

# UNIVERSITE ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR



**UFR Sciences et Technologies**

**Département de Chimie**



**MEMOIRE DE MASTER 2**

**Spécialité : Synthèse Organique et Produits Naturels**

## **SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICO- CHIMIQUE DE COMPOSES AROMATIQUES A BASE DE SCHIFF**

Présenté par

M<sup>lle</sup> **Adjí Fatou Fall POUYE**

Soutenu publiquement le 27 Juillet 2019

Devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	Abdoulaye GASSAMA	Professeur Titulaire	CAMES (UASZ)
<b>Rapporteur :</b>	Mbaye Diagne MBAYE	Maitre de conférences	CAMES (UASZ)
<b>Examineur :</b>	Insa BADIANE	Chercheur	LCPM (UASZ)
<b>Examineur :</b>	Anastasie MANGA	Maître Assistant	CAMES (UASZ)
<b>Encadreur :</b>	Mamadou LO	Maître Assistant	CAMES (UASZ)

## DEDICACES

*Je dédie ce travail*

*A la mémoire de mon père, que la terre lui soit légère et que le paradis soit son éternelle demeure.*

*A ma mère qui a su assuré notre survie, notre protection et notre éducation, a fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Merci maman pour ton amour, ton soutien, ta tendresse, et tes sacrifices. Aucun mot ne peut exprimer l'amour et l'estime que j'ai envers toi.*

*Puisse qu'Allah te donne une longue vie.*

*A ma sœur Ndèye Marième Pouye, ceci témoigne ma profonde gratitude, tu es toujours prête à jouer le rôle de maman.*

*A tous mes frères et sœurs, vous qui m'avez toujours soutenu et encouragé.*

*A Diéré DIEDHIOU et Ndèye FAYE vous qui avez guidés mes premiers pas à Ziguinchor.*

*A tous mes amis et à tous ceux avec qui j'ai partagé les bons et mauvais moments de mes années universitaires.*

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été effectué au sein du **Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM)** de l'**Université Assane Seck de Ziguinchor (UASZ)** sous la direction du docteur **Mamadou LO** Maître-assistant CAMES.

Tout d'abord je remercie mon encadreur Dr **Mamadou LO** pour avoir accepté de diriger ces travaux de recherches et de la confiance qu'il a portée en ma personne. Merci pour votre disponibilité, votre patience, vos conseils et suggestions qui m'ont été d'une importance particulière tout au long de ce stage.

Je remercie et témoigne ma gratitude envers tous les membres de ce jury.

Un grand merci à Pr. **Abdoulalaye GASSAMA**, Professeur titulaire à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie le Dr. **Insa BADIANE**, chercheur au LCPM et le Dr. **Anastasie MANGA**, enseignante chercheur à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, pour avoir bien voulu examiner ce mémoire de master.

Je tiens également à remercier le Pr. **Mbaye Diagne MBAYE**, enseignant chercheur à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de l'UFR Sciences et Technologies, plus particulièrement tous les enseignants chercheurs qui ont contribué à la formation de notre promotion de la licence 1 jusqu'ici.

Je remercie tous mes camarades de promotion, l'ensemble des doctorants en chimie et toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de mon stage au laboratoire et tous ceux qui m'ont aidé dans la rédaction de ce rapport. Une attention particulière au doctorant **Ibrahima Paka MANGA** pour son soutien et son assistance permanente durant le stage, et lors de la rédaction. Tu as été comme un co-encadreur.

Mes remerciements vont à l'endroit du doctorant **Henri DIASSY** qui m'a offert une grande partie du solvant utilisé dans les différentes manipulations. Sans ton soutien ces travaux auraient du mal à se réaliser.

Je remercie également le doctorant **Moussa TOURE** et Dr **Albert Manga BADIANE** pour avoir accordé une grande partie de leurs temps à la correction et à la mise en forme de ce manuscrit ; merci à M<sup>lle</sup> **Eliane Adelaïde MANGA** pour son soutien moral et financier.

Je ne saurais terminer sans réitérer ma confiance à toute ma famille sans exception pour leur soutien, leur amour et leur confiance envers moi.

Merci à toute la famille **SAMBOU** à Ziguinchor, en particulier **Maman**, de m'avoir accordé un climat social apaisé sans lequel j'aurais du mal à accomplir mes études universitaires. Je te serais éternellement reconnaissante **Maman**.

Enfin, je remercie tous ceux à qui je dois une grande reconnaissance mais que je n'ai pas pu citer.

**Table des matières**

DEDICACES .....	ii
REMERCIEMENTS .....	iii
Liste des figures .....	vii
Liste des schémas .....	vii
Liste des tableaux .....	vii
Sigles et abréviations.....	viii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES BASES DE SCHIFF.....	3
I. Généralités sur les bases de Schiff.....	3
I.1. Définition.....	3
I.2. Différentes méthodes de synthèse des bases de Schiff.....	3
II. Synthèse des bases de Schiff par condensation d'amines primaires et de composés carbonylés.....	4
II.1. Mécanisme de formation .....	4
II.2. Conditions réactionnelles .....	6
III. Applications des bases de Schiff.....	6
III.1 En Biologie.....	6
III.2 En Chimie .....	7
III.3 En industrie.....	8
CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSIONS .....	10
I. Synthèse et caractérisation du composé 3.....	10
I.1. Réaction de formation du composé 3 .....	10
I.2. Caractérisation du composé 3 .....	11
I.2.1. Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	11
I.2.2. Spectroscopie IR.....	11
II. Synthèse et caractérisation du composé 6 .....	13
II.1. Réaction de formation du composé 6.....	13
II.2. Caractérisation du composé 6 .....	13
II.2.1 Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	13
II.2.2 Spectroscopie infra-rouge.....	14
III. Synthèse et caractérisation du composé 9 .....	15
III.1. Réaction de formation du composé 9 .....	15
III.2. Caractérisation du composé 9 .....	16

---

III.2.1. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ .....	16
III.2.2. Spectroscopie du RMN $^{13}\text{C}$ .....	17
IV. Synthèse et caractérisation du composé 11 .....	18
IV.1. Réaction de formation du composé 11 .....	18
IV.2. Spectroscopie infrarouge .....	18
Conclusion.....	19
PARTIE EXPERIMENTALE.....	21
I. Matériels utilisés .....	21
I.1. Appareillages et verreries .....	21
I.2 Les réactifs, solvants et catalyseurs utilisés .....	21
II. Méthodes d'analyses spectroscopiques utilisées .....	22
II.1. Principe de la spectroscopie IR .....	22
II.2. Principe de la spectroscopie RMN $^1\text{H}$ .....	22
III. Mode opératoire .....	23
III.1. Purification des produits .....	23
III.2 Synthèse du (E)-4-((anthracen-10-yl) méthylèneamino) phénol (3) .....	24
III.3. Synthèse du (E)-N-((10-chloroanthracen-9-yl) methylene) naphthalen-1-amine (6)..	24
III.4. Synthèse du 4-methyl-N-(4-((E)-(phenylimino) methyl)phenyl)-N-p- tolylbenzenamine (9 ) .....	25
III.5. Synthèse du (E)-N-(4-(diphenylamino)benzylidene)naphthalen-1-amine (11 ) .....	26
ANNEXES .....	27
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	29

## Liste des figures

<b>Figure 1:</b> Structures générales des bases de Schiff.....	3
<b>Figure 2 :</b> N- (Salicylidène) -2-hydroxyaniline.....	6
<b>Figure 3 :</b> Le Salen .....	7
<b>Figure 4 :</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé <b>3</b> .....	11
<b>Figure 5 :</b> Spectre IR du composé <b>3</b> .....	12
<b>Figure 6:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé <b>6</b> .....	14
<b>Figure 7 :</b> Spectre infrarouge du composé <b>6</b> .....	14
<b>Figure 8:</b> Superposition des spectres (1) et (2) du composé <b>6</b> .....	15
<b>Figure 9 :</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé <b>9</b> .....	16
<b>Figure 10 :</b> Spectre de carbone du composé <b>9</b> .....	17
<b>Figure 11 :</b> Spectre IR du composé <b>10</b> .....	18
<b>Figure 12 :</b> Principe de la spectroscopie de RMN à 1 dimension .....	23
<b>Figure 13 :</b> Composé <b>3</b> .....	24
<b>Figure 14 :</b> Composé <b>6</b> .....	25
<b>Figure 15 :</b> Composé <b>9</b> .....	26
<b>Figure 16 :</b> composé <b>11</b> .....	26

## Liste des schémas

<b>Schéma 1:</b> Diverses méthodes de synthèse d'imine rapportées.....	4
<b>Schéma 2 :</b> Mécanisme de formation des bases de Schiff.....	5
<b>Schéma 3 :</b> Formation du carbinolamine.....	5
<b>Schéma 4 :</b> Déshydratation du carbinolamine .....	5
<b>Schéma 5:</b> Synthèse du composé <b>3</b> .....	10
<b>Schéma 6 :</b> Synthèse du composé <b>6</b> .....	13
<i>Schéma 7: synthèse du composé 9</i> .....	15
<b>Schéma 8 :</b> Synthèse du composé <b>11</b> .....	18

## Liste des tableaux

Tableau 1: Liste des Réactifs .....	21
Tableau 2: Liste des solvants et catalyseurs.....	22

## **Sigles et abréviations**

**CCM** : Chromatographie sur Couche Mince

**COSY** : Corrélation SpectroscopY

**DEPT** : Distortionless Enhancement by Polarisation Transfert

**DMSO** : Diméthyl Sulfoxyde

**HMBC** : Heteronuclear Multiple Bond Correlation

**HSQC** : Heteronuclear Single Quantum Correlation

**IR** : Infra-Rouge

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**TFA** : Acide Trifluoro-Acétique



## **INTRODUCTION**

Synthétisées pour la première fois par Hugo SCHIFF au 19<sup>e</sup> siècle, les bases de Schiff sont caractérisées par le lien (C=N) et dans lequel l'atome d'azote est lié à un groupe aryle ou alkyle et non à un hydrogène<sup>1</sup>. Elles représentent une partie des composés organiques les plus couramment utilisés. En effet, différents produits naturels, composés dérivés de produits naturels, et composés non-naturels présentent des activités biologiques dues à la présence du (des) groupement(s) imine(s)<sup>2</sup>. Cette fonction imine, aussi appelée base de Schiff, est facilement hydrolysable en milieux aqueux<sup>3</sup>. La présence de la paire d'électron libre sur l'azote permet leur coordination avec les métaux de transition. Ainsi, elles sont utilisées comme intermédiaires importantes dans la synthèse de divers composés biologiquement actifs et dans les procédés industriels<sup>4</sup>. En outre, les aldéhydes aromatiques en particulier avec un système de conjugaison efficace forment des bases de Schiff stables<sup>5</sup>. Ces bases de Schiff aromatiques synthétisées par des méthodes diverses ont une grande variété d'applications<sup>6</sup>. Elles sont utilisées comme pigments, colorants, catalyseurs et intermédiaires en synthèse organique et en tant que stabilisants de polymères<sup>7</sup>.

La facilité de mise en œuvre de leur mode opératoire ainsi que leur diversité d'application nous ont poussés à la synthèse de bases de Schiff par condensation d'amines primaires aromatiques et d'aldéhydes aromatiques afin de les appliquer dans la synthèse de polyazométhines aromatiques. Les produits synthétisés durant ce stage ont été caractérisés par spectroscopies RMN et IR.

Ce présent manuscrit est divisé en trois parties. La première porte sur une étude bibliographique des bases de Schiff, la deuxième partie est consacrée à la caractérisation des produits synthétisés par les méthodes spectroscopiques précitées et la dernière partie décrit le procédé de synthèse des différents produits.

