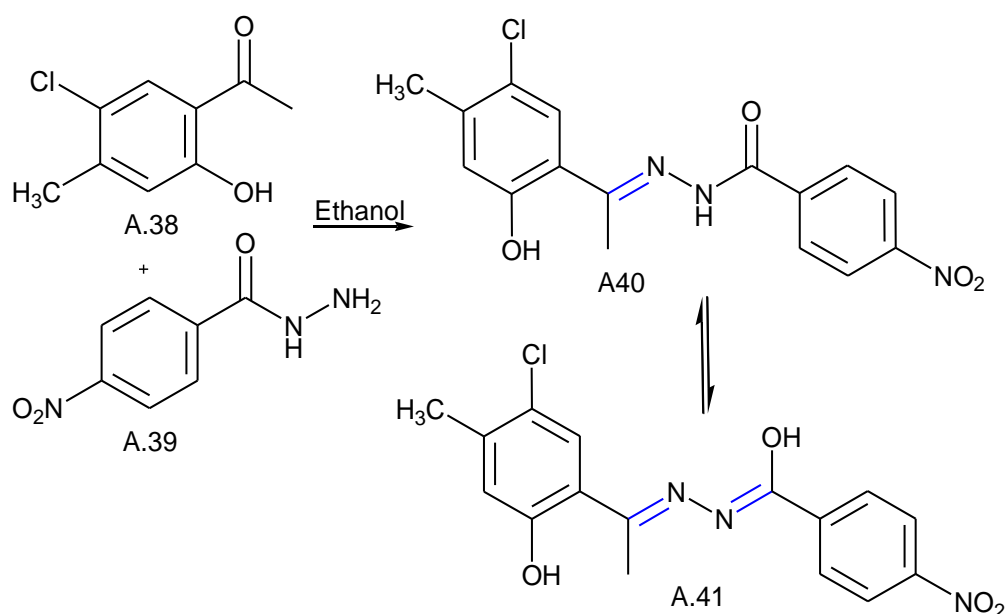


Schéma 7 : Synthèse d'une base de Schiff [A.40], 66%.

Ce ligand a été utilisé pour préparer des complexes avec les ions métalliques Ti(III), V(IV), Cr(III), Zr(IV), Mn(III) et le Fe(III). L'analyse élémentaire de ces complexes montre une stœchiométrie M : L de 1 : 1.

D'après ce qui a été fait, nous avons pu voir l'intérêt de la base de Schiff en tant que ligand pour les complexes. Nous avons vu également l'implication des complexes bases de Schiff dans plusieurs domaines (médecine, biologie, catalyse...) ; et le développement de ce type de composés est en plein essor.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

Nous nous sommes proposés dans ce travail l'élaboration d'une série de substrats organiques utilisés comme agents complexants le fer (métal de transition).

Après avoir décrit la synthèse des ligands imines et des complexes, les caractérisations spectroscopiques étaient une étape déterminante à l'identification de nos composés. Par conséquent, la spectrométrie de masse (SM), l'infrarouge (IR) ainsi que la RMN ont été mises en œuvre pour confirmer les structures des composés synthétisés afin de pouvoir distinguer entre les réactifs de départ et les produits formés. L'avancement des réactions a été suivi sur plaque CCM. La complexation a été effectuée sans analyse spectroscopique des ligands synthétisés.

II : Synthèse

II.1 : Synthèse de 1,2-bis(2-méthoxybenzylidène)hydrazine (B.3)

Le 1,2-bis(2-méthoxybenzylidène)hydrazine (B.3) est obtenu par réaction de double condensation de l'hydrazine hydraté (B.2) avec l'ortho-anisaldéhyde (B.1) dans l'éthanol en présence de H_2SO_4 (en quantité catalytique). Après un reflux de 3 heures nous avons obtenu le produit (B.3) [89,88%] (Schéma 8).

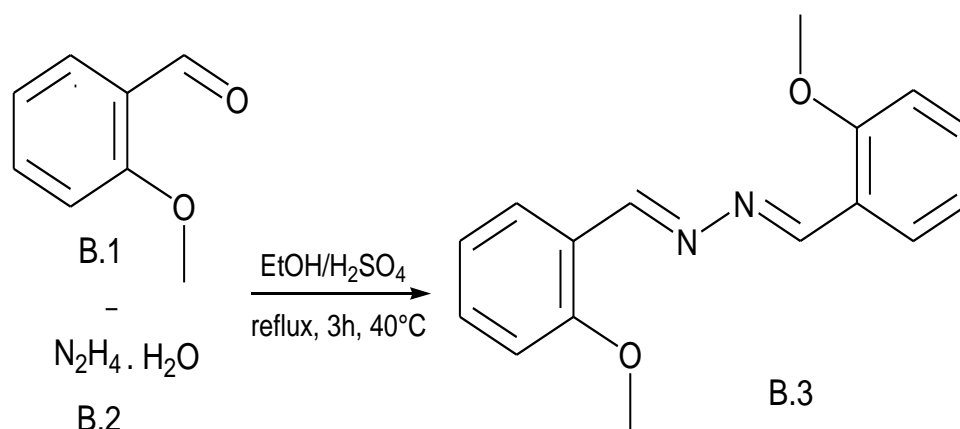


Schéma 8 : Synthèse du 1,2-bis(2-méthoxybenzylidène)hydrazine

En réalité, cette réaction d'addition nucléophile pourrait, en théorie, donner deux types de produits : structure (B.3) et aussi structure (b.3)

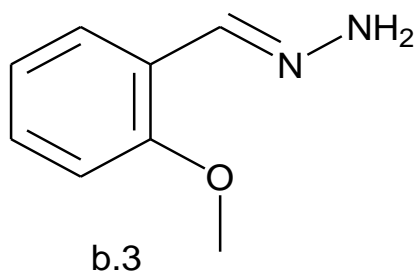


Figure 8 : Structure de (b.3)

Cependant, la réaction n'a apparemment pas eu lieu pour donner un produit isolable du genre (b.3) à 40 C°. Du moment que la réaction d'addition nucléophile de l'hydrazine avec le *o*-anisaldéhyde n'a donné qu'un seul produit (addition sur les deux sites), les processus ne devront pas être compétitifs et l'addition est donc consécutive sur les deux groupes carbonyles. Le produit obtenu (B.3) a été identifié par la considération de son RMN-¹H montrant la symétrie de la molécule et sur la base des évidences spectroscopiques infrarouge. L'identification de la structure du composé (B.3) a été établie grâce aux données spectrales de la masse, l'infrarouge et la RMN.

II.1.1 : Spectrométrie de masse SM

Le composé (B.3) est mis en œuvre par spectroscopie de masse (SM) en mode TOF-MS en utilisant le DMSO comme solvant.

Le spectre de masse haute résolution électro-spray en mode d'ionisation positif (SMHRES +) du composé (B.3) montre un pic d'ion moléculaire à m/z 269,1296 avec une abondance relative de 100% correspondant à la masse du ligand protoné ($M^+ + H$) avec une formule brute $C_{16}H_{16}N_2O_2$. Ceci est confirmé par le calcul qui donne une masse de 268,1212 g/mol. Ces informations sont illustrées dans la **figure 9** ci-après.

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

203 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 10 closest results for each mass)

Elements Used :

C: 0-40 H: 0-1000 N: 0-5 O: 0-10

XEVO-G2XSQTOF#NotSet

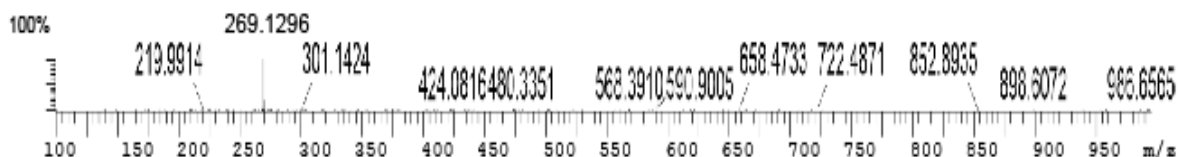
15-Sep-2017 14:22:34

CS_T3 319 (2.969) Cm (319:322-(270:290+394:418))

1 : TOF MS

ES+

4.57e+006



Minimum: -1.5

Maximum: 20.0 5.0 50.0

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	i-FIT	Norm	Conf(%)	Formula
269.1296	269.1290	0.6	2.2	9.5	258.6	n/a	n/a	C16 H17 N2 O2

Figure 9 : Spectre de masse TOF-MS-ES du composé (B.3)

II.1.2 : Analyse par spectroscopie infrarouge IR

Parmi les bandes caractéristiques de 1,2-bis(2-méthoxybenzylidène)hydrazine (**B.3**), l'identification de la bande de valence à 1615 cm^{-1} est capitale car correspond au groupement imine ($\text{C}=\text{N}$). L'absence de la bande d'absorption du groupement NH_2 est très significative prouvant que l'addition s'est passée sur deux sites carbonyles de deux molécules d'*o*-anisaldéhyde. Outre cette absorption, l'absence de la bande de valence du carbonyle de l'*o*-anisaldéhyde indique la condensation totale.

Le spectre présente une absorption au voisinage de 3005 cm^{-1} attribuée aux CH -aromatique et la bande de déformation intense vers 752 cm^{-1} est caractéristique d'un noyau aromatique ortho-disubstitué. Celle du groupement ($\text{C}-\text{O}$) de l'aromatique est située à 1247 cm^{-1} [30-31]. En outre, une bande aux alentours de 1466 cm^{-1} est à relever pour le (**B.3**), elle constitue la vibration de valence des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ du squelette hydrocarboné [32]. On trouve également une bande moyenne vers 1023 cm^{-1} correspondant au méthoxy comme le montre la **figure 10** ci-après.

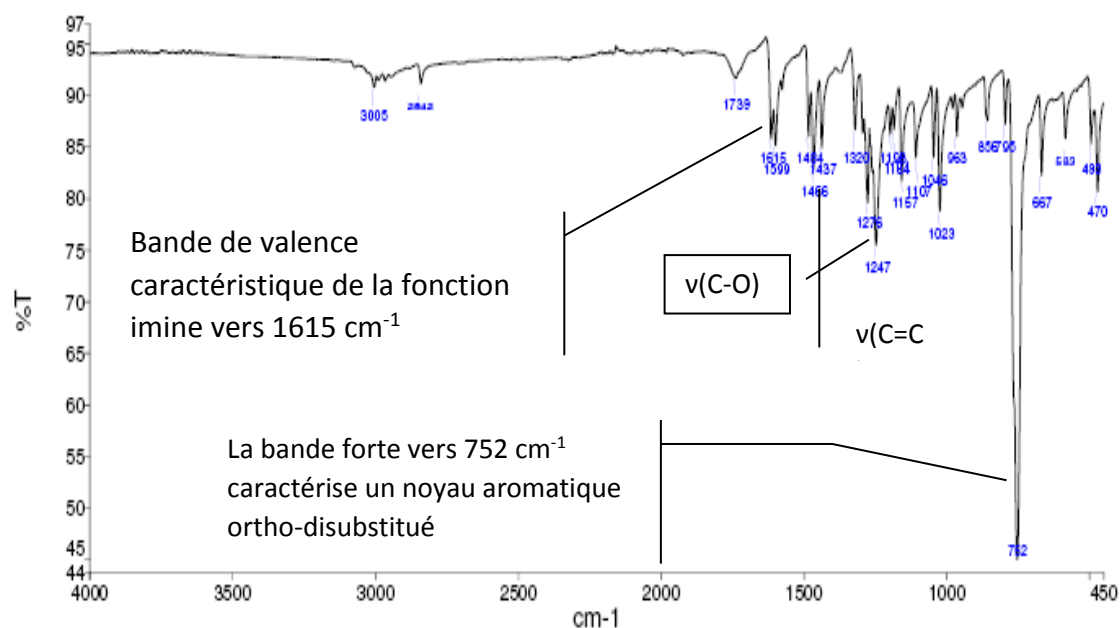


Figure 10 : Spectre infrarouge (IR) du composé B.3

La totalité des bandes de vibration les plus significatives de ce composé (B.3) sont rassemblées dans le tableau suivant.

