

N° d'ordre :

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE CHAHID HAMMA LAKHDAR

EL-OUED

Faculté des Sciences



Mémoire de fin d'étude

Présentée pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Organique**

Par : **AHTIRIBAbdennour**

Thème

**Préparation et caractérisation physico-chimique des ligands azoté à base d'un
composé organique**

Soutenue publiquement le 09/06/2018, devant le jury composé de:

M^r M.S.NEDJIMI	M.C. /B	Université d'EL-Oued	Président
M^r S. BAYOU	M.C. /A	Université d'EL-Oued	Examineur
M^r A.REGHIOUA	M.A. /A	Université d'EL-Oued	Directeur de mémoire
M^r M.SENIGRA	M.A. /A	Université d'EL-Oued	Examineur

Année Universitaire 2017/2018

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes parents

A ma femme

A mes frères et mes sœurs

A mes amis

A tout ma famille

AHTIRIB abdenmour

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Mr : (REGIOUA.ABDELLAH), son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Liste des abréviations

Abs :Absorbance

C :Concentration

CCM : Chromatographie sur couche mince

C.D.1 : composé de départ 01

C.D.2 : composé de départ 02

DCM : Dichlorométhane (CH_2Cl_2)

EtOH : Ethanol

λ : Longueur d'onde

Rdt : Rendement

Rf : Rapport frontal

pf :Point du fusion

ir: Infrarouge

uv: Ultra violet

h: Heure

Liste des tableaux

Tableau N°	Tit re	Page N°
Chapitre III: Synthèse de ligands azoté à base des composés carbonyle		
01	les propriétés physicochimiques des produits utilisés	19
02	les propriétés physicochimiques des solvants utilisés	19
03	le réactif utilisé et le produit convenable obtenu (C.D.1)	20
04	le réactif utilisé et le produit convenable obtenu (C.D.2)	22
05	le réactif utilisé et le produit convenable obtenu (L1)	24
06	le réactif utilisé et le produit convenable obtenu (L2)	26
07	le réactif utilisé et le produit convenable obtenu (L3)	28
08	le réactif utilisé et le produit convenable obtenu (L4)	30
Résultats et Discussions		
01	bandes vibration caractéristique du composé (C.D.1)	32
02	bandes vibration caractéristique du composé (C.D.2)	34
03	bandes vibration caractéristique du composé (L1)	35
04	bandes vibration caractéristique du composé (L2)	36
05	bandes vibration caractéristique du composé (L3)	38
06	bandes vibration caractéristique du composé (L4)	39
07	Caractérisation physique des composés de départ	40
08	Caractérisation physique des ligands	41

Liste des Schéma

schéma N°	Titre	Page N°
Chapitre III: Synthèse de ligands azoté à base des composés carbonyle		
01	la synthèse du (C.D.1)	20
02	Mécanisme réactionnel du composé de départ (C.D.1)	21
03	la synthèse du (C.D.2)	22
04	Mécanisme réactionnel du composé de départ (C.D.2)	23
05	la synthèse du ligand L1	23
06	Mécanisme réactionnel du ligand L1	25
07	la synthèse du ligand L2	26
08	Mécanisme réactionnel du ligand L2	27
09	la synthèse du ligand L3	28
10	Mécanisme réactionnel du ligand L3	29
11	la synthèse du ligand L4	30
12	Mécanisme réactionnel du ligand L4	31

Liste des figure

Figure N°	Titre	Page N°
Chapitre I: Rappelles bibliographie		
01	Structure générale d'une base de Schiff	03
02	La formation d'une base de Schiff à partir d'aldéhydes (ou) cétones:	03
03	Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff	04
04	Exemple d'une base de Schiff monodentate	05
05	Exemples de bases de Schiff bidentate (N-N)	05
06	Exemple de base Schiff bidentate (N-O)	05
07	Exemple de base de Schiff bidentée NO donneurs	06
08	Base de Schiff tridentate (NON donneurs)	06
09	Base de Schiff tridentate (NON donneurs)	07
10	Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs)	07
11	Base de Schiff tétrade tête (NNNO donneurs)	08
12	Base de Schiff pentadentate (N2O3 donneurs)	08
13	Base de Schiff pentadentate (N3O2 donneurs)	08
14	Base de Schiff heptadentate (N4O3 donneurs)	09
15	Exemple d'une base de Schiff hexadentate	09
Chapitre II: Appareillage, technique d'analyse utilisé		
01	Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT	16
02	principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge	18
Résultats et Discussions		
01	Spectre infrarouge du composé (C.D.1)	33
02	Spectre infrarouge du composé (C.D.2)	34
03	Spectre infrarouge du composé (L1)	35
04	Spectre infrarouge du composé (L2)	37
05	Spectre infrarouge du composé (L3)	38
06	Spectre infrarouge du composé (L4)	40