*CHAPITRE I :*  
*ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES*  
*BASES DE SCHIFF*

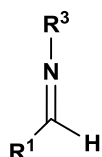
## CHAPITRE I : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES BASES DE SCHIFF

### I. Généralités sur les bases de Schiff

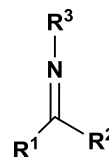
#### I.1. Définition

Une base de Schiff est une imine secondaire<sup>1</sup>. Structurellement, c'est un analogue azoté d'un aldéhyde ou d'une cétone dans lequel le groupe carbonyle (CO) est converti en groupe **C=N-R**. Elles peuvent être formées par réaction de condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone<sup>8</sup>. Les composés à base de Schiff ont pour formule générale  $R^1R^2C=NR^3$  ? ( $R^1, R^3 \neq H$  et  $R^2 = H$ , alkyle ou aryle). Selon la nature de  $R^2$ , ils sont nommés :

- Aldimine secondaire ou azométhine si  $R^2 = H$ , c'est à dire lorsque la condensation est effectuée entre un aldéhyde et une amine primaire ;
- Cétimine secondaire, si  $R^2 =$  aryle ou alkyle, c'est à dire lorsque la condensation est faite avec une cétone et une amine primaire (figure 1)<sup>9,10</sup>.



Aldimine secondaire



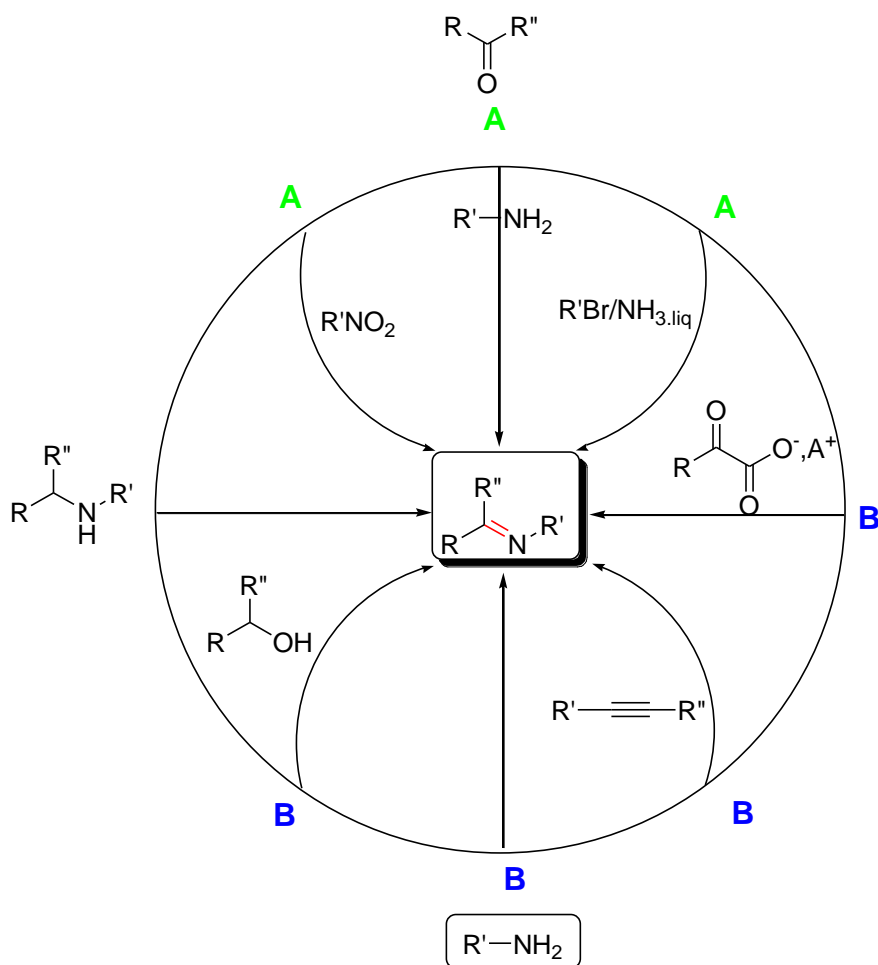
Cétimine secondaire

Figure 1: Structures générales des bases de Schiff

#### I.2. Différentes méthodes de synthèse des bases de Schiff

Les bases de Schiff sont facilement synthétisées et il existe plusieurs voies de synthèse. Comme le montre le schéma 1, elles peuvent être obtenues par :

- **Déshydrogénation oxydante** d'amine (A) primaires ou secondaires catalysée par les complexes de métaux de transition tels que le ruthénium<sup>11,12</sup>, l'or<sup>13,14</sup> et le cuivre<sup>15</sup> etc.
- **Couplage oxydante** entre deux amines (primaires ou secondaires)<sup>16,17</sup>, une amine et un alcool<sup>18,19</sup>, des composés nitrés et un aldéhyde ou une cétone (B)<sup>20</sup>;
- **Hydroamination**, qui est une addition d'halogénure d'aryle et d'ammoniac liquide sur un aldéhyde ou une cétone<sup>21</sup>; addition directe d'amine primaire ou secondaire sur un alcyne<sup>22</sup>;
- **Condensation** d'une amine avec un aldéhyde ou une cétone<sup>23</sup>; ou d'amine avec un alpha oxo-carboxylate<sup>24</sup>.



A = Aldéhyde ou cétone ; B = Amine primaire ou secondaire

R, R' = alkyl ou aryle ; R = H, alkyle, aryle

Schéma 1: Diverses méthodes de synthèse d'imine rapportées

## II. Synthèse des bases de Schiff par condensation d'amines primaires et de composés carbonylés

### II.1. Mécanisme de formation

Le mécanisme détaillé ici est celui de la formation d'une base de Schiff par condensation d'aldéhyde ou de cétone avec une amine primaire. Cette réaction est une addition nucléophile d'une amine aromatique sur un composé carbonylé, qui prévoit la formation d'un intermédiaire hémiaminal, et une ultérieure élimination<sup>25</sup>.

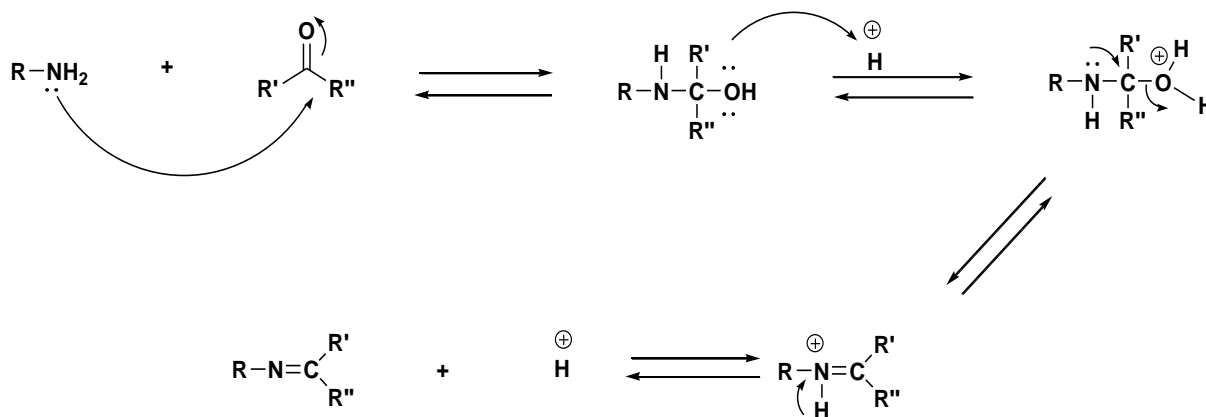


Schéma 2 : Mécanisme de formation des bases de Schiff

Dans la première étape, l'amine réagit avec la cétone ou l'aldéhyde pour donner un intermédiaire tétraédrique instable : le carbinolamine (schéma 3) ;



Schéma 3 : Formation du carbinolamine

Dans la seconde étape, le carbinolamine subit une déshydratation catalysée par un acide pour donner la base de Schiff. La concentration en acide ne doit pas être trop élevée car les imines sont des composés basiques. Si l'amine est protonée, elle perd sa nucléophilie et l'équilibre sera déplacé vers le sens inverse de la formation du carbinolamine. C'est à dire la formation des produits de départ. Par conséquent, la synthèse des bases de Schiff est mieux réalisée à pH acide doux<sup>26</sup>.

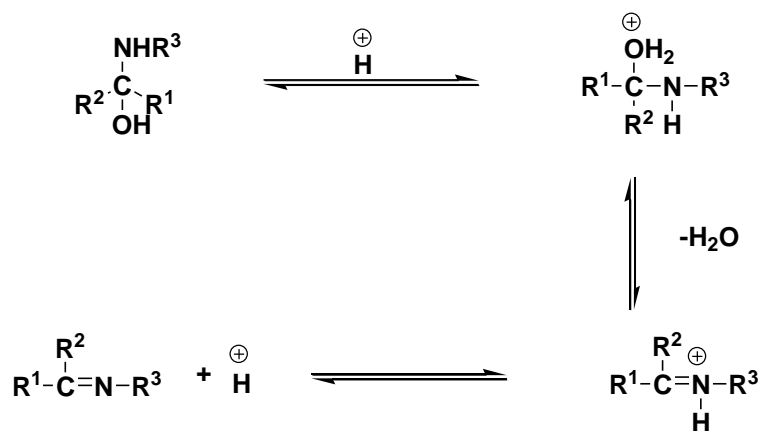


Schéma 4 : Déshydratation du carbinolamine

## II.2. Conditions réactionnelles

De nombreuses considérations externes peuvent influencer sur l'équilibre entre une imine et ses précurseurs correspondants. Les facteurs stériques et électroniques doivent être pris en compte, de même que le solvant, la concentration, le pH, et la température<sup>27</sup>.

Les bases de Schiff s'hydrolysent très rapidement en milieu aqueux acide ou basique. Donc, l'élimination de l'eau formée au cours de leurs formations devient une étape déterminante dans le processus de synthèse, ce qui a entraîné l'utilisation de la distillation azéotropique, des tamis moléculaires, ou des agents desséchants, tels que MgSO<sub>4</sub> pour éliminer l'eau formée lors de la condensation. Les solvants déshydratants comme l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthoformiate de triméthyle sont aussi utilisés pour une élimination *in situ* de l'eau formée<sup>25</sup>. Chakraborti et *al.*<sup>28</sup> ont démontré que l'efficacité de ces méthodes dépend de l'utilisation de composés carbonyles hautement électrophiles et d'amines fortement nucléophiles. C'est ainsi qu'ils ont proposé l'utilisation d'acide de Lewis ou de Bronsted Lowry comme alternative pour surmonter les difficultés d'élimination de l'eau. L'acide utilisé catalyse l'attaque nucléophile de l'amine sur le carbonyle et sert également d'agent déshydratant pour l'élimination de l'eau dans la deuxième étape<sup>3,13</sup>.

## III. Applications des bases de Schiff

### III.1 En Biologie

Les bases de Schiff présentent plusieurs applications biologiques et peuvent être administrées seules ou sous forme de complexes. Il est bien connu que certaines molécules ont une activité plus élevée lorsqu'elles sont administrées sous forme de complexes métalliques que sous forme de ligands libres. Ce qui a favorisé une application potentielle des complexes à bases de Schiff dans les médicaments antibactériens, antiviraux, anticancéreux<sup>29</sup>.

Par exemple la base de Schiff N- (Salicylidène)-2-hydroxyaniline (Figure 2) permet d'inhiber la croissance des champignons *phytopathogènes*, *Alternaria brassicae* et *Alternaria brassicicola* affectant la production de la plupart des crucifères (brocoli, chou-fleur, moutarde, navet, chou, le viol et le radis)<sup>30</sup>.