Tableau 2 : Bandes de vibrations caractéristiques du composé (B.3).

Groupements fonctionnels	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorbance
C=N	1615	Moyenne
C=C (Ar)	1466	moyenne
C-O (Ar)	1247	moyenne
CH ₃ -O	1023	moyenne
C-H (Ar)	3005	faible

II.1.3 : Analyse par spectroscopie ¹H-RMN et ¹³C-RMN

Une analyse structurale du composé (B.3) a été menée par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone sur un spectromètre (500 MHz) dans du CDCl₃ utilisant le TMS comme référence interne.

Ce travail commence par la numérotation des pics 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** (couplages 1J) et **HMBC** (couplages $n>1J$) et **COSY**.

La structure globale de 1,2-bis(2-méthoxybenzylidène)hydrazine synthétisé est donnée ci-dessous, avec numérotation des carbones:

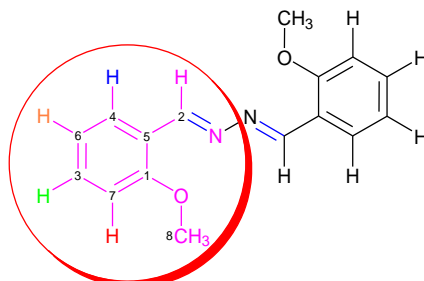


Figure 11 : Structure du ligand (B.3) avec numérotation des carbones

Le noyau aromatique étant ortho-disubstitué avec des substituants différents, les quatre protons du noyau aromatique ne sont pas isochrones et donneront quatre signaux.

Les protons **H₄** et **H₃** sont déblindés par effet mésomère attracteur du groupement azométhine (**CH=NR**) tandis que les protons **H₆** et **H₇** sont blindés par effet mésomère donneur du groupement méthoxy (**O-CH₃**).

Le spectre **RMN-¹H** présente principalement des signaux entre **6,94 ppm** et **9,12 ppm** car tous les carbones de la structure sont hybridés en **sp²** à l'exception du groupement méthoxy hybridé en **sp³**.

Il faut mentionner que le signal du solvant protoné résiduel est mélangé à ceux des protons aromatiques, il apparait vers **7,26 ppm**.

Par conséquent, parmi les quatre multiplets visualisés dans la zone aromatique d'une part on identifie deux doublet dédoublés (dd) **H₇** et **H₄** qui sortent respectivement à **δH 6,94 ppm** ($J_{ortho} = 8,3 \text{ Hz}$ et $J_{méta} = 2,1 \text{ Hz}$) et **δH 8,13 ppm** (J_{ortho} et $J_{méta}$) d'autre part deux doublet de triplet (dt) **H₃** et **H₆** qui résonnent respectivement à **δH 7,44 ppm** (J_{ortho} et $J_{méta}$) et **δH 7,02 ppm**, c'est-à-dire un proche voisin en méta et deux proches voisins en ortho.

Ainsi, la présence du singulet aliphatique déblindé à **δH 3,98 ppm** intégrant pour trois protons (**H₈**), correspond au méthoxy (**Figure 12**).

En fin la résonance du signal singulet à **9,11 ppm** correspond au proton azométhine **H₂** qui est très déblindé (champs faibles). Il faut noter que les protons azométhine sont déblindés par rapport aux protons aromatiques à cause de l'effet du cône d'anisotropie, comme il est indiqué dans la littérature [33].

NB : 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, les groupes **électro-donneurs** augmentent la **densité électronique** autour du **H** et exaltent le **blindage**. Les groupes **électro-attracteurs** diminuent la **densité électronique** autour du **H** et provoquent le **déblindage**.

Les protons aromatiques ne sont soumis qu'à deux types de couplages (ortho et méta). La multiplicité d'un signal d'un proton aromatique nous informe donc sur son voisinage immédiat.

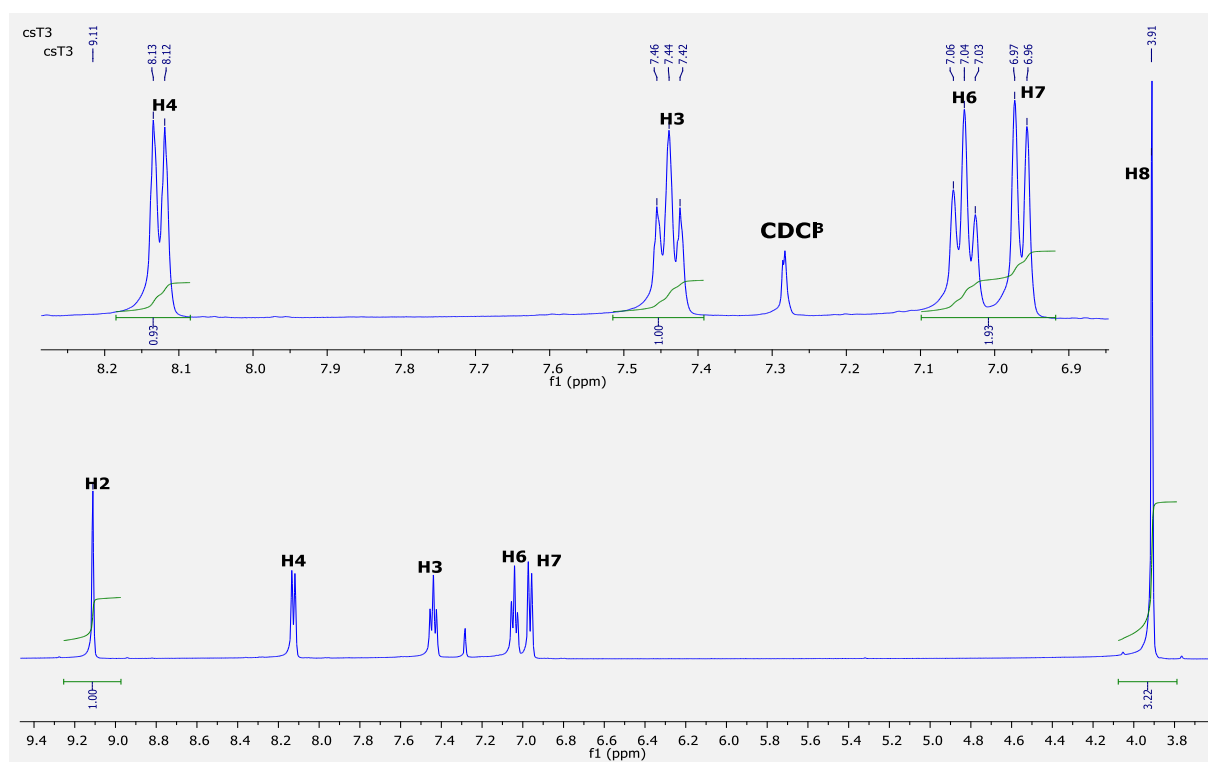


Figure 12 : Spectre RMN-¹H du ligand (B.3) dans le CDCl₃ (500MHz)

Le tableau 3 ci-après, regroupe les principaux déplacements chimiques des protons qui constituent la molécule.

Tableau 3 : Déplacements chimiques des protons du ligand (B.3) (500MHz, CDCl₃).

<i>d(ppm)</i>	9,11	8,13	7,44	7,02	6,94	3,98
<i>Proton</i>	H ₂	H ₄	H ₃	H ₆	H ₇	H ₈
<i>Multiplicité</i>	<i>s</i>	<i>dd</i>	<i>dt</i>	<i>dt</i>	<i>dd</i>	<i>s</i>
<i>J(Hz)</i>	-	8 ; 2,1	7,8 ; 2,3	8,1 ; 2,1	7,9 ; 2,3	-

Le spectre RMN ^{13}C (**figure 13**) indique la présence de 4 carbones aromatiques (4 méthines). Il nous indique aussi la présence d'un méthoxy et le carbone azométhine, le spectre prouve la symétrie de la molécule en laissant apparaître 8 carbones.

Ainsi, les deux résonances fortement déblindés correspondent aux carbones C1 (Ar) lié à l'atome d'oxygène (**159,11 ppm**) et C2 de l'azométhine à **δc 157,53 ppm**.

Le DEPT-135 montre la disparition des résonances à **159,11 et 122,83 ppm** comme illustré dans la figure 13, correspondant aux carbones quaternaires.

Le carbone C4 ortho à **δc 127,33 ppm** et le carbone C3 para à **δc 132,38 ppm** sont plus déblindé du fait de l'effet de la conjugaison par rapport à l'imine. Les résonances à **δc 120,79** et **111,18 ppm** correspondent respectivement aux carbones **6** et **7** moins déblindés du fait de l'effet mésomère donneur du méthoxy. Enfin un groupement aliphatique déblindé apparaît à **55,62 ppm**, correspondant au méthoxy (OMe).

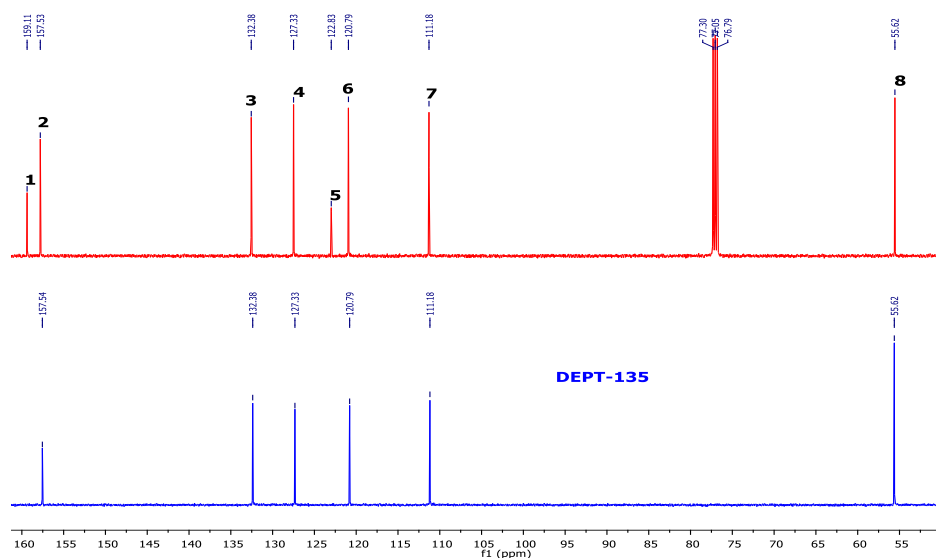


Figure 13 : Superposition de RMN- ^{13}C et DEPT-135 (500MHz, CDCl_3) de (B.3)

Les méthodes expérimentales en RMN 1D ont été utilisées pour accéder aux relations de proximité. Le passage à 2D permet d'établir des corrélations entre deux noyaux différents à longue distance. Sur les spectres les taches hors diagonale représentent les corrélations entre noyaux adjacents.