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : généralités sur les bases de Schiff

Introduction	02
I.1.-Définition deligand	02
I.2- Généralités sur les bases deSchiff(imine)	02
I.2.1-Définition.....	02
I.2.2- Structure générale d'une basedeSchiff.....	03
I.2.3-Réaction de synthèse de imine(basedechiff).....	03
I.2.4-Mécanismeréactionnel.....	03
I.2.5-Classification des basesdeSchiff.....	04
I.2.6- Caractérisation des basesdeSchiff.....	08
I.2.7-Utilisation des basesdeSchiff	08
I.2.8-Application des basesde schiff	08

Chapitre II: Appareillage, technique d'analyse utilisé

Introduction	11
II-Techniques chromatographiqueetspectroscopique	11
II.1- Techniqueschromatographique	11
II.1.1-Chromatographie sur couchmince (C.C.M)	11
II.1.2-Principe delatechnique	11
II.1.3-Applications delaCCM	12
II.1.4-Adsorbants etplaqueschromatographiques	12
II.1.5-Choixdel'éluant.....	12
II.1.6-.Dépôt del'échantillon.....	13
II.1.7-Développement delaplaque	14
II.1.8-.Révélation	14
II.1.9-Calculde R_f (retardionsfactorourapportfrontal)	14
II.1.10-Description d'une analyse par CCM selonl'ordrechronologique.....	15
II.2 -TechniquesSpectroscopie.....	16
II.2.1- SpectroscopiedeUV-Visible	16
II.2.2-Domainspectral	16
II.2.3-Principe	16
II.2.4-Loi d'absorption de la lumière - loideBEER-LAMBERT	16
II.2.5- La spectroscopieinfrarouge(I.R)	18

Chapitre III : Synthèse de ligands azoté à base des composés carbonyle

III.1. Partie expérimentale	19
III.1.1. Produits utilisés	19.
III.1.2. Les solvants utilisés	19
III.1.3. Synthèse des composés de départ	20
III.1.3.1. Synthèse du 2-hydroxy-1,2-diphényléthane-1-one.....	20
III.1.3.2. Synthèse du 1,2-diphényléthane-1,2-dione	22
III.1.4. Synthèse des ligands azotés de type base de Schiff	23
III.1.4.1. Synthèse du 1,2-diphényl-1,2-diphénylhydrazono Éthane (ligand L1)	23.
III.1.4.2. Synthèse du 1,2-diphényl-1,2-hydrazono Éthane (ligand L2).....	26
III.1.4.3. Synthèse du 1,2-diphényl-2-(phénylimino) éthane-1-ol (ligand L3).....	28
III.1.4.4. Synthèse du 1,2-diphényl-2-(hydrazono) éthane-1-ol (ligand L4).....	30

Chapitre IV: résultats et discussion

IV.1. Caractérisation du composé de départ	32
IV.1.1. Caractérisation du (C.D.1)	32
IV.1.2. Caractérisation du (C.D.2)	33
IV.2. Caractérisation des ligands.....	34
IV.2.1. Caractérisation du ligand (L1)	34
IV.2.2. Caractérisation du ligand (L2)	36
IV.2.3. Caractérisation du ligand (L3)	37
IV.2.4. Caractérisation du ligand (L4)	39
IV.3. Caractérisation physique du produit obtenu	40

INTRODUCTION GENERALE

Les ligands de base de Schiff ont pu occuper une place privilégiée dans le domaine de la chimie de coordination[1] grâce à leurs différentes possibilités d'applications dans des plusieurs domaines tel que la préparation des complexes métalliques (conception de matériaux) , traitement des eaux dans le domaine industriel, et l'activité biologique comme des agents antibactériens et antifongiques [2-6] etc., son importance est essentiellement imputable à la facilité de synthèse de ces composés ainsi que dans leur représentation structurale.

Les ligands de types de bases de Schiff sont des composants contenant la fonction imine ($-C=N-$). Ils ont été rapportés pour la première fois par Hugo Schiff en 1864 et sont produits de la condensation des cétones ou des aldéhydes avec des amines primaires. La formation de la base de Schiff a lieu généralement sous l'effet catalytique d'un acide, d'une base ou avec la chaleur. Les communes bases de Schiff sont de solides cristallins faiblement basiques. [7]

Le but principal de ce travail est la synthèse des ligands type bases de Schiff à partir des composés carbonyle (benzaldéhyde, C.D.1, C.D.2) avec les dérivés d'hydrazine (Aniline, hydrazine, phényle hydrazine) , puis l'étude des caractérisations physico-chimique pour ces ligands . .

ce mémoire est divisé en trois chapitres .