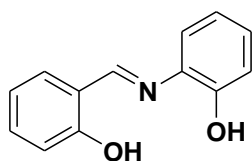
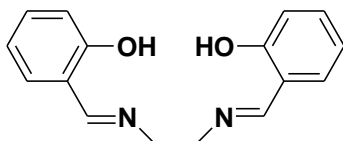


Figure 2 : N- (Salicylidène) -2-hydroxyaniline

D'autre part, certaines imines de même que leurs composés complexés présentent une bonne activité antibactérienne contre *Escherichia (E)Coli*, *Pseudomonas Aeruginosa* et *Staphylococcus (S) Pyogènes*, *S Aureus*, *Bacillus(B) cereus*, *Micrococcus leutus*<sup>31</sup>. On peut aussi citer les bases de Schiff d'acides aminés et leurs complexes avec le cobalt et le fer qui montrent une activité bactériostatique contre *B. Sublitis*, *E. Coli* et *S. Aureus*. De plus, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff des composés du furfural et du semicarbazide avec la diamine furfuralidène ont aussi montré une activité antibactérienne vis à vis de ces derniers. D'autres applications biologiques comme antifongique, insecticide, anti-inflammatoire, antitumorale et cytotoxique<sup>32</sup> sont aussi notées.

En outre les imines jouent un rôle important dans la chimie de la vision par le biais de la rhodopsine qui est l'entité photosensible à la rétine. Cette rhodopsine est formée par condensation d'un aldéhyde appelé le rétinal-cis avec un des substituants aminés de l'opsine<sup>33,34</sup>. De plus, le Salen (Figure 3) et ses dérivés complexés avec différents métaux, peuvent être utilisés comme des nucléases artificielles. Les nucléases artificielles sont utilisées comme outils en biologie moléculaire pour le développement de nouveaux médicaments à fort potentiels anticancéreux<sup>35</sup>.



*Figure 3 : Le Salen*

Plusieurs bases de Schiff complexées avec des métaux de transition présentent des activités catalytiques d'où leurs applications dans le domaine de la chimie.

### **III.2 En Chimie**

Les imines sont utilisées dans la synthèse d'amines secondaires par action des hydrures métalliques telles que LiAlH<sub>4</sub>/THF, NaBH<sub>4</sub>/THF et le NaBH<sub>3</sub>CN/THF, décrite dans un ordre décroissant d'efficacité. Elles sont aussi utilisées dans la synthèse asymétrique d'amines<sup>36</sup> et d'acides aminés<sup>33</sup>. Les bases de Schiff jouent également un rôle important en chimie de coordination, car elles forment des complexes avec la plupart des métaux de transition<sup>37</sup>.

La stabilité thermique des ligands à base de Schiff contribue largement à leurs applications possibles dans la catalyse (homogène et hétérogène) en tant que complexes métalliques<sup>33</sup>. On peut citer en exemple les complexes [Co (II) salen] /O<sub>2</sub> utilisés dans la synthèse d'imines par déshydrogénation oxydante<sup>38</sup>. Les complexes de bases de Schiff jouent un rôle important dans

diverses réactions telles que l'oxydation, l'hydroxylation, la condensation aldolique et l'époxydation afin d'améliorer le rendement et la sélectivité de leurs produits<sup>33</sup>.

Les complexes à base de Schiff sont aussi utilisés dans le processus de la métathèse, de carbonylation réductrice, de décarboxylation et de la polymérisation<sup>37</sup>. La capacité de complexation des bases de Schiff, de même que la grande activité catalytique de leurs complexes constituent des atouts pour leurs applications industrielles.

### **III.3 En industrie**

Les composés de bases de Schiff sont largement utilisés en raison de leur bonne résistance mécanique et de leur stabilité thermique attrayante dans des matériaux optiques non linéaires, des interconnexions optiques, des oscillateurs, des amplificateurs, des convertisseurs de fréquence et des thermodurcisseurs à cristaux liquides<sup>39</sup>. Les bases de Schiff, grâce à leur facilité de complexer plusieurs métaux de transition sont utilisées dans le domaine du traitement des eaux, dans la récupération des métaux lourds, dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires<sup>40</sup> et en tant que produits anticorrosifs<sup>41</sup>.

En résumé, cette revue bibliographique non exhaustive sur les bases de Schiff a été effectuée afin de montrer l'importance des bases de Schiff dans plusieurs domaines de la science. Dans cette optique, ce chapitre a permis de citer également les différentes voies de synthèse des bases de Schiff et a donné un aperçu très large sur leurs domaines d'applications.

Ainsi, dans le chapitre suivant nous allons aborder la synthèse et la caractérisation spectroscopique des bases de Schiff obtenues lors ce stage.



# CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSIONS

## CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La synthèse d'azométhine par condensation d'aldéhyde avec une amine primaire rapporté pour la première fois, en 1885 par Hugo Schiff est toujours d'actualité et a connu un essor favorable durant ces deux dernières décennies<sup>42</sup>. Elle peut être effectuée avec ou sans solvant, à température ambiante, par chauffage ou sous irradiation micro-onde<sup>4</sup>. Nous avons effectué la condensation avec solvant, par chauffage classique, catalysée par acide en vue d'obtenir des composés iminiques fortement conjugués. Ce choix est guidé par l'importance de la liaison C=N, en raison de leur applicabilité polyvalente en chimie organique, en industrie et en biologie. Mais aussi par la stabilité des imines aromatiques fortement conjuguées contrairement à ceux aliphatiques qui polymérisent facilement. Cette partie décrit la synthèse et la détermination structurale des produits obtenus. Cette détermination de structure sera basée, dans le cas de nos études sur l'analyse des spectres fournis par les spectroscopies IR et RMN. Ce qui nous permettra de confirmer l'obtention ou non des imines escomptées.

### I. Synthèse et caractérisation du composé 3

#### I.1. Réaction de formation du composé 3

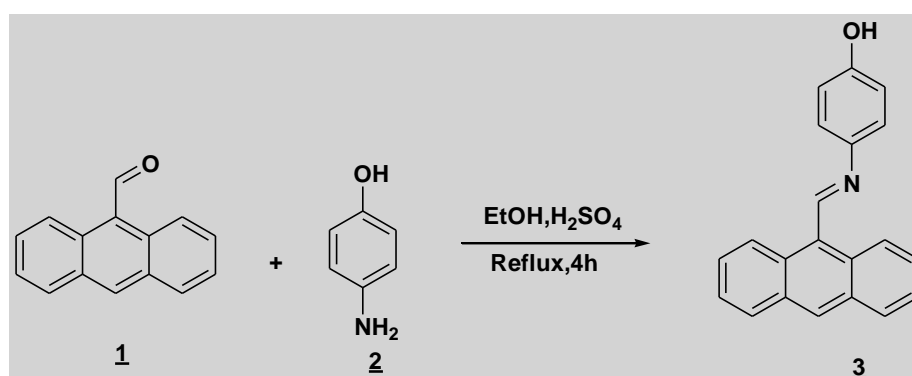


Schéma 5: Synthèse du composé 3

Le composé 3 est obtenu par réaction de condensation catalysée par l'acide sulfurique du composé 1 avec le composé 2 dans l'éthanol absolu au reflux. La recrystallisation est effectuée dans un mélange d'éthanol et de DMSO. Le composé 3 est obtenu avec un rendement de 67% et est caractérisé par spectroscopies RMN <sup>1</sup>H et IR.

## I.2. Caractérisation du composé **3**

### I.2.1. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **3** on note 7 signaux intégrant pour 14 protons. Le singulet à 9,68 ppm, le plus déblindé du spectre est attribué au proton iminique ( $\text{H}_1$ ), suivi par un autre singulet à 8,7 ppm correspondant au proton ( $\text{H}_2$ ) en position para de la fonction imine.

Les doublets d'intensités à 8,61 ppm ( $J = 8 \text{ Hz}$ ) et à 8,12 ppm ( $J = 8 \text{ Hz}$ ) sont attribués aux quatre protons situés en position para sur les deux cycles périphériques de l'anthracène ( $\text{H}_3, \text{H}_3'$  et  $\text{H}_4, \text{H}_4'$ ). Le massif à 7,53 ppm est attribué aux 4 protons  $\text{H}_5$  restant sur ces deux cycles

Le spectre de proton indique aussi la présence de deux doublets avec la même constante de couplage ( $J = 8 \text{ Hz}$ ) à 7,39 ppm et 6,88 ppm attribuables aux quatre protons du noyau aromatique para-di substitués ( $\text{H}_6, \text{H}_6', \text{H}_7, \text{H}_7'$ ).

Le proton du phénol n'apparaît pas sur le spectre du composé ce qui peut être expliqué par un échange de ce dernier par un deutérium du DMSO.

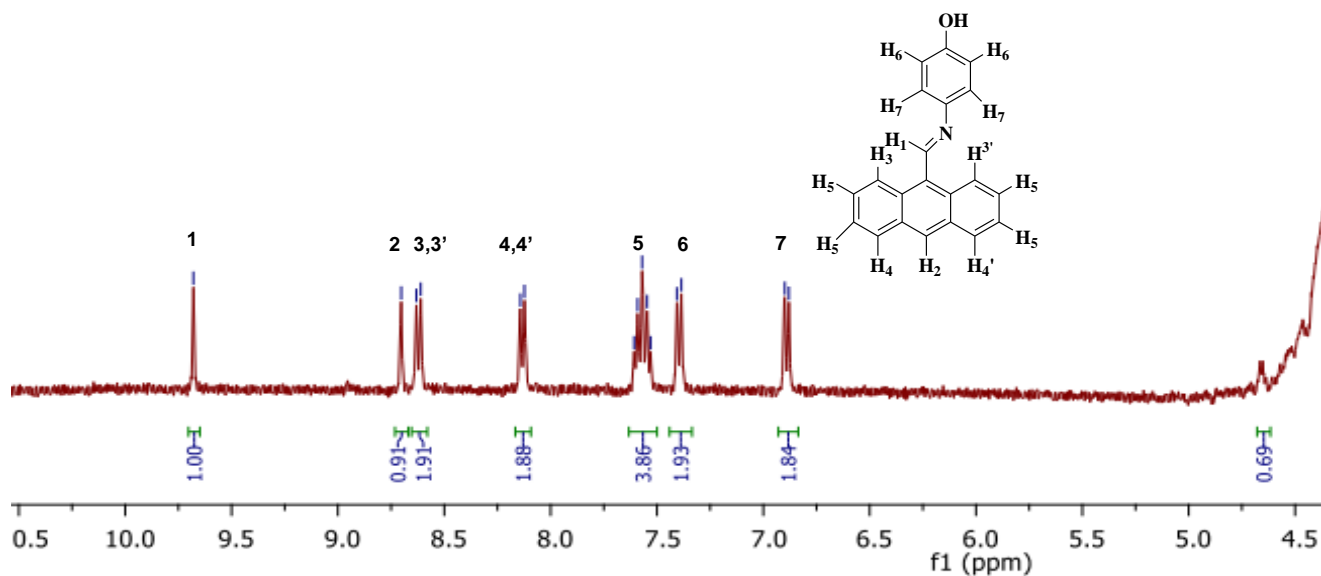


Figure 4 : Spectre RMN $^1\text{H}$  du composé **3**

### I.2.2. Spectroscopie IR

Sur le spectre d'IR du composé **3**, on note la présence de la bande  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  à  $1605 \text{ cm}^{-1}$  qui caractérise la fréquence de vibration de valence de la fonction imine. On note la bande double  $\nu_{=\text{CH}}$  à  $2901 \text{ cm}^{-1}$  et à  $2987 \text{ cm}^{-1}$ . Les trois bandes de vibrations de déformation hors du plan,  $\delta_{\text{CC-H}}$  à  $812,06 \text{ cm}^{-1}$ , à  $794,12 \text{ cm}^{-1}$  et à  $890,5 \text{ cm}^{-1}$  qui montrent la présence respectivement de noyaux aromatiques avec 4H voisins, 2H voisins et 1H isolé. La présence simultanée de ces trois bandes peut expliquer la présence des cycles anthracénique et naphthalénique dans le

produit obtenu. Les bandes à  $1233\text{ cm}^{-1}$  et  $890,5\text{ cm}^{-1}$  caractérisent respectivement les vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  symétrique et asymétrique.