Des spectres ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, DEPT-135 et de corrélation homonucléaire ^1H - ^1H -COSY et hétéronucléaire HSQC et HMBC ont été enregistrés pour le composé (B.3) afin de mettre en évidence les différentes corrélations dans l'intervalle aromatique (**Figure 14**).

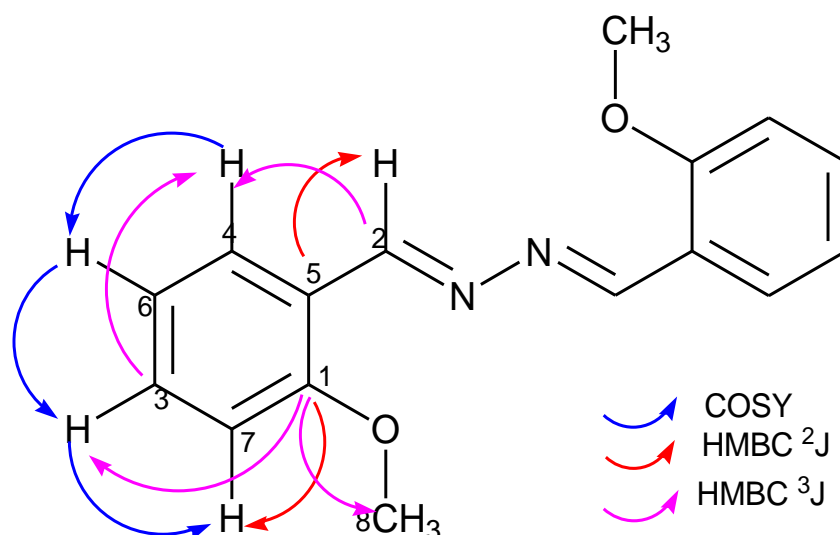


Figure 14 : Structurale de (B.3) présentant les corrélations dans RMN 2D

II.1.3.1 : ^1H - ^{13}C -RMN/HSQC

L'expérience HSQC permet d'affecter le signal de chaque proton à celui de son propre carbone, on parle de couplage magnétique direct en 1J ^1H - ^{13}C . Le HSQC nous permet de faire un discernement des carbones porteurs d'hydrogène des carbones quaternaires.

Par conséquent on observe les corrélations suivantes illustrés dans la **figure 15** : $\text{C}2 \leftrightarrow \text{H}2$ (157,53/9,11) ; $\text{C}3 \leftrightarrow \text{H}3$ (132,38/7,44) ; $\text{C}4 \leftrightarrow \text{H}4$ (127,33/8,13) ; $\text{C}6 \leftrightarrow \text{H}6$ (120,79/7,04) ; $\text{C}7 \leftrightarrow \text{H}7$ (111,18/6,96) ; $\text{C}8 \leftrightarrow \text{H}8$ (55,62/3,93). Les corrélations par HSQC sont en conformité avec la structure proposée du ligand (B.3).

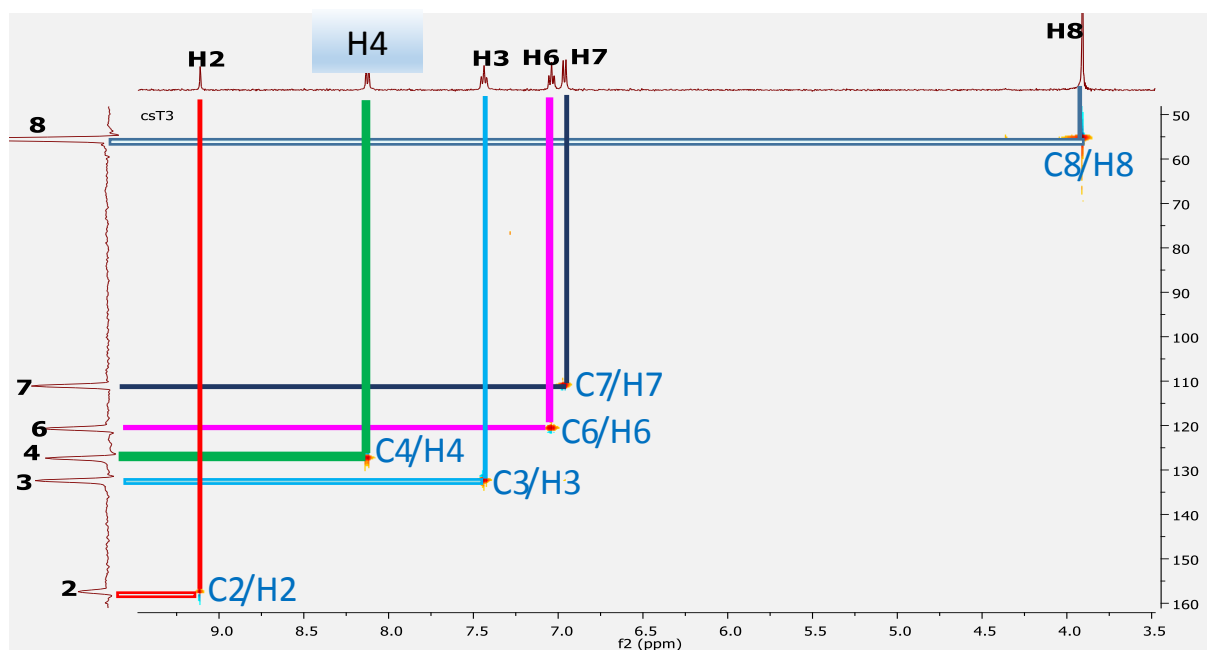


Figure 15 : Carte RMN-2D ^1H - ^{13}C -HSQC du ligand (B.3) dans le CDCl_3 (500MHz)

II.1.3.2 : RMN ^1H - ^1H -COSY

Le spectre de COSY introduit les couplages scalaires indirecte entre les différents protons (en $^3\text{J } ^1\text{H}$ - ^1H) de la structure, ces couplages s'expriment par les points d'intersection hors diagonale. Ainsi, une attribution des protons voisins est possible.

Le spectre COSY que le proton H_4 est en interaction scalaire avec le proton H_6 ($\text{H}_4 \leftrightarrow \text{H}_6$: 8,13/7,04 ppm). Le proton H_7 corrèle avec son voisin H_3 ($\text{H}_7 \leftrightarrow \text{H}_3$: 6,96/7,44 ppm) lequel est en corrélation avec le proton H_6 ($\text{H}_3 \leftrightarrow \text{H}_6$: 7,44/7,04 ppm) ce dernier corrèle à son tour avec le proton H_4 , donc les protons H_3 , H_4 , H_6 et H_7 sont dans le même système de spin (figure 15).

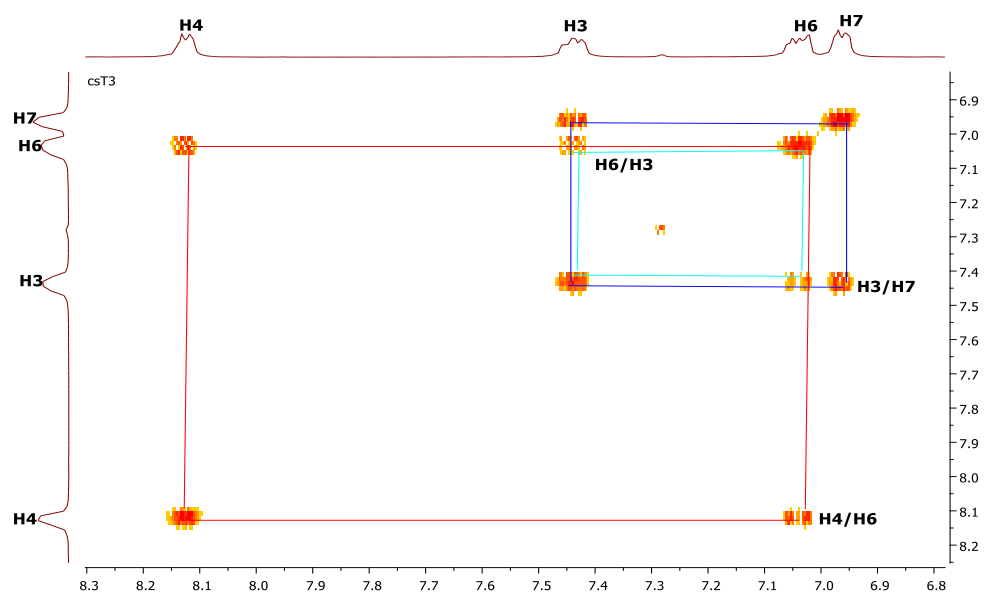


Figure 16 : Carte RMN-2D ^1H - ^1H -COSY du ligand (B.3) dans le CDCl_3 (500 MHz)

II.1.3.3 : ^1H - ^{13}C -RMN/HMBC

L'expérience HMBC permet de détecter des interactions entre deux noyaux différents, le ^1H et le ^{13}C séparés l'un de l'autre avec deux ou plusieurs liaisons. Il s'agit de corrélation hétéronucléaire de type longue distances $^n\text{J } ^1\text{H}$ - ^{13}C , le plus souvent nous observons la corrélation $^3\text{J } ^1\text{H}$ - ^{13}C .

Dans le spectre HMBC, le proton H_4 a montré un fort couplage de deux liens avec C_1 ($\delta\text{c } 159,11$ ppm) et C_3 ($\delta\text{c } 132,38$ ppm). En outre, le proton H_3 « voit » deux atomes de carbone C_1 ($\delta\text{c } 159,11$ ppm) et C_4 ($\delta\text{c } 127,33$ ppm). On note aussi une corrélation entre le carbone quaternaire, C_5 ($\delta\text{c } 122,83$ ppm) et les protons H_2 , H_6 et H_7 . En fin la corrélation de C_1 avec le proton H_7 nous a permis de faire la jonction entre C_1 et C_7 (figure 17). Les corrélations par HMBC sont aussi en conformité avec la structure proposée du ligand (B.3).

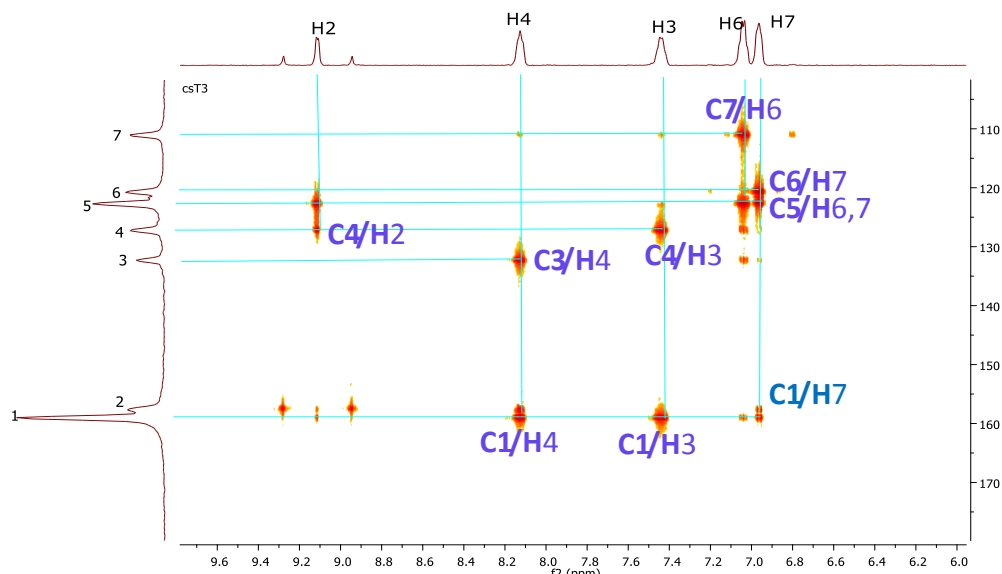


Figure 17 : Zoom de la carte RMN-2D ^1H - ^{13}C -HMBC du ligand (B.3) (500 MHz, CDCl_3)

Le tableau 4 regroupe l'ensemble des déplacements chimiques, les numérotations des carbones et protons, ainsi que toutes les corrélations énumérées.