Dans le premier chapitre on présentera un rappel bibliographique sur les ligands de base de schiff et leurs utilisations dans le domaine biologique , et de la chimie analytique et aussi l'intérêt accordé de ce types de ligands.

Dans le deuxième chapitre nous discuterons sur l'instrument et les techniques d'analyse utilisées.

Enfin , le troisième chapitre sera consacré à la synthèse de ligands ,mono et bi – iminique à base d'un composant organique .

Chapitre I

GENERALITES SUR LES BASES DE SCHIFF

Introduction

Ces dernières années, il a été démontré que les composés organiques contenant le groupements iminique possèdent d'excellent agents de chélation utilisés largement en chimie de coordination .

Nous voulions dans ce chapitre, faire une étude bibliographique sur la synthèse des composés contenant de fonction imine à partir d'un composé carbonyle. Ce qui dépend principalement de réaction de condensation.

I.1.-Définition de ligand

Un ligand dit aussi coordonné est toute molécule, atome ou ion qui entourent l'atome central, c'est un composé nucléophile chargé soit négativement soit il est neutre avec un doublet d'électron libre, il se lie facilement aux ions métalliques qui ont une faible densité électronique comme les ions des métaux de transition.

Certains ligands peuvent former plusieurs liaisons avec le cation central. On dit qu'ils sont multidentates, l'inverse de monodentates.

Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome comme les ions halogénures (Cl^- , Br^- , et I^-), des molécules neutres comme l'eau (H_2O) ou bien des molécules organiques ou inorganiques comme l'acétate (CH_3COO^-) et l'ion phosphate (PO_4^{3-}) [8]

I.2-Généralités sur les bases de Schiff (imine):

Les bases de Schiff, nommées d'après Hugo Schiff en 1864 [9]. Elles sont des ligands largement exploités en chimie médicale et chimie de coordination, et ce revient à la simplicité de leur préparation, la diversité de leurs applications par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands présentent des intérêts potentiels très variés pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires [10].

I.2.1-Définition:

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde. Elle est un composé comportant une double liaison $\text{C}=\text{N}$ avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle [10].

Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NR}_3$, où R est une chaîne organique. Dans cette définition la base de Schiff est synonyme d'azométhine.

Certains limitent la définition aux aldimines secondaires (azométhines ou le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), et ont donc pour formule générale $RCH=NR'$.

La chaîne carbonée sur l'atome d'azote fait des bases de Schiff (une imine) stable. Les bases de Schiff dérivées de l'aniline, où R_3 est donc un phényle ou un phényle substitué sont appelées aniles.

I.2.2-Structure générale d'une base de Schiff :

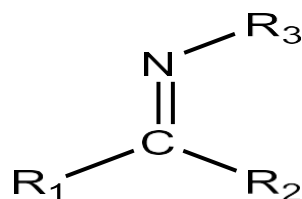


Figure 1 : Structure générale d'une base de Schiff

I.2.3-Réaction de synthèse de imine(base de schiff)



Figure 2: La formation d'une base de Schiff à partir d'aldéhydes (ou) cétones

I.2.4-Mécanisme réactionnel :

- On note que dans cette réaction, l'élimination d'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction iminiques ; qui est la base de Schiff. mobilité des hydrogènes liés à l'azote permet également des condensations avec les aldéhydes aliphatiques : il se forme des imines stables « les bases de *Schiff* » [11]. Cette réaction s'appelle l'addition nucléophile des amines sur les aldéhydes ou cétones, où au cours de la première étape, le carbonyle est protoné (catalyse acide).