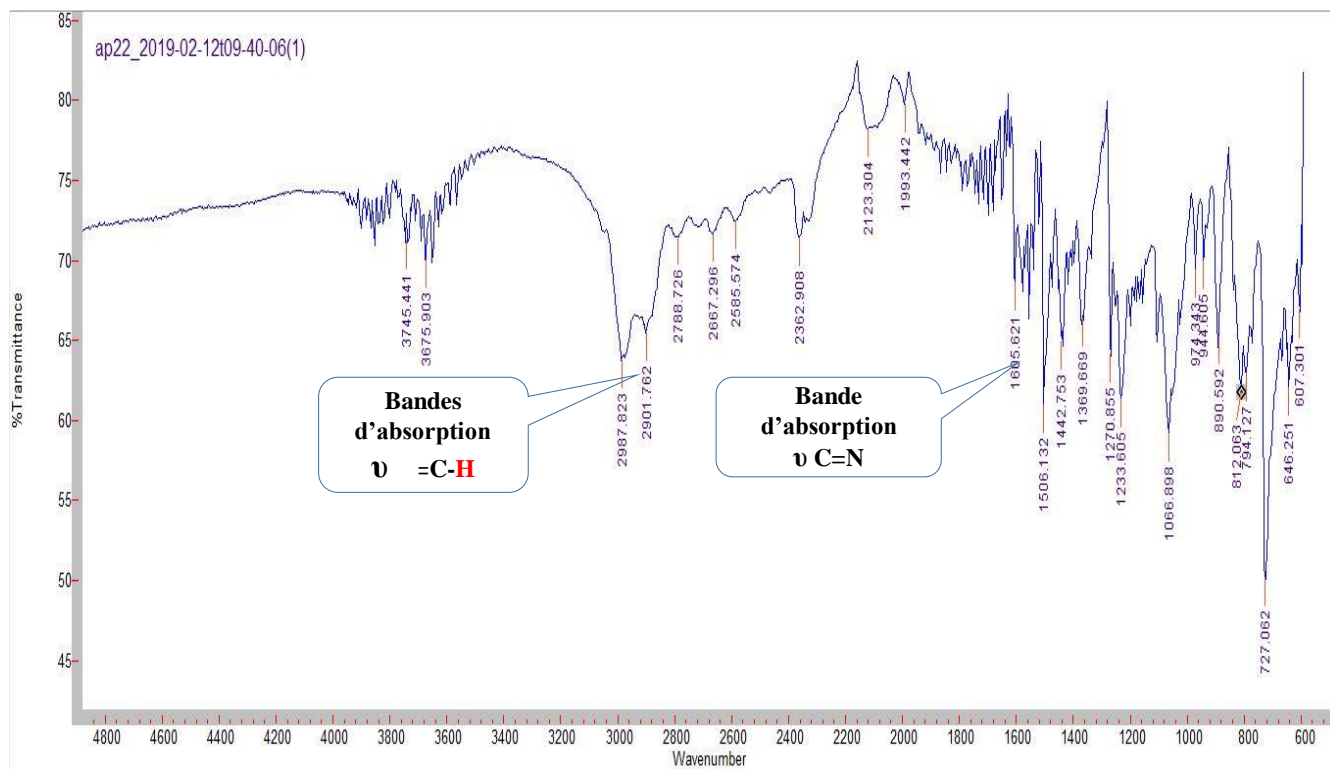


Figure 5 : Spectre IR du composé **3**

En définitive, la spectroscopie RMN nous montre la formation du composé **3**. Ceci est confirmé en IR par la présence de la bande  $\nu_{\text{C=N}}$  qui prouve la formation de la liaison iminique et aussi par l'absence des bandes de vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  et  $\delta_{\text{CNH}}$  caractéristiques respectives de l'aldéhyde et de l'amine primaire de départ.

## II. Synthèse et caractérisation du composé 6

### II.1. Réaction de formation du composé 6

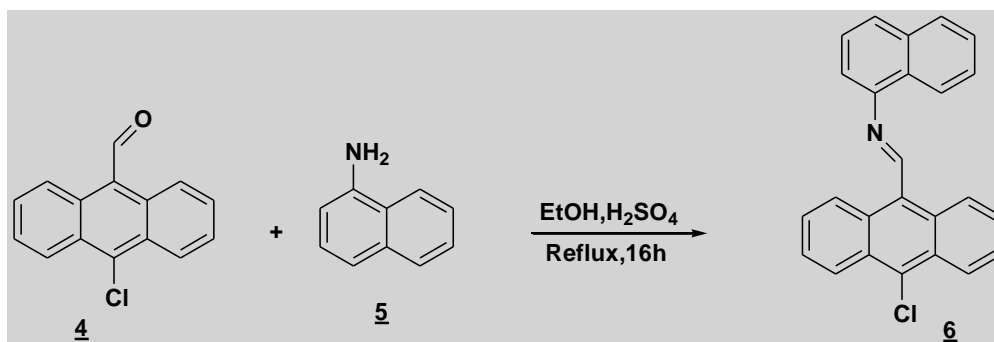


Schéma 6 : Synthèse du composé 6

La condensation acido-catalysée du composé 4 avec le composé 5 dans de l'éthanol absolu au reflux donne un précipité jaune. L'analyse RMN <sup>1</sup>H du précipité montre la présence d'un mélange de l'aldéhyde de départ et du produit attendu. Par recristallisation du précipité dans un mélange d'éthanol /DMSO (6 /1), le composé 6 est obtenu avec un rendement de 64%. La caractérisation du composé 6 est faite à l'aide des spectroscopies RMN <sup>1</sup>H et IR.

### II.2. Caractérisation du composé 6

#### II.2.1 Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

Sur le spectre de protons du composé 6, on note la présence de huit signaux intégrant pour 16 protons. Les doublets présents sur la molécule ont tous la même constante de couplage  $J = 8$  Hz. Le signal singulet à 9,9 ppm correspond au proton iminique. Ce signal est très déblindé, ce qui peut être expliqué par l'effet du cône d'anisotropie induit par le cycle de l'anthracène.

Le doublet qui apparaît à 8,99 ppm, correspondant au signal des protons H<sub>2</sub> et H<sub>2'</sub>. Les protons H<sub>3</sub> et H<sub>3'</sub> correspondent au doublet à 8,60 ppm. Les protons H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub> résonnent respectivement vers 8,23 ppm, 8,02 ppm, et 7,93 ppm formant chacun un doublet et intégrant pour un proton.

Le signal du doublet à 7,84 ppm correspond à celui du proton H<sub>7</sub>. Ce signal est inclus dans le massif sur intervalle [7,84 ppm – 7,65 ppm]. Hormis H<sub>7</sub>, ce massif est attribué aux protons H<sub>8</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>, H<sub>11'</sub>, H<sub>12</sub> et H<sub>12'</sub>.

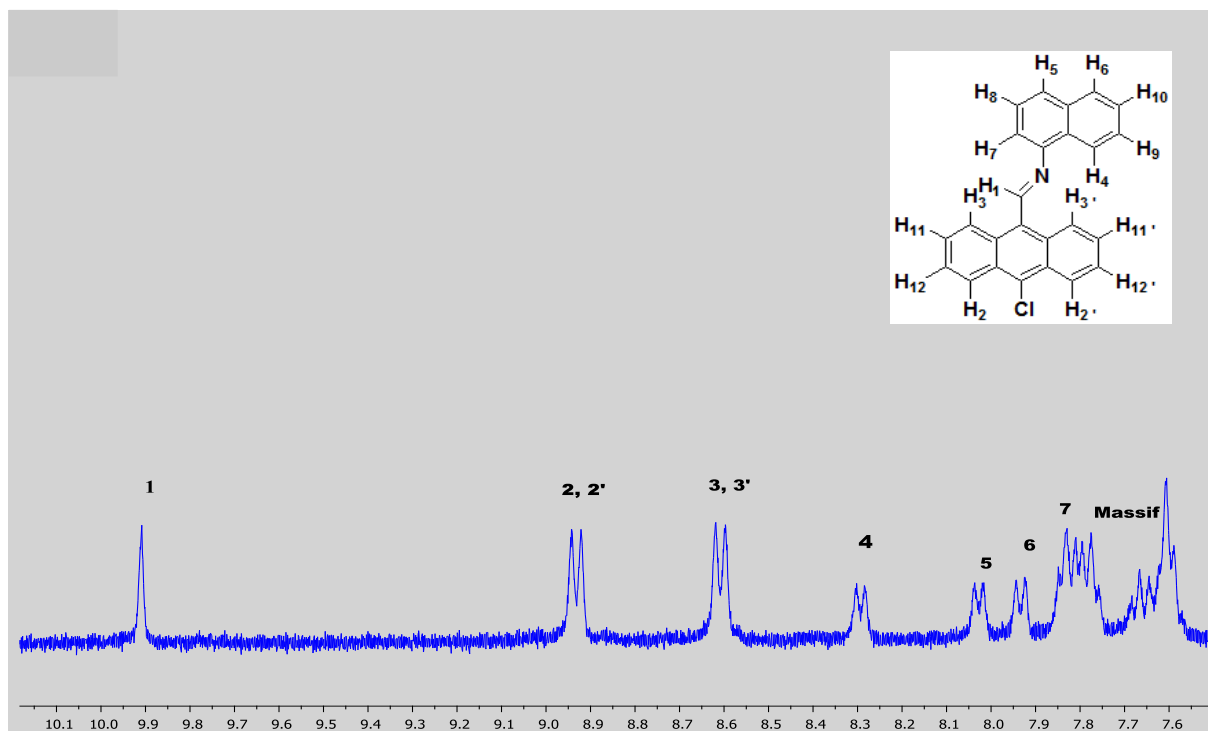


Figure 6: Spectre RMN<sup>1</sup>H du composé **6**

## II.2.2 Spectroscopie infra-rouge

Le spectre IR du composé **6** présente une bande  $\nu_{\text{C=N}}$  à  $1585,33 \text{ cm}^{-1}$  qui caractérise la vibration du groupement azométhine et une autre bande double  $\nu_{\text{=CH}}$  à  $2901 \text{ cm}^{-1}$  et à  $2972,5 \text{ cm}^{-1}$ . On note aussi la présence de la bande vibrationnelle hors du plan  $\delta_{\text{CCH}}$  à  $749,9 \text{ cm}^{-1}$  qui montre la présence de noyau aromatique avec 4 hydrogènes voisins.

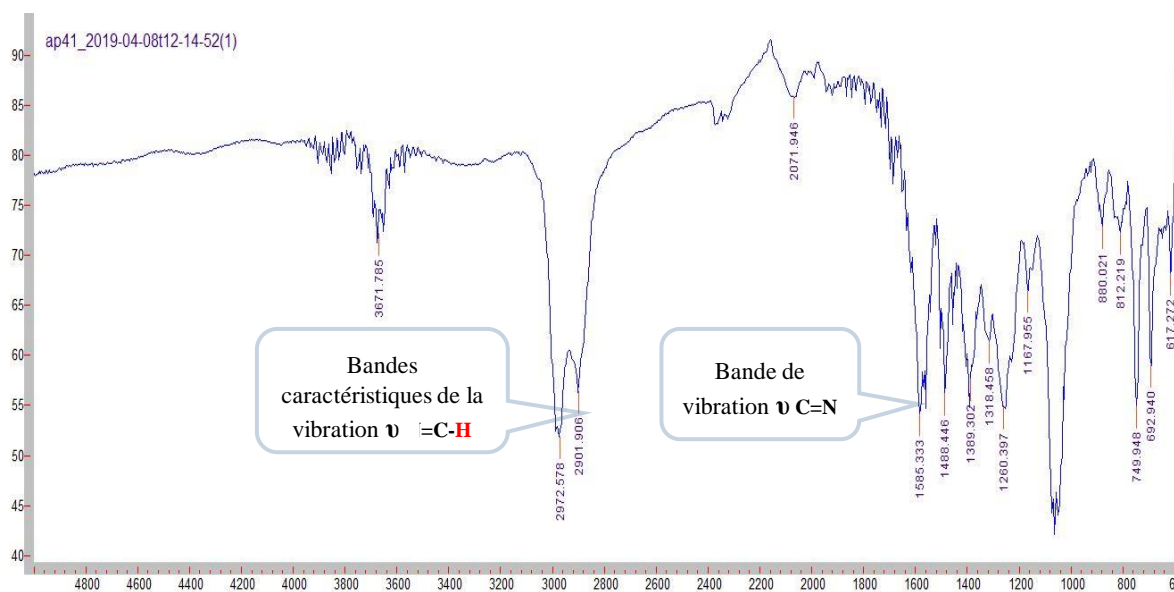


Figure 7 : Spectre infrarouge du composé **6**

En somme la spectroscopie RMN confirme la formation du produit par le nombre de signaux ainsi que leurs multiplicités qui correspondent bien à ceux qui peuvent être prédéfinis sur la molécule. De plus, la superposition des spectres RMN (figure 8) avant (spectre 1) et après (spectre 2) purification montre que notre imine s'est belle et bien formée et que l'anthraldéhyde a totalement disparu suite à la recristallisation.