Tableau 4 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN ^1H et ^{13}C , ainsi que les corrélations COSY, HSQC et HMBC pour le ligand (B.3)

C	δC (ppm)	H	δH (ppm)	^1H - ^1H COSY	^1H - ^{13}C HSQC	^1H - ^{13}C HMBC
1	159,11	-	-	-	-	-
2	157,53	2	9,11	-	H-2	H-4,5
3	132,38	3	7,44	H-6,7	H-3	H-1,4
4	127,33	4	8,13	H-6	H-4	H-1,2,3
5	122,83	-	-	-	-	-
6	120,79	6	7,04	H-3,4	H-6	H-7
7	111,18	7	6,96	H-3	H-7	H-7
8	55,62	8	3,93	-	H-8	H-1

II.2 : Synthèse de 1,2-bis(3,4-dibromo-4-hydroxybenzylidène)hydrazine(B.5)

La double condensation du 3,5-dibromo-4-hydroxybenzaldéhyde (B.4) avec l'hydrazine hydratée (B.2) dans l'éthanol en présence d'acide sulfurique après 3 heures de reflux donne le produit désiré (B.5) sous forme de poudre blanche avec un rendement de 91,32% (Schéma 9).

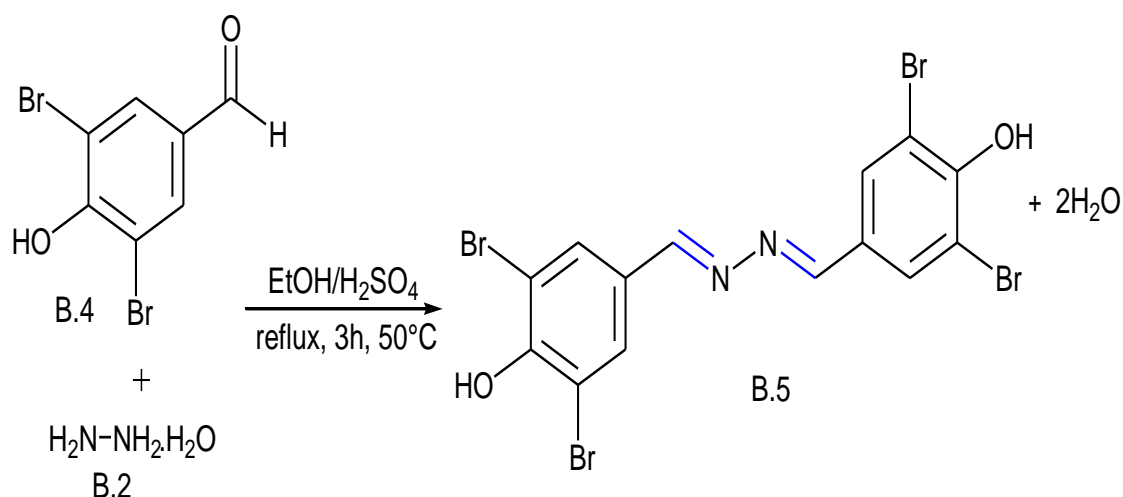


Schéma 9 : Synthèse de 1,2-bis (3,5-dibromo-4-hydroxybenzylidène)hydrazine (B.5)

L'identification de la structure du composé (B.5) a été établie grâce aux données spectrales d'IR, la SM et la RMN.

II.2.1 : Spectroscopie de masse SM.

Le spectre de masse haute résolution électro-spray en mode d'ionisation positif (SMHRES +) montre un pic pseudo moléculaire $[\text{M} + \text{H}]^+$ à $m/z = 556,7366$ avec une abondance relative de 100% correspondant à la formule brut $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_4$ du composé (B.5), confirmé par le calcul qui donne une masse de 556 g/mol. Par la suite à côté du pic de base, d'autres pics d'ion moléculaire apparaissent aux valeurs $m/z = 554,7386$ et $558,7347$ qui correspondent aux pics d'ion moléculaire isotopique du ^{79}Br avec une abondance relative de 70%. Comme montre le spectre de masse (Figure 18).

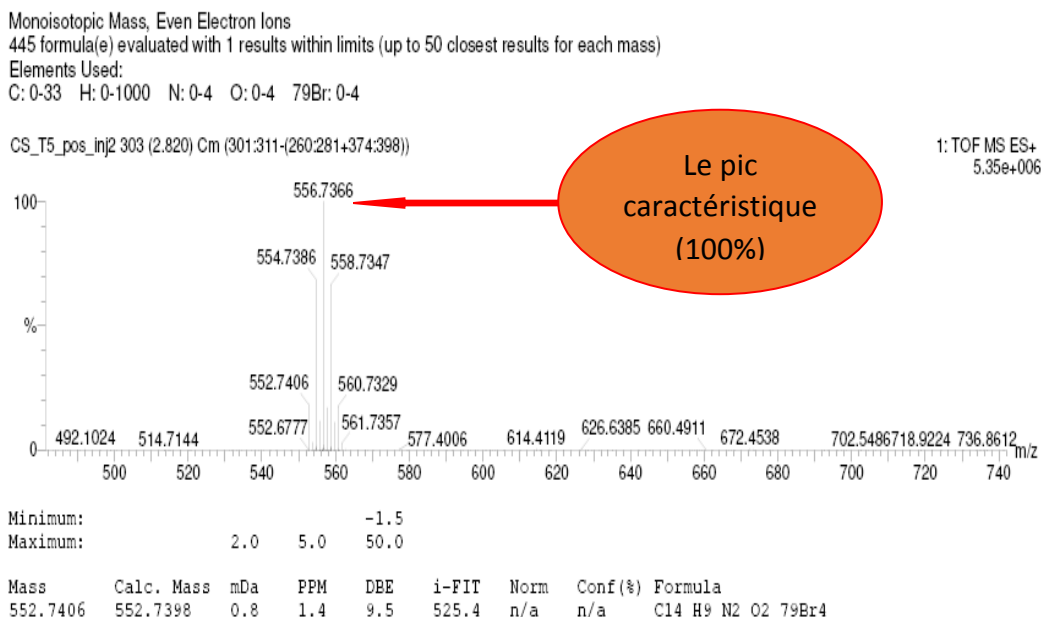


Figure 18 : Spectre de masse TOF-MS-ES du ligand (B.5)

De l'analyse de spectre de masse, nous confirmons que la masse moléculaire du pic parent est en parfaite accord avec la masse moléculaire de notre composé synthétisé (B.5).

II.2.2 : Analyse par infrarouge IR

Le spectre infrarouge du composé (B.5) a été enregistré dans un domaine de fréquence allant de 450 à 4000 cm^{-1} . Il a été analysé sur un spectromètre Perkin Elmer. Ainsi, nous observons la vibration d'élongation caractéristique de la fonction imine qui apparaît vers 1625 cm^{-1} . La vibration de valence du groupement hydroxyle **O—H**, est observée vers $3348,9\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre électromagnétique [34], sous forme de bandes larges à cause des interactions intramoléculaires entre l'hydrogène de l'hydroxyle et l'azote. Egalement, une bande aux alentours de 1466 cm^{-1} est à relever, elle constitue la vibration d'élongation des doubles liaisons **C=C** du squelette hydrocarboné [32].

En fin la vibration d'élongation des **CH** aromatique apparaît vers 3006 cm^{-1} et celle de la liaison **C-O** apparaît vers 1247 cm^{-1} (Figure 19).

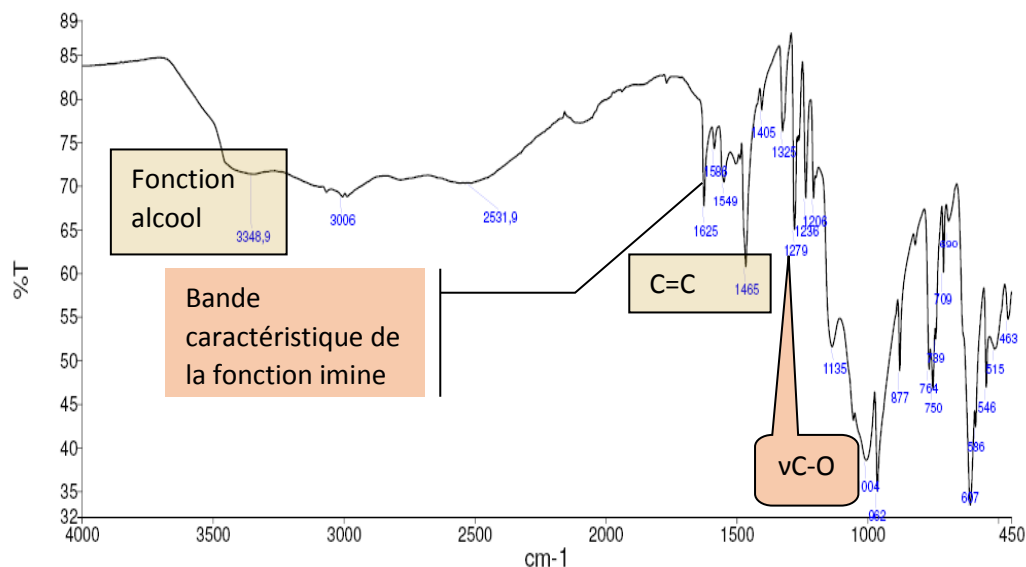


Figure 19 : Spectre infrarouge du ligand (B.5)

Le **tableau 5** regroupent l'ensemble des vibrations d'élongations les plus significatives pour le composé (**B.5**).

Tableau 5 : Bandes de vibrations caractéristiques du ligand (B.5)

Groupements	C=N	C-O	O-H	C=C	CH(Ar)
Vibrations (cm ⁻¹)	1625	1279	3348,9	1466	3006

II.2.3 : Analyse par RMN-¹H, RMN-¹³C et DEPT-135

Pour confirmer la structure du composé (**B.5**) synthétisé, des analyses structurales ont été entreprises par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone sur un spectromètre (500 MHz) dans le DMSO-deutéié.

La structure globale du ligand synthétisé est donnée ci-après, avec numérotation des carbones:

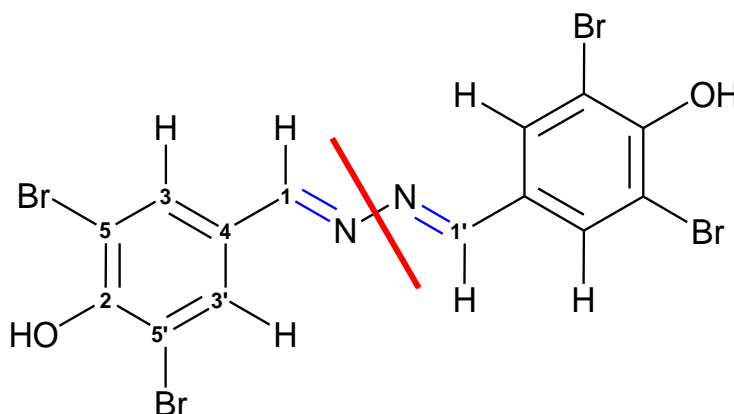


Figure 20 : Structure globale avec numérotation des carbones du composé (B.5)

Ce travail commence par la numérotation des carbones par ordre décroissant sur le spectre. Sur le spectre du DEPT-135, les CH₂ apparaissent négatifs, les CH et CH₃ positif et on note une disparition des carbones quaternaires.