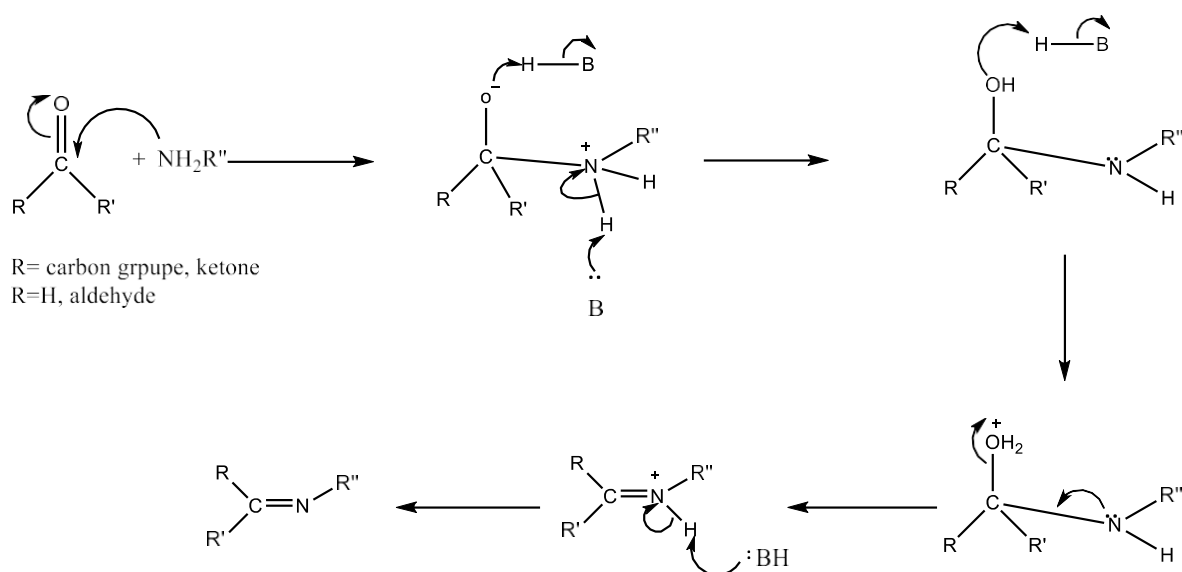


Figure 3: Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff

I.2.5-Classification des bases de Schiff:

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs structures : mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadentate comme suit:

a)-Base de Schiff monodentate :

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation (figure 4).

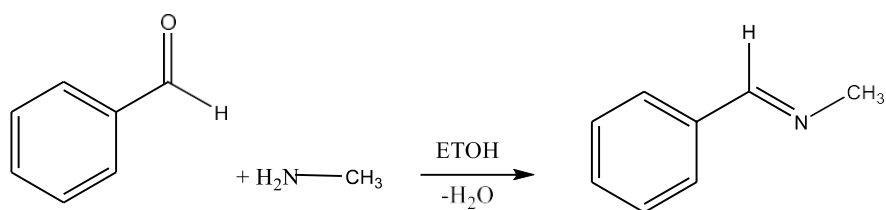


Figure 4: Exemple d'une base de Schiff monodentate

b) - Base de Schiff bidentate:

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être N,O ou bien N,N tels que les composés suivants (figure 5 et 6) :

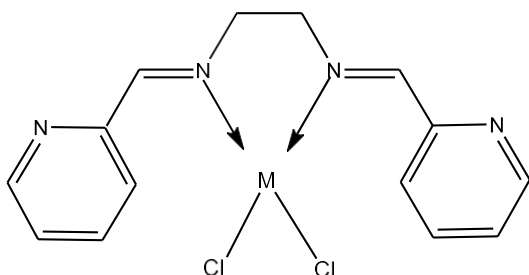


Figure 5: Exemples de bases de Schiff bidentate (N-N) [12]

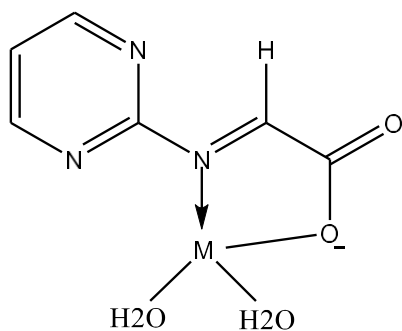


Figure 6 : Exemple de base Schiff bidentate (N-O)

De plus, on peut trouver des ligands bases de Schiff contenant des sites N,O donneurs (figure 7) :

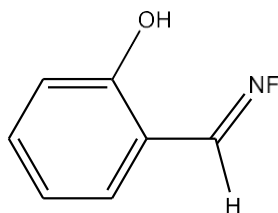


Figure 7: Exemple de base de Schiff bidentée NO donneurs [13].

c) - Base de Schiff tridentate:

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [14], i.e. les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [15] (figure 8).

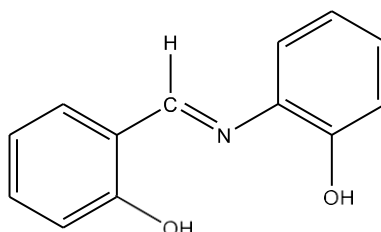


Figure 8: Base de Schifftridentate (ONO donneurs) [16]

On peut trouver également une base de Schiff tridentate (NON) qui peut être présentée par la réaction du salicylaldéhyde avec le méthylène diamine (figure 9).

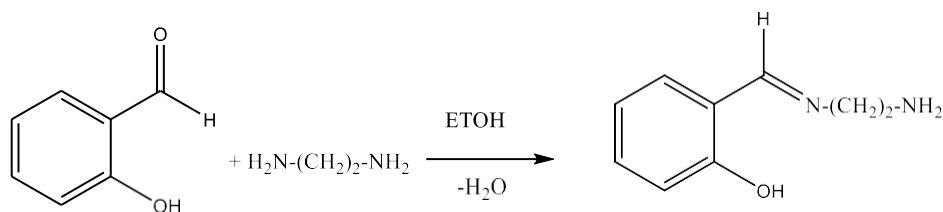


Figure 9: Base de Schiff tridentate (NON donneurs) [17]

d)- Base de Schiff tétradentate :

Les bases de Schiff tétradentate 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 stabilisé par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou autres composés apparentés (figure 10 et 11).