En IR, la présence de la bande  $\nu_{C=N}$  peut confirmer l'obtention du produit **6** attendu. Mais aussi l'absence sur le spectre des bandes de vibration

$\nu_{C=O}$  et  $\delta_{CNH}$  caractéristiques respectives de l'aldéhyde et de l'imine.

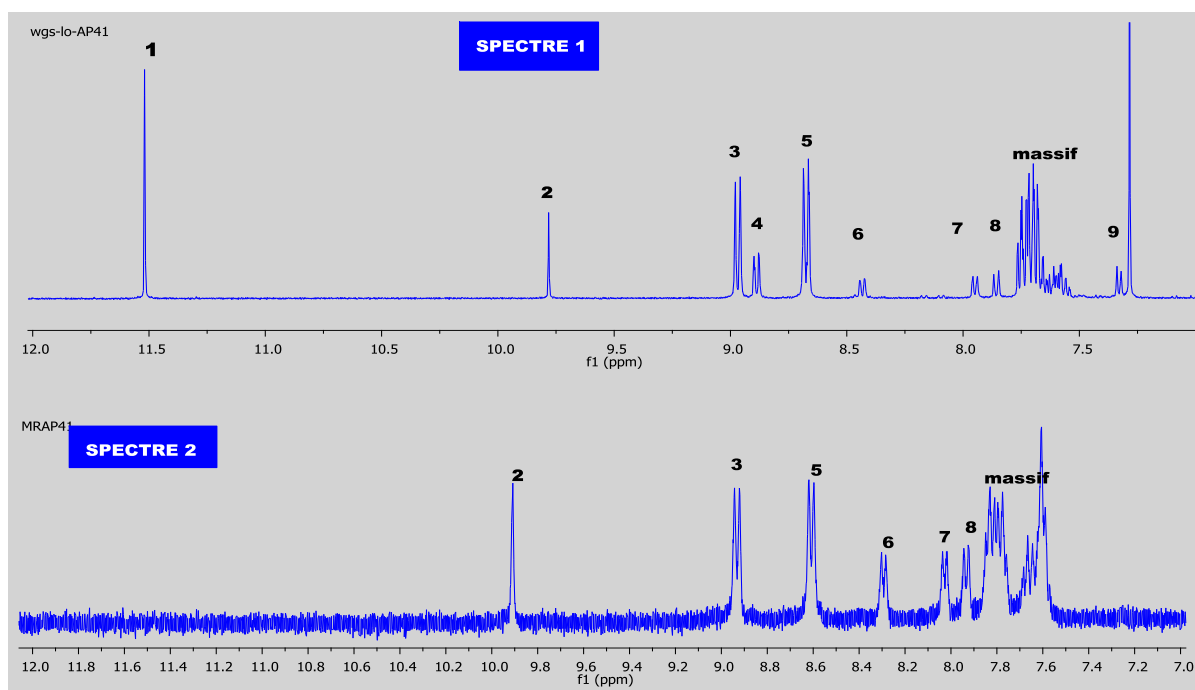


Figure 8: Superposition des spectres (1) et (2) du composé **6**

### III. Synthèse et caractérisation du composé **9**

#### III.1. Réaction de formation du composé **9**

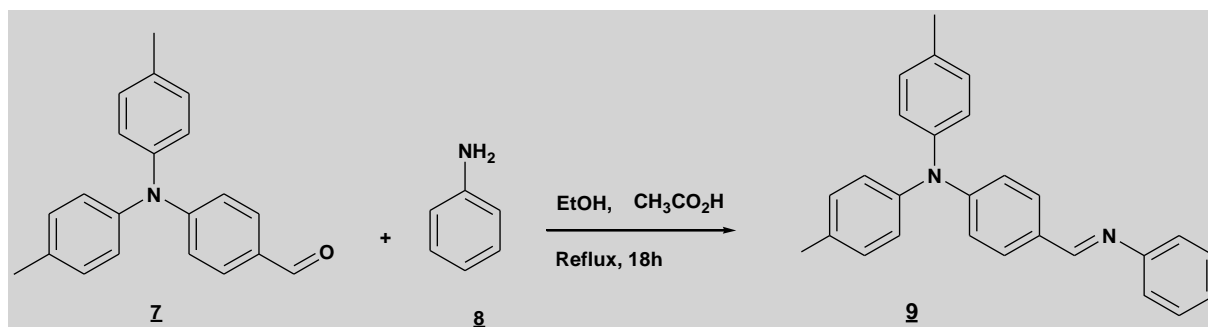


Schéma 7: synthèse du composé **9**

Le composé **9** est obtenu par condensation de l'aldéhyde **7** avec l'amine **8** dans de l'éthanol au reflux. La réaction est catalysée par l'acide acétique glacial. Le produit est récupéré par filtration, puis lavé avec de l'éthanol froid. Le rendement est de 52,2 %. Le composé **9** est caractérisé par spectroscopies RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .

### III.2. Caractérisation du composé **9**

#### III.2.1. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Sur le spectre de proton du composé **9** on note la présence de 24 protons résonnant sur 7 signaux. Le singulet à 8,31 ppm, le plus déblindé sur le spectre de RMN est attribué au proton de l'imine  $\text{H}_1$ .

Le doublet à 7,61 ppm intégrant pour deux protons est attribué aux protons  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2'$ . Les protons  $\text{H}_3$  et  $\text{H}_3'$  forment un massif à 7,36 ppm. Le triplet à 7,18 ppm est attribué aux protons  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_4'$  et  $\text{H}_4''$ . Les quatre protons  $\text{H}_5$  en ortho des groupements méthyles correspondent au doublet à 7,06 ppm. On note un signal d'intensité 6 à 7,01 ppm attribuable aux 6 protons les plus proches de l'atome d'azote du triphényle. Le singulet à 2 ppm intégrant pour 6 protons est attribué aux protons  $\text{H}_7$  de groupements méthyles.

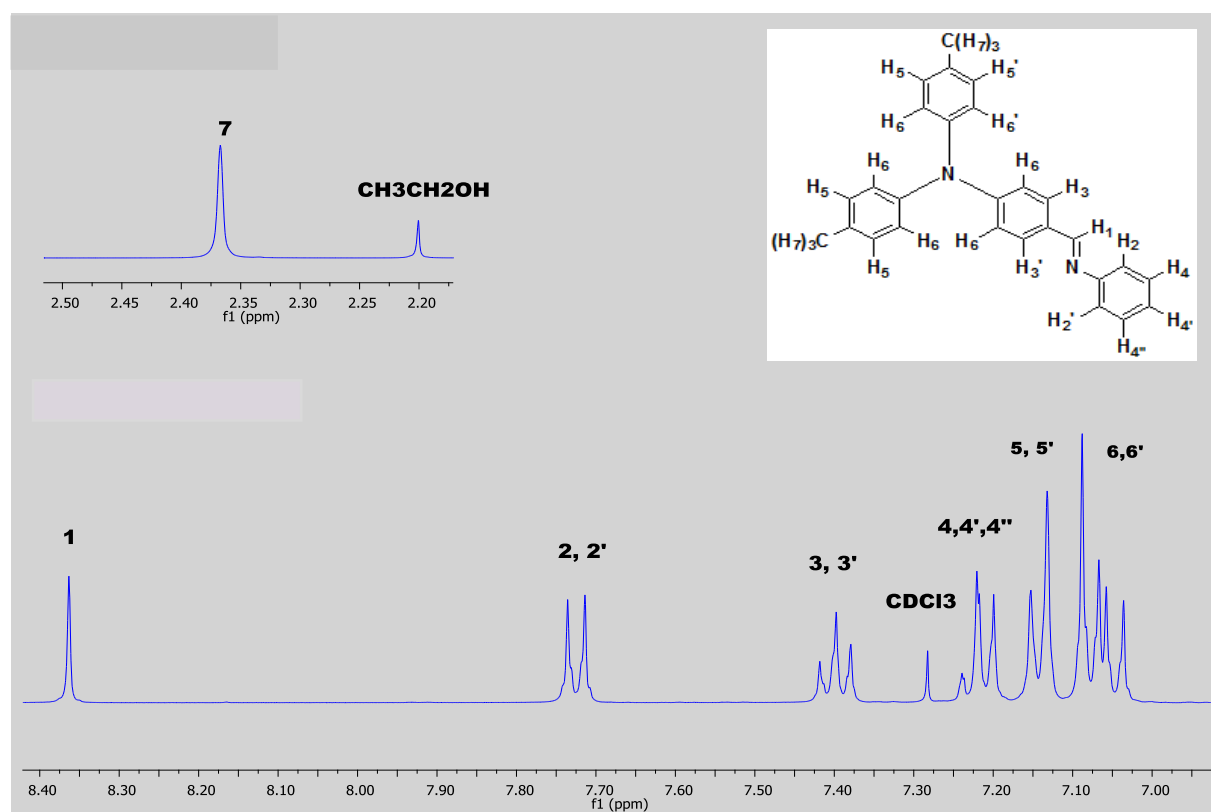


Figure 9 : Spectre RMN $^1\text{H}$  du composé **9**



### III.2.2. Spectroscopie du RMN $^{13}\text{C}$

Le spectre de carbone du composé **9** présente quatorze (14) pics ; alors que la molécule comporte vingt-sept carbonnes. Ceci peut s'expliquer par la différence d'intensités des pics qui montre que les pics de certains carbonnes qui ont des environnements chimiques identiques se sont superposés. C'est le cas du pic à 21 ppm correspondant aux deux groupements méthyles, les seuls carbonnes de cette molécule qui peuvent résonner dans cette zone. Le pic à 160 ppm est attribué au carbone de l'imine. Excepté ces deux pics, tous les pics sont dans l'intervalle [120 ppm- 153 ppm] caractérisant ainsi les carbonnes aromatiques du composé, qui ne sont pas faciles à identifier à travers le carbone uniquement.