Le spectre RMN ¹H (Figure 21) indique la présence d'un singulet aromatique à δH 8,02 ppm intégrant pour quatre protons, ce qui indique la présence de deux cycles aromatiques 1,3,4,5-tétrasubstitués. Ceci met en évidence la symétrie de la molécule.

De plus, on peut également noter la présence d'une résonance à δH 8,56 ppm qui apparaît sous forme singulet intégrant pour deux protons (H₁ et H_{1'}) correspondant aux protons azométhine (R'CH=NR) très déblindé par rapport aux protons du noyau aromatique.

En fin, on observe un singulet comme signal résultant de l'alcool (HO), assez large (pic caractéristique des alcools) à la résonance δH 5,56 ppm.

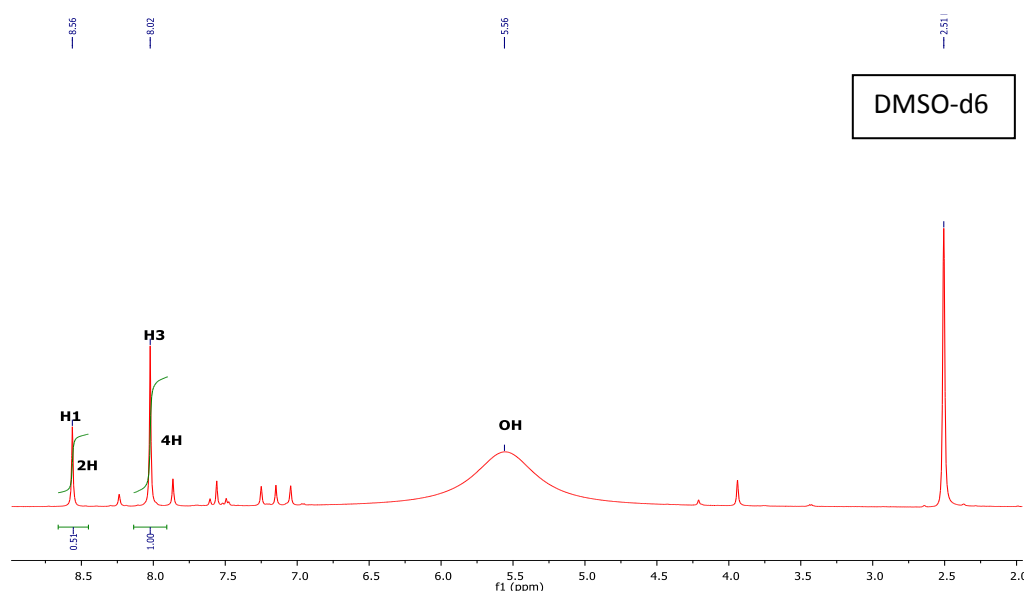


Figure 21 : Spectre RMN-1H dans le DMSO-d6 (500MHz) du ligand (B.5)

Le spectre RMN ¹³C (Figure 22) indique la présence de 4 carbones aromatiques, dont 3 carbones quaternaires et 1 méthine. Il nous indique aussi la présence d'un carbone azométhine ceci met en évidence l'isochronie des carbones dans la structure. On précise que le signal à 40,45 ppm correspond au solvant (DMSO-d6) dans le spectre RMN-¹³C. Le carbone C1 correspond à celui de l'azométhine qui lui confère un déblindage fort résonant à 159,61 ppm. Le carbone 2 est celui lié à l'hydroxyle et qui sort à 153,80 ppm. On a pu identifier le carbone C3 par sa position ortho du groupement attracteur par effet conjugaison qui lui déblindé vis-à-vis des carbones quaternaires C4 et C5.

Le DEPT-135 montre la disparition des carbones quaternaires aux résonances $\delta_{c2} = 153,80$ ppm, $\delta_{c4} = 128,57$ ppm et $\delta_{c5} = 112,56$ ppm comme illustré dans la figure 22.

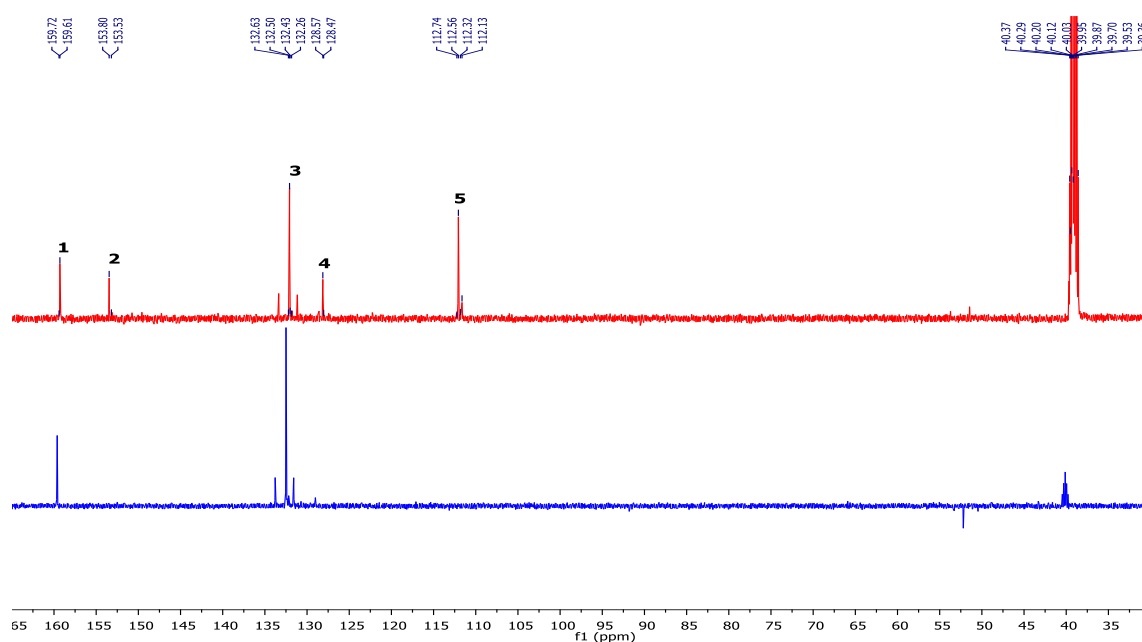


Figure 22 : Superposition de RMN-¹³C et le DEPT-135 du ligand (B.5).

L'analyse des spectres 2D corrélation homonucléaire **1H-1H-COSY** entre protons adjacents et hétéronucléaire **HSQC** et **HMBC** entre protons et carbones adjacents ont été aussi enregistrés pour le composé (B.5) afin d'étudier les différentes corrélations (Figure 25).

II.2.3.1 : ¹H-¹³C RMN/HSQC

Les corrélations hétéronucléaires ¹J proton-carbone direct (HSQC), ont permis d'attribuer les protons à chaque carbone (Tableau 6). Ainsi, le spectre HSQC montre les corrélations suivantes : C1↔H₁ (159,61/8,57) ; C3↔H₃ (132,50/8,03).

Tableau 6 : Données RMN du ligand (B.5) (DMSO-d₆, 500MHz)

C	δ_c (ppm)	δ_H (ppm) (multiplicité J en Hz)
1	159,61	8,57 (s)
2	153,80	-
3 ; 3'	132,50	8,03 (s)
4	128,57	-
5 ; 5'	112,56	-
OH	-	5,56 (s)

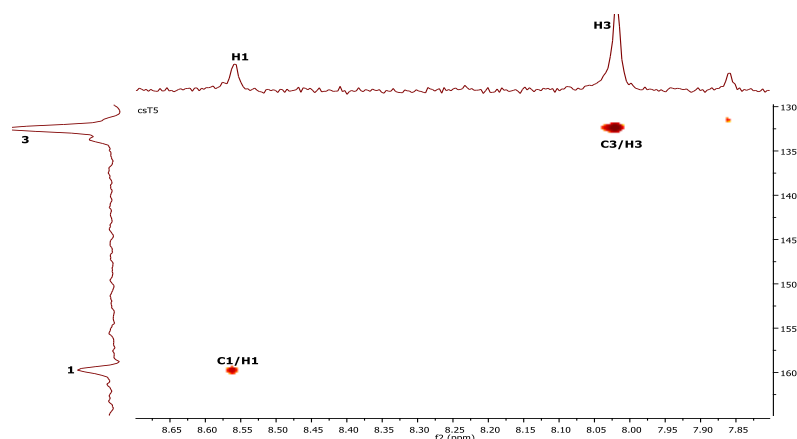


Figure 23 : Spectre RMN-2D ^1H - ^{13}C /HSQC du ligand (B.5) (500MHz, DMSO)

Le spectre de COSY n'a pas donné de taches d'intersection hors diagonale à cause de l'absence d'hydrogènes adjacents (protons dans le même système de spin) dans la structure, donc pas de corrélation scalaire.

II.2.3.2 : ^1H - ^{13}C RMN/HMBC

Dans l'agrandissement de la carte HMBC corrélation hétéronucléaire entre carbone hydrogène, nous voyons des taches plus ou moins intense justifiant les couplages entre les protons et les carbones à longue distance $n > 1$ J. Ainsi, le proton H₃ montre un fort couplage avec quatre carbones C1 (159,61 ppm), C2 (153,80 ppm), C3 (132,50 ppm) et C5 (112,56 ppm). On note également le couplage du proton H₁ avec les carbones C3 (132,50 ppm) et C4 (128,57 ppm).

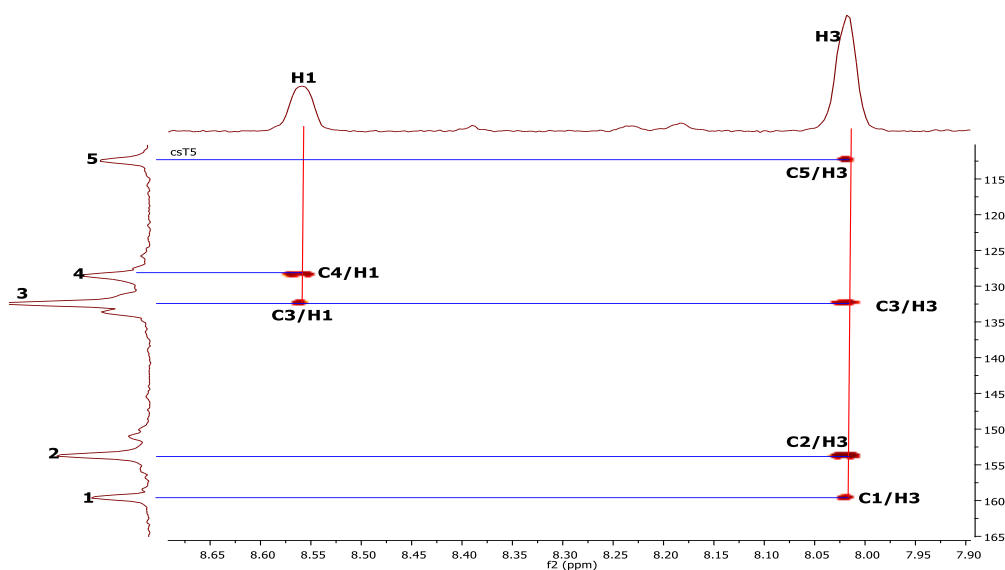


Figure 24 : Carte RMN-2D ^1H - ^{13}C -HMBC du ligand (B.5) (500MHz)

Les corrélations dans le spectre HMBC sont en accord avec la structure du ligand (B.5).