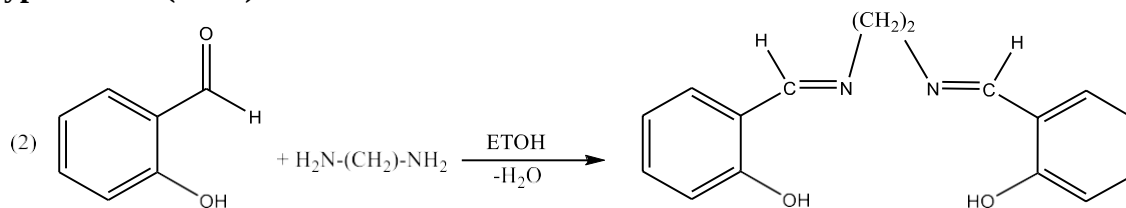
***Type NNOO (N₂O₂) donneurs :**

Figure 10 : Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs) [18]

* Type NNNO (N_3O) donneurs:

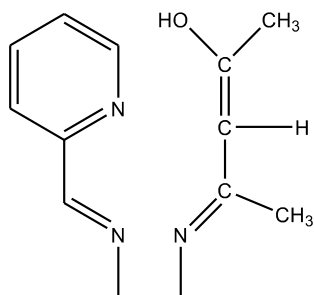


Figure 11 : Base de Schiff tétrade tête (NNNO donneurs) [19].

e)- Base de Schiff pentadentate :

* Type NNOOO donneurs(N_2O_3)

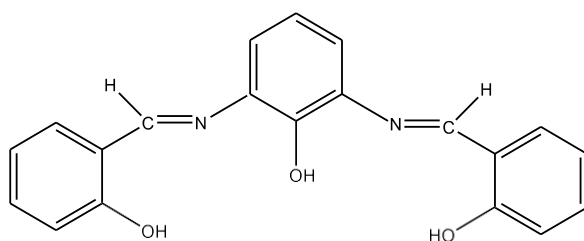


Figure 12: Base de Schiff pentadentate (N_2O_3 donneurs) [20].

* Type N_3O_2 donneurs

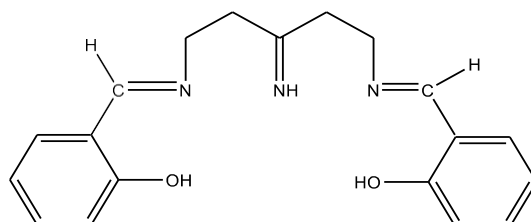


Figure 13: Base de Schiff pentadentate (N_3O_2 donneurs) [21].

f) - Base de Schiffhexadentate:

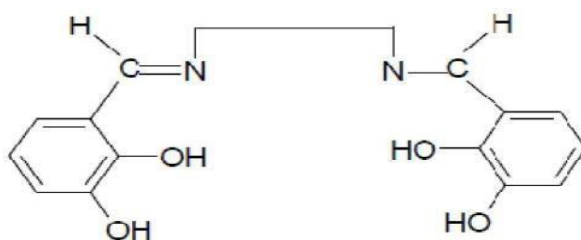
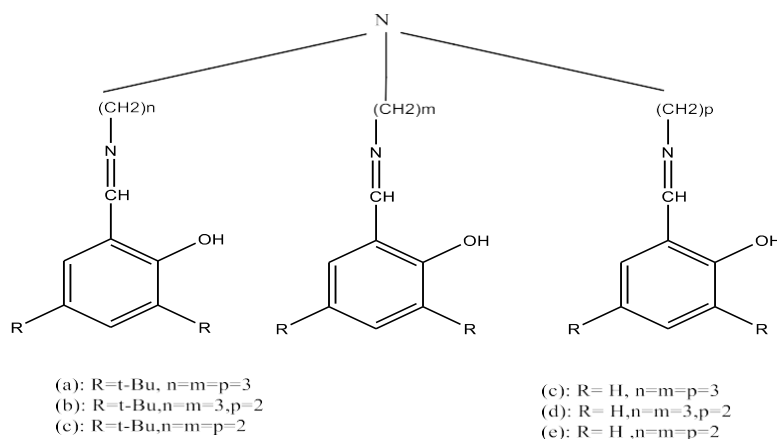


Figure 14: Exemple d'une base de Schiff hexadentate [22,23]

g) : Base de Schiff heptadentate (N_4O_3 donneurs)**Figure 15:** Base de Schiff heptadentate (N_4O_3 donneurs) [24]**I.2.6- Caractérisation des bases de Schiff**

Les fréquences de vibration du fonction imine ($-C=N$) des ligands des bases de Schiff sont comprises entre $1603 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ selon la nature des différents substituents sur les atomes du carbone et d'azote. Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une technique de choix pour l'identification de ce groupement fonctionnel. L'uv-visible des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type $n-\pi^*$ dans l'intervalle $235 - 272 \text{ nm}$ [19].