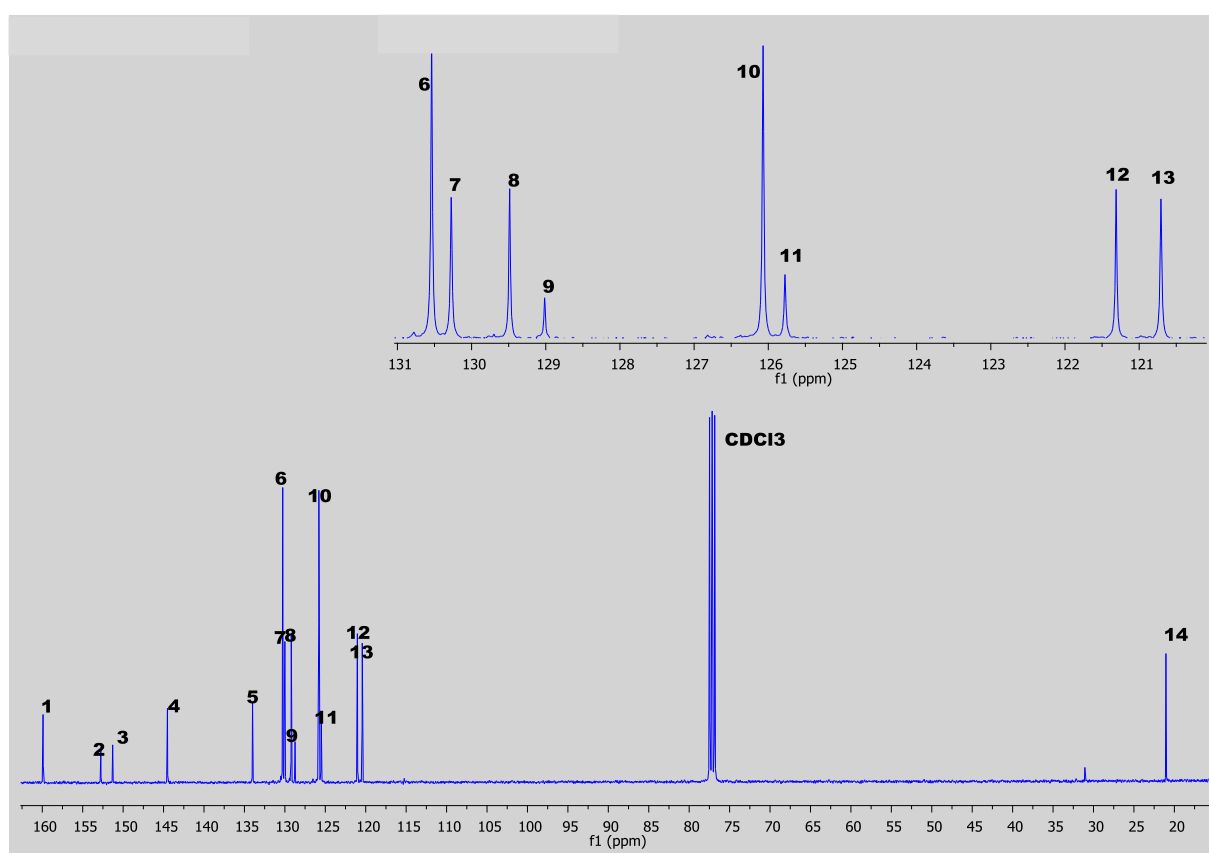


Figure 10 : Spectre de carbone du composé **9**

Ainsi, en RMN  $^1\text{H}$  le singulet à 8,31 ppm montre la formation de la liaison imine. Ceci est confirmé en spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  par l'absence du pic du carbone de l'aldéhyde qui devrait résonner vers les 200 ppm et la présence du pic à 160 ppm, le plus déblindé du spectre qui correspond au carbone doublement lié à l'azote.

## IV. Synthèse et caractérisation du composé **11**

### IV.1. Réaction de formation du composé **11**

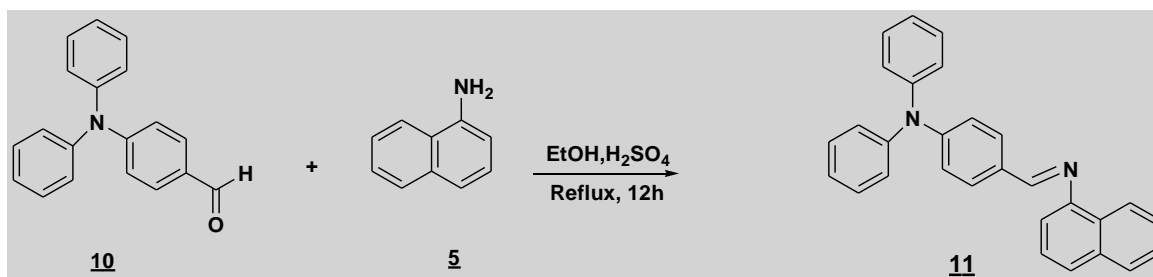


Schéma 8 : Synthèse du composé **11**

Par condensation de l'aldéhyde **10** avec l'amine **5** dans l'éthanol catalysé par l'acide sulfurique, le produit **11** est obtenu avec un rendement de 54,6%. Les analyses RMN du composé **11** n'ont pas pu être effectuées pour des raisons indépendantes de notre volonté, cependant nous tenons à montrer le spectre IR obtenu pour ce composé.

### IV.2. Spectroscopie infrarouge

Le spectre infra-rouge du composé **11** présente une bande à  $1590,66\text{ cm}^{-1}$  qui peut caractériser la vibration  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ . On note la présence de la bande double  $\nu_{\text{C}=\text{H}}$  à  $2901,88\text{ cm}^{-1}$  et à  $2972,76\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la bande  $\delta_{\text{CCH}}$  à  $750,28\text{ cm}^{-1}$  (intense) caractéristique d'un noyau aromatique avec quatre hydrogènes voisins.

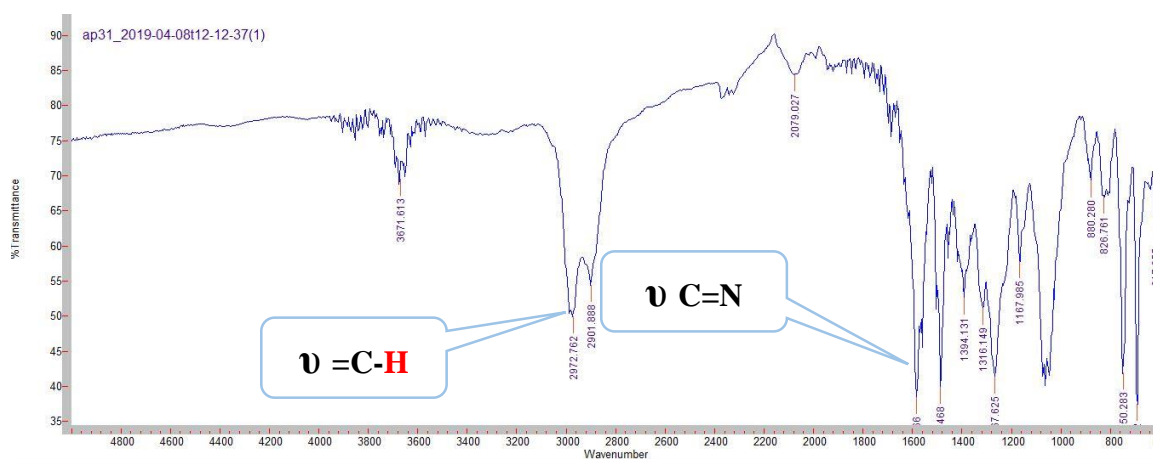


Figure 11 : Spectre IR du composé **10**

## **Conclusion**

Ce rapport est divisé en trois parties, la première a fait l'objet d'une étude bibliographique sur les bases de Schiff et leurs champs d'applications. Cette revue de la littérature a montré que l'importance de tels composés est due essentiellement au groupement C=N qui est responsable en partie de leur activité biologique en tant que ligand libre et qui grâce à l'azote et à la présence éventuelle d'hétéro-élément peut se complexer avec les métaux de transition. La complexation est souvent responsable ou augmente dans certains cas l'activité biologique des imines ; de même que leurs applications en chimie et en industrie. Le chapitre 2 a fait l'objet d'une synthèse par condensation des amines primaires aromatiques telles que le para-amino phénol, l'aniline, et le naphthalène-1-amine avec respectivement l'antraldéhyde, le 4-(Bis(p-tolyl)amino)benzaldehyde, le 4-(Diphenylamino)benzaldehyde et le 9-chloro-antraldéhyde. Les produits **3**, **6**, **9** et **11** de ces différentes condensations sont obtenus avec des rendements satisfaisants. Les analyses spectroscopiques confirment l'obtention de ces produits attendus. Cependant, ces caractérisations devront être complétées par d'autres techniques spectroscopiques. Quant à la dernière partie, elle décrit les détails expérimentaux des différentes synthèses et les principes des spectroscopies utilisées.

Ce stage m'a permis d'effectuer une application pratique de la plupart des connaissances théoriques acquises en synthèse et dans la détermination structurale tout au long de mon parcours en chimie.

En perspectives, d'autres analyses telles que les DEPT 90 et 135, la COSY, la HMBC, la HSQC, la spectrométrie de masse haute résolution, l'analyse élémentaire ou la spectroscopie UV-Visible doivent être faites en vue d'une détermination structurale plus complète. De plus, des études d'activités antioxydantes et de fluorescences sont envisageables vu la conjugaison des molécules synthétisées.

En se basant sur les conditions opératoires de nos synthèses, la synthèse de polyazométhines aromatiques est projetée.

# PARTIE EXPERIMENTALE

## PARTIE EXPERIMENTALE

Cette partie récapitule l'ensemble des matériels, des réactifs et des solvants utilisés dans nos différentes manipulations. Elle décrit également de façon détaillée les modes opératoires de toutes les synthèses que nous avons effectuées.

### I. Matériels utilisés

#### I.1. Appareillages et verreries

Nos différentes manipulations ont été réalisées dans un **ballon bicol** (100 mL). Le chauffage à reflux est réalisé à l'aide d'un **bain de sable**. Nos produits sont filtrés à l'aide d'un **entonnoir en verre**, puis séché dans une **étuve** à une température de 50°C. Les réactions ont été suivies sur **plaques CCM**.

#### I.2 Les réactifs, solvants et catalyseurs utilisés

- Les réactifs utilisés sont donnés dans le tableau 1 suivant résumant la pureté, le fournisseur, la masse molaire des produits.

Réactifs	Formule brute	Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Fournisseurs
4-(Diphenylamino)benzaldehyde	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NO	273,328	Sigma-Aldrich
4-(Bis(p-tolyl)amino)benzaldehyde	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO	301,38	TCI
Anthraldéhyde	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	206,07	Sigma-Aldrich
10-chloro-9-anthraldéhyde	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> OCl	240,68	Sigma-Aldrich
Naphtalène-1-amine	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	143,19	Sigma-Aldrich
Aniline	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	93,13	Sigma-Aldrich
Para-aminophénol	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	109,13	Riede de Haen

Tableau 1 : Liste des Réactifs

- Les solvants et catalyseurs utilisés dans les différentes manipulations sont indiqués dans le tableau 2

Solvant/Catalyseur	Formule brute	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Fournisseurs
<b>Ethanol</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46	Scharlau
<b>DMSO</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	94	Pro-labo
<b>Acide acétique</b>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	60	Panreac
<b>TFA</b>	CF <sub>3</sub> COOH	114,02	Acros organique
<b>Acide sulfurique</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	Panreac

*Tableau 2 : Liste des solvants et catalyseurs*

## II. Méthodes d'analyses spectroscopiques utilisées

Pour déterminer la structure des composés obtenus nous avons utilisé les spectroscopies de RMN et d'IR. Ces méthodes d'études physiques des composés organiques mettent en jeu l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière. Selon le domaine d'énergie impliqué, différentes transitions peuvent être excitées. Le principe consiste à enregistrer de l'énergie absorbée ou de l'énergie émise en fonction de la fréquence de l'onde incidente ou de sa longueur d'onde<sup>43</sup>.

### II.1. Principe de la spectroscopie IR

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique.

Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 à 660 cm<sup>-1</sup>. Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration<sup>44</sup>.

### II.2. Principe de la spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

La résonance magnétique nucléaire (RMN) mesure l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort.

Une impulsion radiofréquence va exciter tous les spins en une fois, on détecte alors un signal qui doit être mathématiquement transformé pour restituer le spectre d'absorption.

L'analyse de ce spectre d'absorption fournit souvent des informations structurales déterminantes à savoir le nombre de protons présents dans une molécule et leur enchaînement<sup>45</sup>.