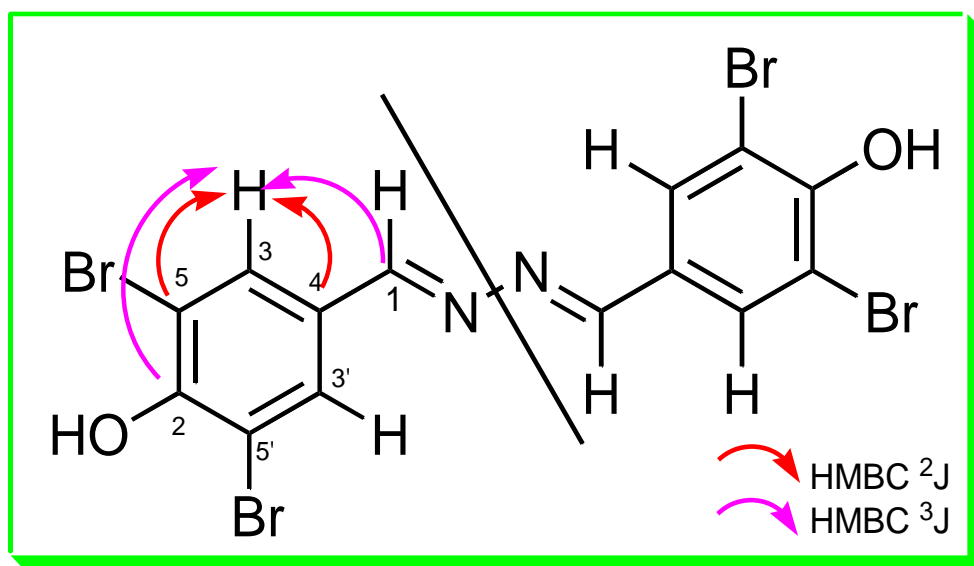


Figure 25 : Les corrélations de HMBC en 2J et 3J

Les courbes d'intégrales des différents ligands sont quasiment en accord avec le nombre de protons dans chaque structure, ce qui confirme bien entendu les structures proposées des composés synthétisés.

II.3 : Synthèse de 3,4-benzilidenecyclobut-1-ène-1,2-diol (B.8)

La condensation dans les conditions stœchiométriques de l'aniline (B.6) avec le 3,4-dihydroxycyclobut-3-ène-1,2-dione (B.7) pourrait conduire à la formation du produit (B.8) en présence de méthanol en milieu acide (H_2SO_4) (Schéma 10).

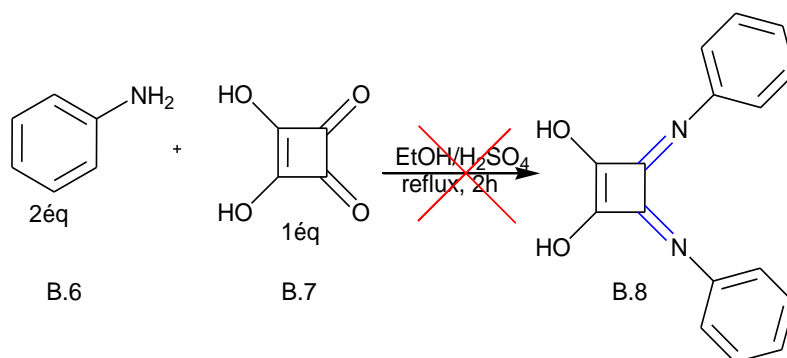


Schéma 10 : Synthèse de 3,4-benzilidenecyclobut-1-ène-1,2-diol (B.8)

Cependant, les analyses spectroscopiques ont montré que le produit attendu ne s'est pas formé, nous retrouvons le mélange des produits de départ.

II.4 : Synthèse de (E)-N-benzilidene-N,N-diméthylethane-1,2-diamine (B.11)

Le composé (E)-N-benzilidene-N,N-diméthylethane-1,2-diamine (B.11) pourrait être le produit synthétisé par la réaction de condensation équimolaire du benzaldéhyde (B.9) avec le N,N-di-méthyléthylènediamine (B.10) en présence d'éthanol en milieu acide (H_2SO_4) (Schéma 11). Mais les analyses spectroscopiques ont montré que le produit obtenu n'est pas celui attendu.

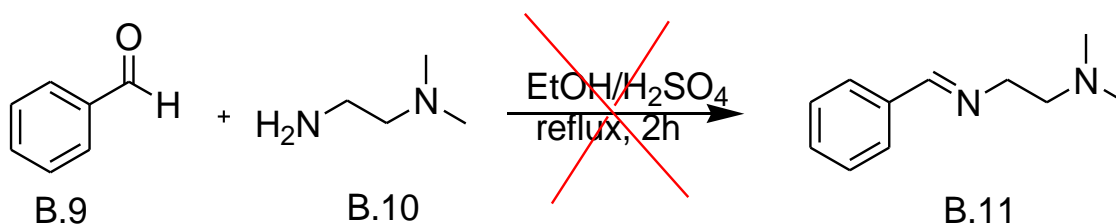


Schéma 11 : Synthèse de (E)-N-benzilidene-N,N-diméthylethane-1,2-diamine (B.11)

II.5 : Complexation du ligand (B.8) à partir du chlorure de fer(II) (C.1)

Le complexe de fer(II) pourrait être obtenu par réaction du ligand 3,4-benzilidenecyclobut-1-ène-1,2-diol (B.8) préalablement synthétisé avec le chlorure de fer(II) tétra-hydraté en présence de l'éthanol pendant 4 heures sous atmosphère d'azote et sous reflux à 50°C (Schéma 12). Le produit attendu a été identifié comme étant le complexe $[\text{Fe}(\text{B.8})_2\text{Cl}_2]$ (C.1).

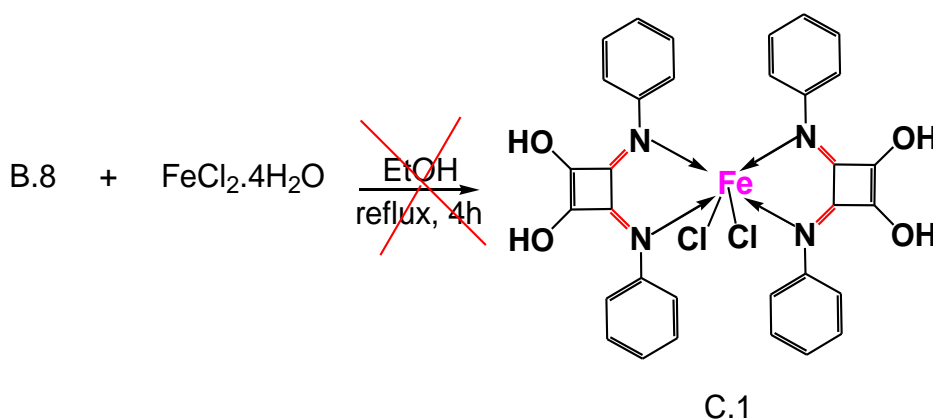


Schéma 12 : Synthèse du complexe du ligand (B.8) à partir du chlorure de fer(II) (C.1)

Cependant les analyses spectroscopiques ont montré que le produit attendu n'est pas été formé.

II.6 : Complexation du ligand (B.11) à partir du chlorure de fer(III) (C.2)

La réaction du ligand (E)-N-benzilidene-N,N-diméthylethane-1,2-diamine (B.11), synthétisé au préalable, avec le chlorure de fer(III) en présence de l'éthanol porté à reflux pendant 4 heures à 50°C (Schéma 13), pourrait conduire au complexe $[\text{Fe}(\text{B.11})_2\text{H}_2\text{O}]$ (C.2) ci-dessous.

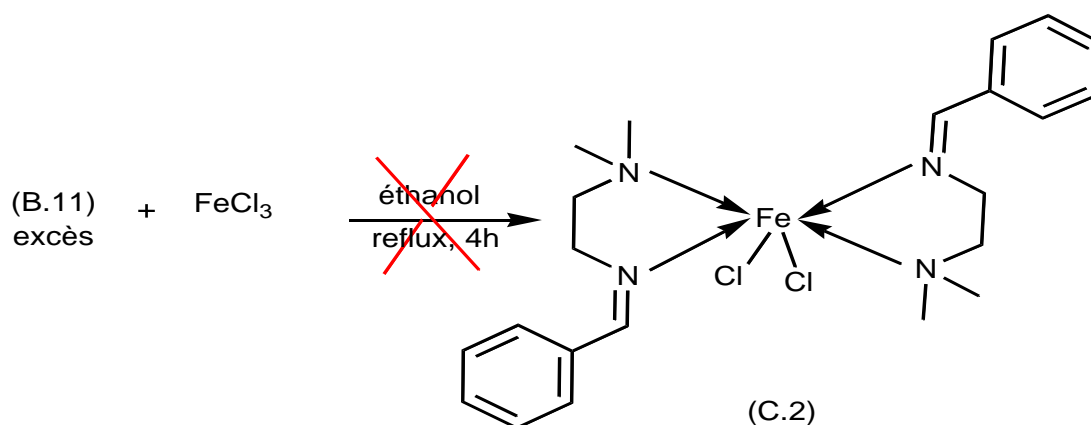


Schéma 13 : Complexation du ligand (B.11) à partir du chlorure de fer(III) (C.2)

L'analyse spectroscopique montre que le complexe attendu n'a pas été formé.

En somme la haute pureté des produits de synthèse est démontrée par les différentes techniques spectroscopiques. Les analyses spectrales **SM**, **IR** et **RMN** du proton ¹**H** et du carbone ¹³**C**, **COSY**, **HSQC** et **HMBC** nous ont permis de caractériser et d'identifier leurs structures. L'interprétation des différents spectres nous a permis de confirmer les structures proposées des ligands **(B.3)** et **(B.5)**. Cependant elle nous a permis d'infirmer quant à la formation des ligands **(B.8)** et **(B.11)** ainsi que leurs complexes **(C.1)** et **(C.2)** car certaines analyses spectroscopiques n'ont pas été réalisées à cet effet pour les complexes.

Toutefois, pour parvenir à la complexation de nos ligands avec le fer ou avec d'autres métaux de transition, dans les jours à venir, nous insisterons surtout sur les paramètres de réaction.

Le but de cette étude de complexation vise à circonscrire la configuration spatiale des complexes de fer une fois leur formation ainsi que leur utilisation ultérieure dans des domaines d'applications divers telle l'activité biologique et surtout la catalyse.

Chapitre III : Partie expérimentale

III : Généralité

Les rendements sont donnés en produits purifiés par rapport à la quantité de produit de départ transformé. Pour toute expérience sous condition anhydre, la verrerie est séchée dans une étuve thermostatée à 100°C. Toutes les complexations ont été réalisées sans pour autant faire au préalable les analyses spectroscopiques des différents ligands imines synthétisés.

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

III.1 : Techniques et appareil utilisés

III.1.1 : la chromatographie

La chromatographie est une technique de séparation très puissante, mais aussi considérablement complexe [35].

Chromatographie sur couche mince (C.C.M) :

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur les phénomènes d'affinité chimique du soluté sur la phase stationnaire ou d'adsorption. La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants qui progressent en entraînant le soluté le long de la phase stationnaire fixée sur un support rigide, en verre, en plastique ou en aluminium.