I.2.7-Utilisation des bases de Schiff :

L'importance des bases de Schiff réside dans leur utilisation comme antibactérienne, anti-tuberculose, anticancéreux et anti-tumeurs, ainsi que leurs capacités de capturer les ions métalliques. Les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie analytique et industrielle, comme elles ont l'habitude de résister à la corrosion des métaux [20].

I.2.8-Application des bases de schiff

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les bases de schiff et ses complexes sont utilisés dans exploités dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs

1. Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer).
2. L'activité biologique (activité antifongique, antibactérienne).

3. Dans le domaine de la chimie analytique (titrage, précipitation et séparation des métaux).
4. l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools , carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaire, les phénols et les hydrocarbures [15]

Chapitre II

APPAREILLAGE, TECHNIQUE D'ANALYSE UTILISE

I-Techniques chromatographique et spectroscopique

I. 1- Techniques chromatographique

La chromatographie est une technique de séparation très puissante, mais aussi considérablement complexe [27].

Historiquement, l'apparition de ces techniques remonte à 1903, date à laquelle le botaniste russe M.Tswett a réalisé la séparation des pigments végétaux de la chlorophylle [28].

La période d'extension de la chromatographie d'absorption commença en 1931 [29].

Les séparations par chromatographie mettent en œuvre des techniques basées sur des propriétés physiques générales des molécules.

I.1.1-Chromatographie sur couche mince (C.C.M) :

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 (Ismailov et Shraiber) [29].

Elle est basée sur des phénomènes d'adsorption : la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon a été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant.

Les éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont:

- la cuve chromatographique : un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- la phase stationnaire : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant est fixée sur une plaque de verre à l'aide d'un liant comme le sulfate de calcium hydraté (plâtre de Paris) l'amidon ou un polymère organique.
- l'échantillon: environ un microlitre (μl) de solution diluée (2 à 5%) du mélange à analyser, déposé en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- l'éluant : un solvant pur ou un mélange : il migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon.

I.1.2-Principe de la technique.

Lorsque la plaque sur laquelle on a déposé l'échantillon est placée dans la cuve, l'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité. En outre, chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. Cette vitesse dépend d'une part, des forces électrostatiques retenant le composant sur la plaque stationnaire et, d'autre part, de sa solubilité dans la phase mobile. Les composés se déplacent donc alternativement de la phase stationnaire à la phase mobile, l'action de rétention de la phase stationnaire étant principalement

contrôlée par des phénomènes d'adsorption. Généralement, en chromatographie sur couche mince, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composants polaires

I.1.3-Applications de la CCM.

Lorsque les conditions opératoires sont connues, elle permet un contrôle aisé et rapide de la pureté d'un composé organique. Si l'analyse, réalisée avec divers solvants et différents adsorbants, révèle la présence d'une seule substance, on peut alors considérer que cet échantillon est probablement pur.

De plus, étant donné que la chromatographie sur couche mince indique le nombre de composants d'un mélange, on peut l'employer pour suivre la progression d'une réaction. La chromatographie sur couche mince est également la technique habituellement employée pour rechercher le meilleur solvant, avant d'entreprendre une séparation par chromatographie sur colonne.

I.1.4-Adsorbants et plaques chromatographiques.

Par ordre d'importance décroissante, les adsorbants employés en CCM sont : le gel de silice, l'alumine, le kieselguhr et la cellulose.

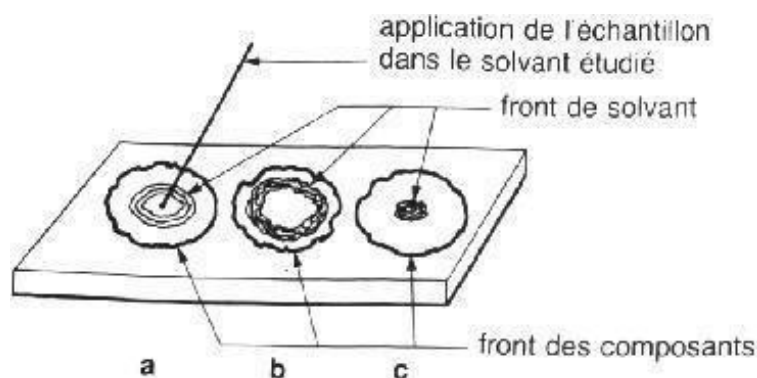
Les plaques vous seront fournies prêtes à l'emploi.