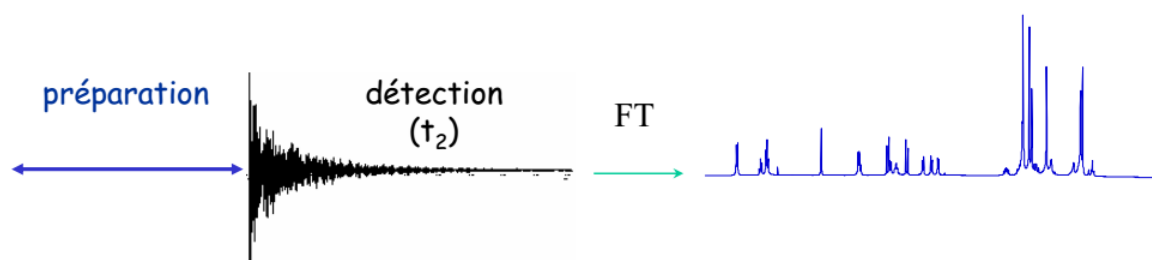


Figure 12 : Principe de la spectroscopie de RMN à 1 dimension

Les analyses spectroscopiques par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) et du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ) sont réalisées respectivement avec des spectromètres RMN 400 MHz et 100 MHz. Les déplacements chimiques des protons et des carbones sont rapportés en unités de parties par million (ppm). Les multiplicités des signaux sont données à l'aide des abréviations : singulet (*s*), doublet (*d*), triplet (*t*), quadruplet (*q*), multiplet (*m*). En IR, les nombre d'ondes sont rapportés en  $\text{cm}^{-1}$ .

### III. Mode opératoire

Une série de bases de Schiff est synthétisée par condensation des aldéhydes dérivés d'anthraldéhyde et du 4-(diphényl-tolylamino)benzaldehyde avec l'aniline, le para-aminophénol et le naphthalène 1-amine. Toutes les synthèses sont réalisées dans de l'éthanol absolue. Les mélanges obtenus sont purifiés par recristallisation. Les solvants et les réactifs sont utilisés tels que reçus sans purification supplémentaire.

#### III.1. Purification des produits

Une réaction chimique réversible n'étant jamais totale ou n'aboutissant jamais à un produit unique, la purification devient alors une étape clé pour l'obtention de produit pur.

Pour purifier nos produits, nous avons fait recours à la recristallisation qui est une méthode de purification efficace des solides et a constitué une étape importante dans le cas de nos synthèses. Elle permet de se débarrasser des impuretés et du reste des réactifs de départ présents dans le produit.

Le principe repose sur un choix judicieux du solvant ou mélange de solvants qui doit remplir les critères ci-dessous :

- Etre chimiquement inerte vis-à-vis du produit à recristalliser ;

- Dissoudre les impuretés facilement à froid et à chaud ;
- Dissoudre totalement le produit à recristalliser à chaud et très peu à froid<sup>46</sup>.

### III.2 Synthèse du (E)-4-((anthracen-10-yl) méthylèneamino) phénol (**3**)

Dans un ballon de 100 mL, introduire 200 mg (0,83 mmol, 1 équivalent) de para amino-phénol et 90 mg (0,97 mmol, 1,6 équivalents) d'antraldéhyde, puis ajouter 5 mL d'éthanol. Porter l'ensemble au reflux, après dissolution totale des réactifs, ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique. Après 4 heures de réaction, un précipité de couleur orange se forme. Ce précipité est récupéré par filtration, puis lavé avec de l'éthanol froid. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange d'éthanol et de DMSO de rapport 8/1.

NB : Il a été très difficile de solubiliser le précipité dans l'éthanol malgré le chauffage, d'où l'ajout du DMSO. Après purification, le composé **3** est obtenu avec une masse de 8 mg soit un rendement de 67%.

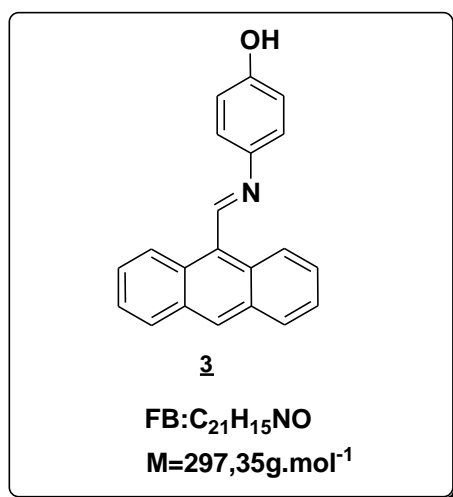


Figure 13 : Composé **3**

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz; DMSO) δ ppm:** 9,68 (s, 1H, N=CH); 8,7 (s, 1H, CH-Ar); 8,61 (d, 2H, CH-Ar); 8,12 (d, 1H, CH-Ar); 7,53 (m, 4H, CH-Ar); 7,39 (d, 2H, CH-Ar); 6,88 (d, 2H, CH-Ar); 4,63 (s, 1H, Ar-OH).

**IR :**  $\nu_{C=N}$  à 1605 cm<sup>-1</sup>,

### III.3. Synthèse du (E)-N-((10-chloroanthracen-9-yl) méthylène) naphthalen-1-amine (**6**)

Dans un ballon de 100 mL, nous avons introduit en quantité équimolaire 255 mg (1,06 mmol) du 9-chloro-10-antraldéhyde, 152 mg de naphthalène-1-amine et 7 mL d'éthanol. C



L'ensemble est chauffé au reflux, après dissolution totale des réactifs, nous avons ajouté 3 gouttes d'acide sulfurique.

Après 18 h de réaction, le précipité de couleur jaune obtenu est récupéré par filtration, puis lavé plusieurs fois avec de l'éthanol froid. Après recristallisation de ce précipité dans 6 mL d'éthanol, le composé **6** est obtenu avec une masse de 0,44 g, soit un rendement de 64 %.

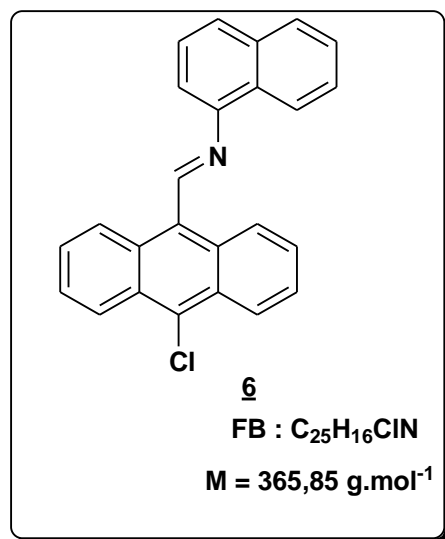


Figure 14 : Composé **6**

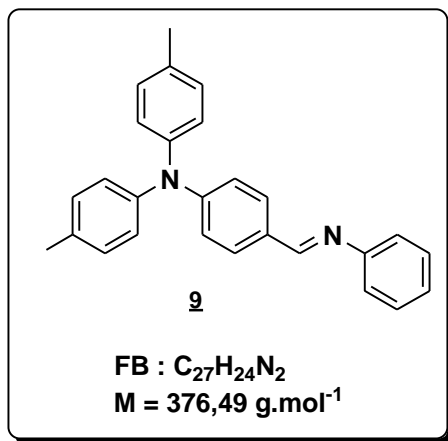
**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz; DMSO) δ ppm:** 9,9 (s, 1H, N=CH); 8,99 (d, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar); 8,6 (d, 2H, CH<sub>3</sub>-Ar); 8,23 (d, 1H, CH<sub>4</sub>-Ar); 8,02 (d, 1H, CH<sub>5</sub>-Ar); 7,93 (d, 1H, CH<sub>6</sub>-Ar); 7,84 (d, 1H, CH<sub>7</sub>-Ar); [7,84 ppm – 7,65 ppm]; (m, 7H, CH-Ar).

**IR :** ν C=N à 1585,33 cm<sup>-1</sup>,

#### III.4. Synthèse du 4-méthyl-N-(4-((E)-(phenylimino) methyl)phenyl)-N-p-tolylbenzenamine (**9**)

Nous avons solubilisé à chaud une masse de 0,2 g (1 équivalent) du 4-(dip-tolylamino) benzaldéhyde dans 3 mL d'éthanol. Ensuite, nous avons ajouté 0,2 mL d'aniline (soit 3,3 équivalents) et une quantité catalytique d'acide acétique glacial. L'ensemble est chauffé au reflux pendant 18 h. Le précipité formé est récupéré par filtration et lavé plusieurs fois avec de l'éthanol froid puis séché à l'étuve.

Le composé **9** est obtenu pur sans aucune purification avec une masse de 0,13 g, soit un rendement de 52,2 %.

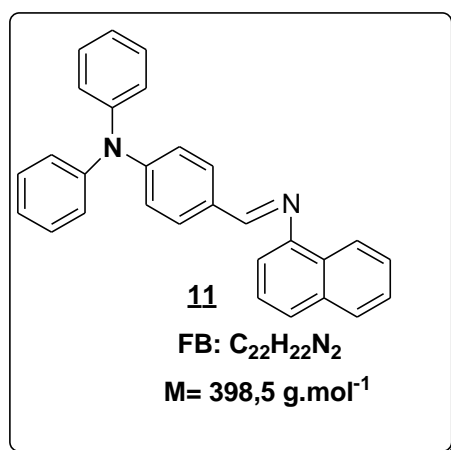
Figure 15 : Composé **9**

**RMN 1H (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 8,31 (s, 1H, N=CH); 7,6(d, 2H, CH-Ar); 7,36 (td, 2H, CH-Ar); 7,18 (t, 1H, CH-Ar); 7,06 (d, 4H, CH-Ar); 7,01 (d, 6H, CH-Ar); 2,34 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>), δ ppm:** 160; 130,55; 130,27; 129,49; 129; 126,0; 125,27; 121,31; 120,77; 21.

### III.5. Synthèse du (E)-N-(4-(diphenylamino)benzylidene)naphthalen-1-amine (**11**)

Nous avons solubilisé une masse de 150 mg (0,548 mmol) de 4-(Diphenylamino) benzaldéhyde et 78 mg (0,548 mmol) de naphthalène-1-amine dans 3 mL d'éthanol, ensuite nous avons ajouté 3 gouttes d'acide sulfurique. Après 12h de reflux, le précipité formé est filtré puis lavé avec de l'éthanol froid. Ce précipité est recristallisé dans un mélange d'éthanol /DMSO rapport 6/1. Une masse de 218 mg du composé **11** est obtenue, soit un rendement de 54,6