La visualisation des plaques s'est faite sous UV (254 nm et 365nm) puis elles ont été révélées par pulvérisation de réactif de Dragendorff sans chauffage.

Après dépôt du soluté sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse dépendante de leur nature et de celle du solvant caractérisée par un rapport frontal (R_f).

III.1.2 : La spectroscopie

La spectroscopie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

- La spectroscopie infrarouge (I.R):

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 que lui est caractéristique [36]. Les nombres d'ondes ν sont exprimés en cm^{-1} .

- **La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN):**

La RMN concerne à la fois l'état liquide et l'état solide, 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 (δ), exprimé en **ppm** (partie par million), est caractéristique de l'environnement du proton en question.

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).

- **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 [37].

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 solvants et des réactifs qui ont été utilisés pendant notre travail sont regroupés dans le tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7 : Les réactifs et les solvants utilisés

Nom	Formule semi-développée	Masse molaire (g/mol)	Source de provenance
N,N-di-méthyléthylènediamine	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$	88	Sigma aldrich
Ortho-anisaldéhyde	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	136	Sigma aldrich
Hydrazine hydratée (76%)	$\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50	Sigma aldrich
Benzaldéhyde	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	106	Sigma aldrich
Chlorure de fer ⁺²	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	199	Sigma aldrich
Chlorure de fer ⁺³	FeCl_3	162,5	
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46	Sigma aldrich
Méthanol	CH_4O	32	Sigma aldrich
Hexane	C_6H_{14}	86	Sigma aldrich
Chloroforme	CHCl_3	119,5	-
Chloroforme-deutééré	CDCl_3	119,5	Sigma aldrich

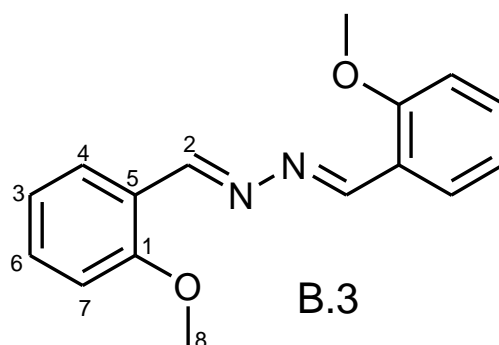
III.3 : Mode opératoire

III.3.1 : Synthèse des ligands

III.3.1.1 : Le 1,2-bis(2-méthoxybenzylidène)hydrazine (B.3)

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant est introduit 1g (7,35mmol) d'ortho-anisaldéhyde (**B.1**) dissous dans l'éthanol et 0.3 ml (0.15g ; 3.0 mmol) d'hydrazine hydratée (**B.2**) (dont les molécules d'eau sont éliminées par ajout de THF sous tamis moléculaire en agitant pendant 30min) dans 20 ml d'éthanol absolu. Dans le milieu réactionnel est additionné quelques gouttes d'acide sulfurique (H₂SO₄). Le mélange a été porté à reflux pendant 3 heures à 40°C sous agitation. La réaction a été suivie sur plaque CCM dans l'éluant hexane/chloroforme : (4/6) à R_f = 0.88 pour le ligand et R_f = 0.76 pour le produit de départ.

Après refroidissement à température ambiante, le produit a été filtré sous vide puis lavé abondamment à l'éthanol et séché pendant une nuit sous vide. Après filtration un solide (0.72 g) est obtenu sous forme de poudre jaune avec un rendement de 89.51%.



TOF SM-ES [M⁺ +H]:

Théorique : 268,1212

Pratique : 269,1296

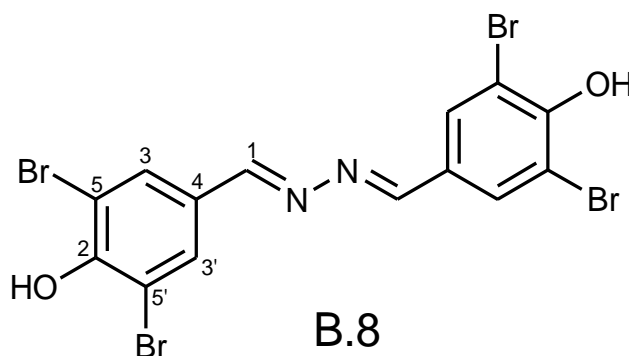
IR (pastille KBr) v [cm⁻¹] : 1615 (C=N), 1466 (C=C), 1247 (C-O, Ar), 3005 (CH-Ar), 1025 (O-CH₃). **RMN ¹H (500 MHz ; CDCl₃) δ ppm :** 3,96 (s, 3H, CH₃-O-); 6,96 (d, 1H, H₇ Ar); 7,04 (d, 1H, H₆Ar); 7,44 (t, 1H, H₃Ar); 8,13 (d, 1H, H₄Ar); 9,11 (s, 1H, -CH=N-). **RMN ¹³C (500 MHz ; CDCl₃) δ ppm :** 55,62 (CH₃-O); 111,18 (C7); 120,79 (C6); 122,83 (C5); 127,33 (C4); 132,38 (C3); 157,53 (C2); 159,11 (C1).

III.3.1.2 : Le 1,2-bis (3,5-dibromo-4-hydroxybenzylidène)hydrazine (B.5)

Dans un ballon de 100 ml contenant 20 ml d'éthanol absolu on dissout 1g (3,597mmol) de 3,5-dibromo-4-hydroxybenzaldéhyde (**B.4**) puis on ajoute 0,25ml de l'hydrazine hydratée

(B.2) (0,090g ; 1,799 mmol) puis après quelque minute d'agitation magnétique on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré dans le milieu réactionnel. Le mélange mixte a été porté à reflux à $50^\circ C$ pendant 3 heures sous agitation.

La visualisation de la plaque CCM (hexane/chloroforme 6 :4) s'est faite sous UV (254 nm) puis elle a été révélée par pulvérisation du réactif de Dragendorff avec un R_f de 0,76. Après refroidissement à température ambiante, on recueille un précipité sous forme de poudre blanche par filtration sous vide. Le produit (B.5) est obtenu avec un rendement de 92,04% (0,914 g).



TOF SM-ES [$M^+ + H$] :

Théorique : 555,8415

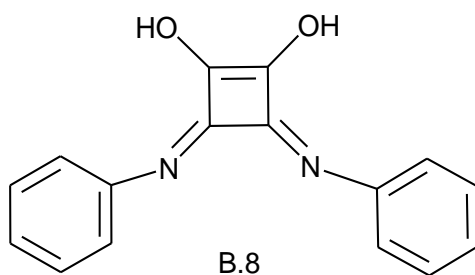
Pratique : 556,7366

IR (pastille KBr) ν [cm^{-1}] : 1625 (C=N), 1466 (C=C), 1247 (C-O, Ar), 3006 (CH-Ar), 3348,9 (O-H Ar). **RMN 1H (500 MHz ; DMSO- d_6) δ ppm :** 5,56 (s, 1H, OH), 8,03 (s, 2H, CH₃, CH_{3'}, Ar) ; 8,57 (s, 1H, -CH=N-). **RMN ^{13}C (500 MHz ; DMSO- d_6) δ ppm :** 112,56 (C5, C5') ; 128,57 (C4) ; 132,50 (C3, C3') ; 153,80 (C2) ; 159,61 (C1).

III.3.1.3 : Le 3,4-benzilidenecyclobut-1-ène-1,2-diol (B.8)

Dans un ballon de **50 ml**, contenant **10 mmol (1,14 g)** de 3,4-dihydroxycyclobut-3-ène-1,2-dione (B.6) dissoutes dans **5 ml** de méthanol. Une solution de 1.8 ml (**20 mmol ; 0,186 g**) d'aniline (B.7) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une pipette pasteur. Le mélange, sous atmosphère d'argon, est porté à reflux sous agitation continue.

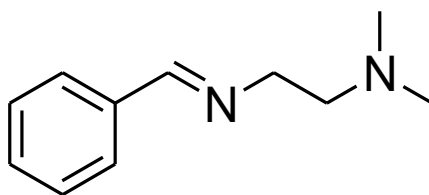
Après ajout de H_2SO_4 , au bout d'une heure, un précipité noir est observé, la réaction est poursuivie pendant deux heures à $50^\circ C$. Le brut réactionnel est filtré, lavé **2** fois au méthanol. Après filtration le composé (B.8) sous forme poudre noir est supposé comme étant le produit formé.



III.3.1.4 : Le (E)-N-benzilidene-N,N-diméthylethane-1,2-diamine (B.11)

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant est introduit un mélange de 0,3 ml de benzaldéhyde (B.9) (0,318 g ; 3 mmol) et de 0,2 ml de N,N-diméthyléthylènediamine (B.10) (0,264 g ; 3,0 mmol) dans 20 ml d'éthanol absolu. Dans le milieu réactionnel, on ajoute quelques gouttes de l'acide sulfurique (H₂SO₄). Le mélange a été porté à reflux pendant 2 heures à 40°C sous une forte agitation.

Après évaporation du solvant, par un rota-vapeur, on obtient un produit pâteux de couleur jaune foncée (B.11) avec un rendement très faible.



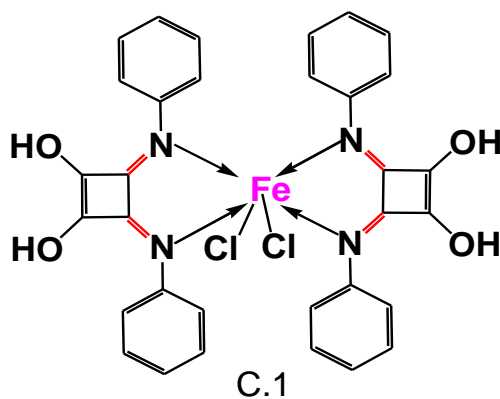
B.11

III.3.2 : Tentative de complexation des ligands

III.3.2.1 : Complexation du ligand (B.8) à partir du chlorure de fer(II) (C.1)

Dans un ballon de 100 ml on met (0,16 g ; 1,0 mmol) de dichlorure de fer tétra-hydraté dissous dans 5ml d'éthanol absolu et (0,53 g ; 2 mmol) du composé (B.8) dissous aussi dans un volume de 5ml d'éthanol absolu. Le composé (B.8) est ajouté progressivement en excès à la solution de fer(II). Le ballon est attaché à un réfrigérant à reflux, le mélange réactionnel est laissé pendant 4 heures sous atmosphère d'azote et sous agitation dans l'éthanol à une température de 50°C. Un précipité de couleur noire s'est formé et a été ensuite récupéré par filtration, lavé trois fois à l'éthanol absolu, puis séché sous vide.

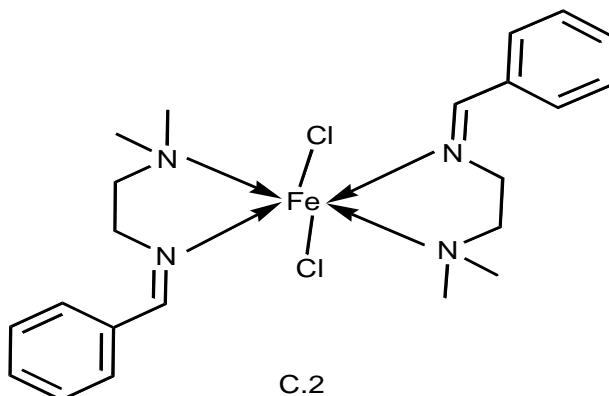
Ce produit a été identifié comme étant le complexe formé.