I.1.5-Choix de l'éluant.

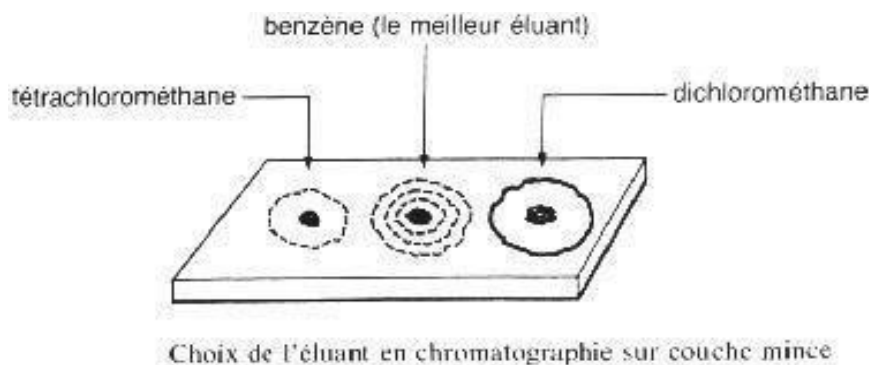
L'éluant est formé d'un solvant unique ou d'un mélange de solvants.

Un éluant qui entraîne tous les composants de l'échantillon est trop polaire; celui qui empêche leur migration ne l'est pas suffisamment.

Une méthode simple pour trouver l'éluant approprié consiste à préparer des solutions de l'échantillon dans différents solvants, en concentration d'environ 2 à 5% en volume. A l'aide d'une micropipette, on dépose une goutte de chaque solution sur une plaque, chacune séparée d'environ 1 cm. Le meilleur éluant est celui qui, lorsqu'il a terminé sa migration, a entraîné le soluté à une distance d'environ la moitié de celle qu'il a parcourue.



Une autre méthode consiste à déposer une solution des substances à analyser en plusieurs points, séparés d'environ 2 cm. Après séchage, on applique au centre de chaque point une micropipette remplie de solvant; Après diffusion, l'éluant qui convient sépare les solutés.



Choix de l'éluant dans le cas d'analyses :

- d'hydrocarbures : hexane, éther de pétrole ou benzène.
- de groupements fonctionnels courants : hexane ou éther de pétrole mélangés en proportions
- de composés polaires : éthanoate d'éthyle, propanone ou méthanol.

I.1.6.-Dépôt de l'échantillon.

L'échantillon est mis en solution (2 à 5 %) dans un solvant volatil, qui n'est pas forcément le même que l'éluant : on emploie fréquemment le trichlorométhane (chloroforme), la propanone ou le dichlorométhane. La solution est déposée en un point de la plaque situé à environ 1 cm de la partie inférieure.

Il est important que le diamètre de la tache produite au moment du dépôt soit faible; idéalement, il ne devrait pas dépasser 3 mm. Ce sont généralement les dépôts les moins étalés qui permettent les meilleures séparations. Pour augmenter la quantité déposée, il est toujours préférable d'effectuer plusieurs dépôts au même point, en séchant rapidement entre chaque application plutôt que de déposer en une seule fois un grand volume d'échantillon qui produirait une tache plus large.

L'échantillon est déposé à l'aide d'une micropipette ou d'un tube capillaire en appuyant légèrement et brièvement l'extrémité de la pipette sur la couche d'adsorbant en prenant soin de ne pas le détériorer. On peut aussi utiliser l'extrémité, un peu émoussée, d'un cure-dent.

On vérifie l'identité des composants présumés d'un échantillon, en procédant à un dépôt séparé d'une solution de chacun d'eux puis à celui de leur mélange. Ces solutions témoins permettent de comparer la migration de chaque composé avec celle de l'échantillon à analyser.

I.1.7-Développement de la plaque.

Le développement consiste à faire migrer le solvant sur la plaque. Dans les analyses usuelles de laboratoire, le principal type de développement est la chromatographie

ascendante : la plaque est placée en position verticale dans une cuve et le solvant qui en recouvre le fond monte par capillarité.

Le niveau de liquide est ajusté à environ 0,5 cm du fond de la cuve; on place souvent du papier filtre contre les parois de la cuve pour saturer plus rapidement la cuve en vapeurs d'éluant et éviter les effets de bords. Pendant le développement du chromatogramme, la cuve doit demeurer fermée et ne pas être déplacée.