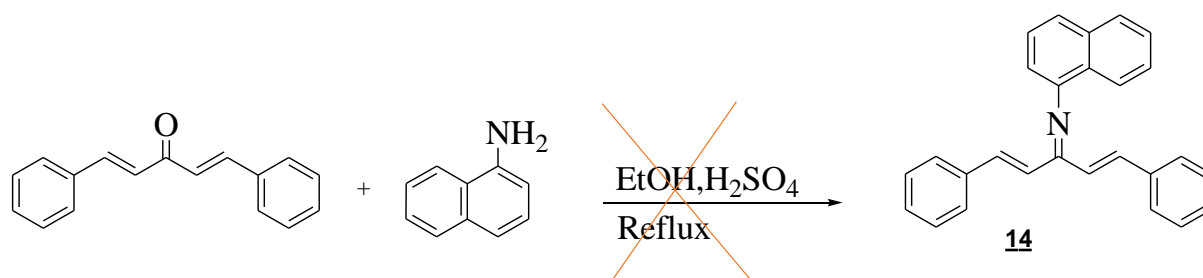
Figure 16 : composé **11**

IR :  $\nu_{\text{C=N}}$  à 1585,33 cm<sup>-1</sup>

## ANNEXES

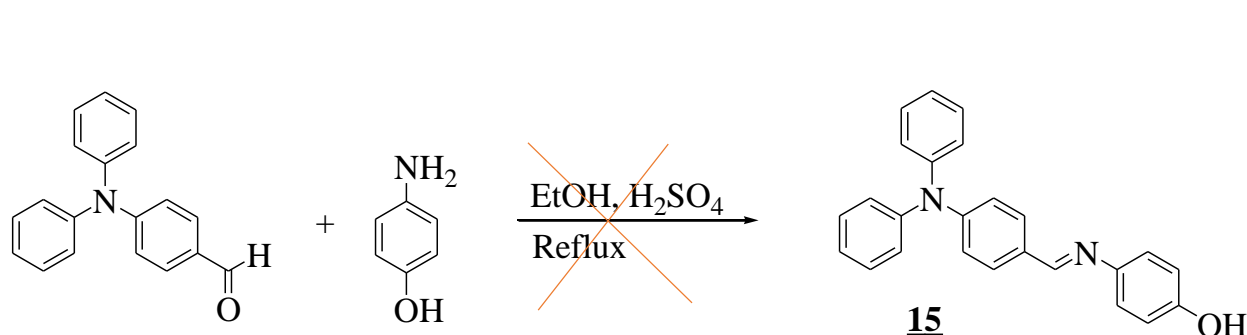
Synthèse du composé **13**

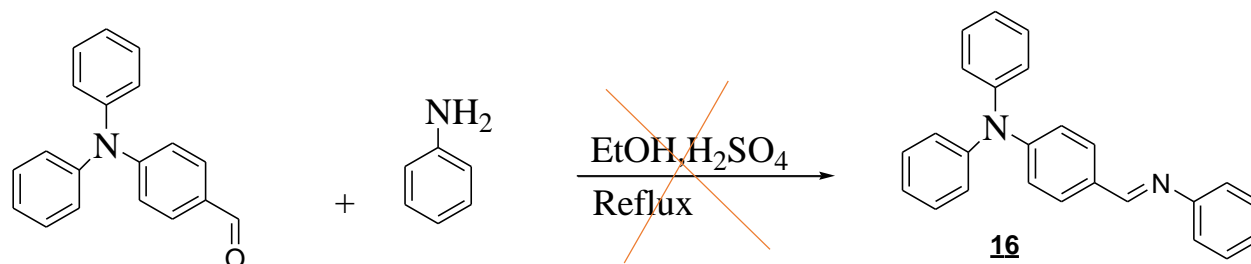
Dans un ballon de 100mL nous avons solubilisé 420 mg du DBA et 200 g du para AminoPhénol dans 5mL d'éthanol. Après dissolution complète des deux produits à une température de 60°C ; nous avons ajouté 4gouttes d'acide sulfurique. Au bout de 24h la réaction est filtrée à froid, le produit lavé avec de l'éthanol froid puis séché à une température de 50°C.

Synthèse du composé **14**

Dans un ballon de 100 mL, nous avons dissous 1,67 mmol du DBA et du naphthalène 1-amine dans 5 mL d'éthanol, on a versé 5gouttes d'acide sulfurique. L'ensemble est chauffé à 50°C pendant 24 h. Le produit est récupéré par filtration puis est lavé avec de l'éthanol et séché à l'étuve.

Les spectres de RMN de ces deux composés correspondent à celui du DBA à la seule différence du pic à 7,28 ppm qui correspond à celui du solvant.

Synthèse du composé **15**

Synthèse du composé **16**

Nous avons dissous 0.548 mmol de l'aldéhyde **10** dans l'éthanol ensuite nous avons ajouté 0.548 mmol d'aniline et 3 gouttes d'acide sulfurique. Nous avons noté un changement de la coloration qui vire du jaune au rouge. La réaction a duré 24h. Le précipité filtré puis lavé plusieurs fois avec de l'éthanol.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BALAJI, GK. *AJRPLS*, **2017**, 2, 15-18.
- [2] DA SILVA, C.M; DA SILVA, L; MODOLO, D.L; ALVES, R.B; DE RESENDE, M.A; MARTINS, C.V.B ; DE FATIMA, A. *Journal of Advanced Research*, **2011**, 2, 1-8.
- [3] MIMOUNI, Nadia. « Synthèse, Etude Physico-Chimique Et Hydrolyse Des Bases De Schiff Styréniques De Benzothiazole Et Ses Dérivés. Composés A Visée Thérapeutique ». *Chimie Moléculaire, Analyse, Modélisation, Synthèse*. UNIVERSITE D'ORAN, **2009**, 143.
- [4] GÉRONIKAKI, A. *Farmacia*, **1990**, 3, 17-21.
- [5] XAVIER, Dr. A; SRIVIDHYA, N. *IOSR-JAC*, **2014**, 7, 06-15.
- [6] HANOOSH, W.S; HADDAD, H.H; BASSIM, A.H. *Journal of Global Pharma Technology*, **2018**, 10, 620-632.
- [7] MAIHUB, A.A; EL-AJAILY, M.M. *To Chemistry Journal*, **2018**, 1, 19-37.
- [8] MOGHADAM, Z. *Arabian Journal of Chemistry*, **2017**, 10, 657-664.
- [9] KHERFI, Mostefa. « Synthèse et caractérisation des complexes issus des basses de Schiff par voie extractive ». *Génie Chimique*. Université Mohamed Khider – Biskra , **2015**, 63.
- [10] Xiangping Hu and Al. *Tetrahedron : Asymmetry*, **2003**, 14, 3415–3421.
- [11] PRADES, A; PERIS, E; ALBRECHT, M. *Organometallics*, **2011**, 30, 1162–1167.
- [12] DOCTOROVICH, F; GRANARA, M; DI SILVO, F. *Transition Metal Chemistry*, **2001**, 26, 505-509.
- [13] ZHU, B; ANGELICI, R.J. *Chem. Commun.*, **2007**, 2157–2159.
- [14] KLOBUKOWSKI, E.R; ANGELICI, R J; WOO, L. K. *Catal. Lett*, **2012**, 142, 161–167.
- [15] PATIL, R.D; ADIMURTHY, S. *RSC Adv.*, **2012**, 2, 5119-5122.
- [16] KRISHNA, C; NEELI, P; GANJI, S; GANJALA, V.S.D; KAMARAJU S.R.R; BURRI D.R. *RSC Adv*, **2014**, 4, 14128.
- [17] KUMAR, R; GLEIBNER, E.H; TIU, E.G.V; YAMAKOSHI, Y. *Org. Lett.* **2016**, 18, 184–187.
- [18] ZHANG, E; TIAN, H; XU, S; YU, X; XU, Q. *Org. Lett.*, **2013**.
- [19] SINDHUJA, E; RAMESH, R. *Tetrahedron Letters*, **2014**, 55, 5504–550.
- [20] HUANG, J.M; YU, L; HE, L; LIU, Y.M; CAO, Y; FAN, K.N. *Green Chem.*, **2011**, 13, 2672-2677.

- [21] AMIT, C; KAUR, S; KAUR, K; PAYAL, C; DHAWAN, R.K. *SK International Journal of Multidisciplinary Research Hub*, **2015**, 2, 10-18.
- [22] HUANG, J.M; ZHANG, J.F; DONG, Y; GONG, W. *J. Org. Chem.*, **2011**, 7, 3511-3514.
- [23] Pohlki, F; Doye, S. *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 104–114.
- [24] PATIL, R; ADIMURTHY, S. *Asian J. Org. Chem.*, **2013**.
- [25] Garner, RL; Hellerman, L. *J.Am-chem.Soc.*, **2008**, 4, 3043-3045.
- [26] XAVIER, A; SRIVIDHYA, N. *IOSR-JAC.*, **2014**, 7, 2278-5736.
- [27] BELOWICH, M; STODDART, J.F. *Chem.Soc.Rev.*, **2012**, 41, 2003-2024.
- [28] CHAKRABORTI A.K; BHAGAT, S; RUDRAWAR, S. *Tetrahedron Lett*, **2004**, 45, 7641–7644.
- [29] KAWKAB, Ali Huissan AL-Ali. « Synthesis, Characterization, and Study of Electrical Properties of Fe(III) and Al(III) Complexes of a Schiff base » Department of Chemistry. BASRAH UNIVERSITY, 16
- [30] REHMAN, W. and al. *Chimie Science Bulletin*, **2014**, 49, 119-122.
- [31] ABUDIEF, A. M; MOHAMED, I.A.M. *ELSEVIER*, **2015**, 120-122.
- [32] FARES, Fenari. « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands (bases de Schiff) ». *Génie des procédés*, UNIVERSITE FHERAT ABBAS DE SETIF, **2009**, 97.
- [33] GOMEZ Gérard, ABECEDAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE (chimie de la vision) [En Ligne] (consulté le 14/06/2019) Disponible sur : < <http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/organiqu.htm> >
- [34] ASHRAF, M.A; MAHMOOD, K; WAJID, A. *IPCBE*, **2011**, 10, 1-7.
- [35] KUMAR, S; DHAR, D.N; SAXENA, P.N. *J. SCI. IND. RES*, **2009**, 68, 181-187.
- [36] CHO, B.T; CHUN Y.S. *Tetrahedron. Asymmetry*, **1992**, 3, 1583.1591.
- [37] LIU, G; COGAN, D.A; OWENS, T.D; TANG, T.P; ELLMAN. J.A. *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1278-1284.
- [38] NISHINAQA, A; YAMAZAKI, S; MATSUURA, T. *Tetrahedron.Lett*, **1988**, 29, 4115-4118.
- [39] KAVIRAJAA, P.S. *International Journal of Molecular Sciences*. **2013**, 14, 3671-3682.
- [40] DAR KEBIRA Fatma « Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre ». *Chimie Inorganique et Environnement*, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN, **2013**, 86.
- [41] LIU, J. *Turk. J. Chem.*, **2006**, 30, 41.
- [42] TOUATI, R ; BECHIR, B.H ; JEAN PIERRE . *Gene Acad. Sci* , 3, 35–42.

[43] GUERROUDJ, Mounir. « *Synthèse d'une base de Schiff bidentés LH et ses complexes métalliques de nickel NiL2 et de PbL ainsi le griffage de l'aniline sur la chaîne alkyle de l'amine du ligand LH et le complexe NiL2* ». *Génie de l'environnement*. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, **2017**, 38.

[44] Jean-Michel Riou. Spectroscopie Infra-rouge, [En Ligne] <https://www.lachimie.fr/analytique/infrarouge/> Consulté le 28 /06/2019.

[45] QUIVET Etienne. Chimie : Chimie analytique instrumentale Notions de spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire. Marseille : Université de Marseille, 47.

[46] TRANCHIER Jean-Michel. Purification d'un produit solide par recristallisation [EN LIGNE] Disponible sur : <http://www.chimie-experiences.upmc.fr> consulté le 27/06/2019

## **Résumé**

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse et à la caractérisation des bases de Schiff grâce à leur diversité d'application. À cet effet, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'imine grâce à leur stabilité thermique et à la simplicité de leur synthèse. En effet nous avons synthétisé trois composés iminiques principaux par condensation du 9-anthraldéhyde avec le para-aminophénol, du 10-chloro-9-anthraldéhyde avec le naphthalène-1-amine, du 4-(Bis(p-tolyl)amino)benzaldehyde avec l'aniline et enfin du 4-(Diphénylamino)benzaldehyde et le naphthalène-1-amine. Les produits **3**, **6**, **9** et **11** synthétisés sont caractérisés par spectroscopies RMN et infrarouge.

**Mots clés :** Base de Schiff, synthèse d'imine, RMN, IR.

## **Abstract**

Over the last decades, researchers have given great importance to the synthesis and characterization of Schiff's bases through their diversity of application. To this effect, we are interested in imine synthesis thanks to their thermal stability and the simplicity of their synthesis. Indeed, we have synthesized three main iminic compounds by condensation of 9-anthraldehyde with para-aminophenol, 10-chloro-9-anthraldehyde with naphthalene-1-amine, 4-(bis(p-tolyl)amino)benzaldehyde with aniline, and finally 4-(Diphenylamino)benzaldehyde and naphthalene-1-amine. The products **3**, **6**, **9** and **11** synthesized are characterized by NMR and infrared spectroscopy.

Key words: Schiff base, imine synthesis, NMR, IR.