Les analyses spectroscopiques ont montrées que le produit attendu n'a pas été formé.

III.3.2.2 : Complexation du ligand (B.11) à partir du chlorure de fer(III) (C.2)

Dans un volume de 5 ml d'éthanol absolu, on dissout (0,7 g, 4 mmol) du ligand base de Schiff (B.11) préalablement préparé. On ajoute (0,26 g ; 2,0 mmol) de trichlorure de fer, dissout dans 5 ml d'éthanol absolu et on chauffe le mélange à 50 °C. Le précipité qui s'est formé a été maintenu sous agitation pendant 4h. Le solide (de couleur marron) est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois à l'éthanol (2x10ml), séché puis maintenu sous vide. On s'attend au complexe $[\text{Fe}(\text{B.11})_2\text{Cl}_2]$ ci-dessous comme étant le complexe formé.



Cependant il s'est avéré que, d'après les analyses spectroscopiques, le complexe attendu n'a pas été formé dans les conditions opératoires utilisées lors de sa synthèse.

CONCLUSION

La réalisation du présent mémoire nous a permis de synthétiser et caractériser un ensemble de ligands de types bases de Schiff symétriques au pont hydrazine (**B.3**) et (**B.5**) avec de bon rendement. Pour mener à bien ce travail, une étude bibliographique a été effectuée à savoir leurs définitions, mode d'obtention, applications...

Ce présent travail nous a permis de maîtriser les techniques de synthèse et de séparation par voie chimique, en général, et l'exploitation des spectres des différentes techniques d'analyse spectrale (comme l'IR, la RMN et la spectroscopie SM) ainsi que le logiciel MestReNova.

Il est important de souligner l'apport original de ce travail par la synthèse et la caractérisation des composés bases de Schiff bi et tétradentate à partir des différents dérivés d'aldéhydes et d'hydrazine.

Dans cette étude, nous avons concentré notre effort sur la synthèse de deux complexes de Fer à partir des ligands imines bases de Schiff.

Par contre les analyses spectroscopiques, notamment la RMN, SM et l'IR ont confirmé que la composition et la structure des complexes obtenus ne sont pas ceux escomptés. Toutefois elles ont permis de conclure quant à la formation des deux ligands base de Schiff : le 1,2-bis(2-méthoxybenzylidène)hydrazine (**B.3**) et le 1,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxybenzylidène)hydrazine (**B.5**).

En perspectives, notre première approche sera de trouver d'autres méthodes qui permettront d'aboutir à notre objectif en agissant sur les paramètres de synthèse à savoir la température, le temps de reflux ainsi que les solvants à utiliser lors de nos prochaines complexations.

Une étude de façon plus approfondie et plus détaillée s'impose à l'avenir pour les composés (**B.3**) et (**B.5**) dans la perspective de les voir utilisés comme intermédiaire dans certaines réactions enzymatiques.

Enfin, le champ d'application des complexes bases de Schiff représente une approche prometteuse, multidisciplinaire et interdisciplinaire qui devrait conduire à des développements et vers une meilleure compréhension de la chimie catalytique et la promotion de fructueuses applications en synthèse organique avec intérêt industriel, pouvant catalyser efficacement ou de promouvoir la fonctionnalisation des alcanes sous conditions légères ou modérées.

Références bibliographiques

- [1] H. S. Schiff, *Ann. Chim. (Paris)*, **1964**, *131*, 118.
- [2] M. Nath, P. Kumar Saini, A. Kumar, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2010**, *695*, 1353–1362.
- [3] K. C. Emregul, R. Kurtaran, O. Atakol, *Corrosion Science*, **2003**, *45*, 2803–2817.
- [4] M. Proetto, W. Liu, A. Hagenbach, U. Abram, R. Gust, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2012**, *53*, 168-175.
- [5] M. Laurent, Microarrays fonctionnels de gouttes de la synthèse chimique
- [6] F. Z. Chiboub, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, **2008**. Combinatoire au criblage de molécules bioactives. Université Joseph Fourier.
- [7] I. A. Savich, A. K. Pikaev, *Moskov. Univ.*, **1956**, *11*, 225.
- [8] A. M. Atria, Y. Moreno, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *1*, 335.
- [9] S. Dyagi, Y. Degani, In *The chemistry of the carbone*, **1970**, *71*.
- [10] B.F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 3549.
- [11] M. Mikuriya, A. Kawamori, *Chem. Lett.*, **1995**, 1095.
- [12] <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/chimie-fer-tombe-masque-565/page/2> (consulté le 24/12/2017)
- [13] A. Romieu, Equipe de Chimie Bio-Organique, IRCOF/LHO (UMR 6014).
- [14] Y. Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, Y. Wang, *Chem. Commun*, 155 (**2000**).
- [15] H. Fujii, Y. Funahashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3638.
- [16] S. Shaik, M. Filatov, D. Schrder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 193–199
- [17] L. Deng, E. N. Jacobsen, *J. Organic Chemistry*, **1992**, *57*, 4320–4323
- [18] E. Jacobsen, W. Zhang, M. L. Guler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6703–6704
- [19] S. E. Creager, S. A. Raybuk, R. W. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4225–4227
- [20] M. Mikuriya, A. Kawamori, *Chem. Lett.*, **1995**, 1095.

Références bibliographiques

- [21] A. A. El-Bindary, A. Z. El-Sonbati, H. M. Kera, *Can. J. Chem.*, **1999**, *77*, 1305.
- [22] A. Z. El-Sonbati, A. A. El-Bindary, R. M. Ahmed, *Journal of Solution Chemistry*, **2003**, *32*, No. 7.
- [23] S. F. A. Kettle, *Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination, traduction française, De Boeck Université, Paris, (1999)*.
- [24] S. Majumder, S. Dutta, L. M. Carrella, E. Rentschler, S. Mohanta, *Journal of Molecular Structure*, **2011**, *1006*, 216–222.
- [25] A. Nagajothi, A. Kiruthika, S. Chitra, K. Parameswari. *Research Journal of Chemical Sciences*, **2013**, *3*, 35–43.
- [26] L. Saghatfroush, M. Hasanzadeh, N. Shadjoua, B. Khalilzadeh, *Electrochimica Acta*, **2011**, *56*, 1051–1061.
- [27] F. Bentiss, M. Lagrene'e, J. P. Wignacourt, E. M. Holt *Polyhedron*, **2002**, *21*, 403.
- [28] S. R. Yaul, A. R. Yaul, G. B. Pethe, A. S. Aswar, *American-Eurasian Journal of Scientific Research*, **2009**, *4*, 229-234.
- [29] F. M. Morad, M. EL. ajaily, S. Ben Gweirif, *Journal of Science and Its Applications*, **2007**, *1*, 72-78
- [30] P. Talukder, S. S. S. Mitra, L. Dahlenberg, C. Desplanches, J. P. Sutter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, *329*, 329-333.
- [31] N. Padma Priya, S. Arunachalam, A. Manimaran, D. Muthupriya, C. Jayabalakrishnan, *Spectrochim. Acta Part A*, **2009**, *72*, 670-676.
- [32] R. Karvembu, K. Natarajan, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 1721-1727
- [33] K. Ouari, A. Ourari, J. Weiss, *J. Chem. Crystallogr.*, **2010**, *40*, 831-836
- [34] I. Sheikhshoae, V. Saheb, *Spectrochimica Acta Part A*, **2010**, *77*, 1069–1076
- [35] P. Grécias, *Chimie organique*, (2004).
- [36] *Encyclopaedia Universalis, Chimie analytique (2004)*.
- [37] P. J. Stang. *Spectroscopie Organique*, Paris, (1990).

Résumé

De nos jours il y a un besoin urgent de découvrir de nouveaux catalyseurs non toxique, moins chers et disponible comme le fer capables d'introduire une chiralité parfaite dans les réactions chimiques.

Dans cette perspective, des bases de Schiff et leurs complexes métalliques sont des candidats intéressants puisqu'ils peuvent être facilement synthétisés et permettent une grande diversité de coordination.

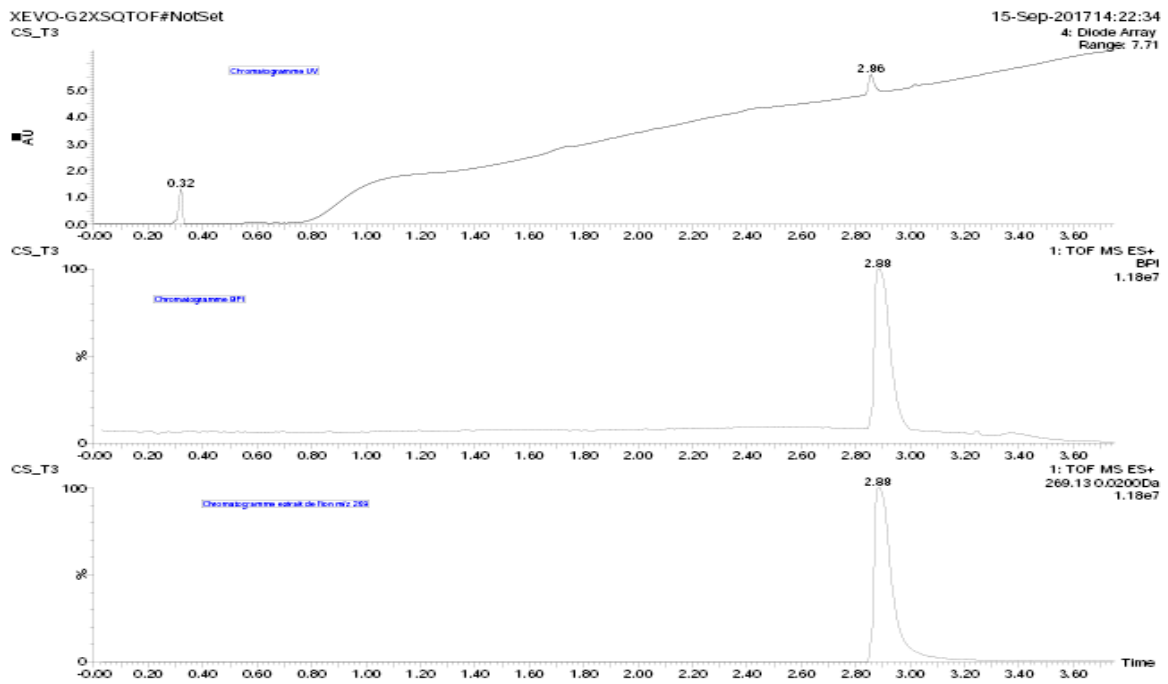
Par conséquent nous nous sommes intéressés à la synthèse d'une série de bases de Schiff symétriques par condensation de l'hydrazine avec des dérivés benzaldéhydes, *o*-anisaldéhyde et 3,5-dibromo-4-hydroxybenzaldéhyde. La synthèse de ces bases de Schiff a été suivie par une tentative de synthèse de leurs complexes métalliques avec le chlorure de fer (II) et fer(III). Les structures des produits imines synthétisés ont été élucidées grâce aux données spectrales SM, IR et RMN.

Les produits synthétisés sont susceptibles de présenter une double fonction : la première est son pouvoir complexant bi nucléaire et la seconde c'est leurs bienséances biologiques.

Mots clés: Bases de Schiff, Ortho-anisaldéhyde, Hydrazine, Complexes, spectroscopie.

ANNEXES

Chromatogramme du composé (B.3)



Chromatogramme du composé (B.5)