Lorsque la position du front du solvant arrive à environ 1 cm de l'extrémité supérieure, la plaque est retirée de la cuve, le niveau atteint par le solvant est marqué par un trait fin, puis la plaque est séchée à l'air libre ou à l'aide d'un séchoir

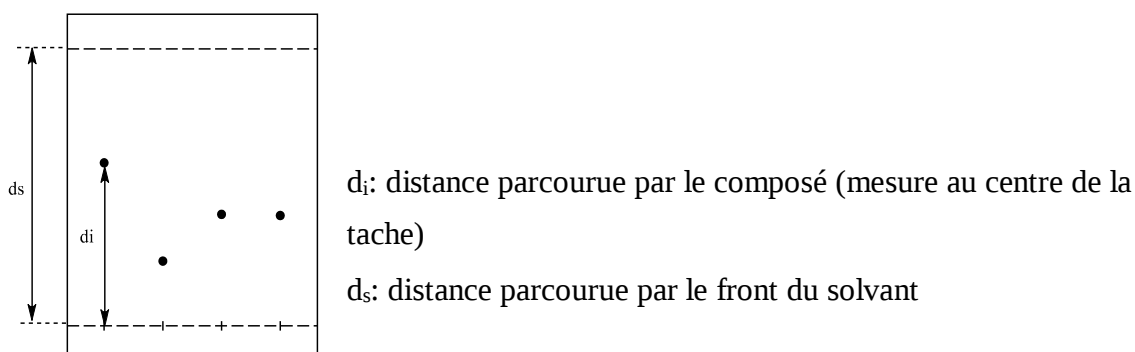
I.1.8.-Révélation.

L'identification des substances isolées se fait selon différentes méthodes (valable également pour la chromatographie sur papier):

- directement si les substances sont colorées
- à l'aide de révélateurs si elles sont incolores afin de les transformer en taches colorées; les produits sont souvent décelés par leurs réactions fonctionnelles classiques: les acides aminés par la ninhydrine qui donne avec la plupart une couleur bleu-violet, les acides organiques par des indicateurs colorés, les sucres par le réactif de Molisch qui utilise le pouvoir réducteur des sucres. Quelques réactifs comme l'iode ou le permanganate donnent des colorations non spécifiques avec la plupart des composés organiques.
- toutes les substances ayant une absorption dans la région au-dessus de 230 nm sont étudiées sur des supports additionnés de corps fluorescents par irradiation de lumière UV à ondes courtes ($\lambda_{\max} < 254 \text{ nm}$). L'emploi de couches non additionnées de produits fluorescents permet aussi la mise en évidence de beaucoup de substances dans l'UV à ondes courtes ($\lambda_{\max} < 254 \text{ nm}$) ou à ondes longues ($\lambda_{\max} > 366 \text{ nm}$) par suite de la fluorescence propre des composés.

Dans tous les cas, il faut noter les positions des taches colorées juste à la fin de la chromatographie en les cerclant car certains produits disparaissent avec le temps.

I.1.9-Calcul de R_f (retardation factor ou rapport frontal)



Pour un couple éluant et support déterminé, R_f est une caractéristique de chaque soluté à la température de l'expérience. R_f est toujours indépendant de la longueur de bande utilisée.

I.1.10-Description d'une analyse par CCM selon l'ordre chronologique.

I.1.10.1-Préparation de la cuve chromatographique.

- Introduire l'éluant ou le mélange desolvants.
- Ajuster le niveau à environ 0,5 cm du fond de la cuve.
- Fermer le récipient (la cuve doit être saturée de vapeur de solvant). Pour que la saturation et l'élution soient plus rapides, on peut placer une bande de papier filtre contre les parois de la cuve chromatographique.

I.1.10.2-Dépôt de l'échantillon sur la plaque.

- Procéder au nettoyage de la plaque si nécessaire.
- Dissoudre l'échantillon dans un solvant approprié en solution de 2 à 5 %.
- Déposer environ 0,5 μ l de la solution en un point situé à 1 cm de l'extrémité inférieure de la plaque; le diamètre de la tache doit être d'environ 2 mm pour la disposition de plusieurs produits.
- Sécher à l'aide d'un séchoir; éventuellement faire de nouvelles applications

I.1.10.3-Développement du chromatogramme.

- Placer la plaque dans la cuve en position verticale.
- Refermer le récipient.
- Lorsque le front du solvant se trouve à environ 1 cm de l'extrémité supérieure de la plaque, la retirer et marquer cette position. (le trait peut être tracé à l'avance et servir de repère pour arrêter l'élution).

I.1.10.4-Révélation et calcul de R_f

- Sécher la plaque à l'aide d'un séchoir
- Révéler les taches sous une lampe U V ou à l'aide d'un révélateur
- Cercler les taches et pointer leur centre.
- Calculer les R_f [30]

Techniques Spectroscopie

La spectroscopie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Ces interactions sont nombreuses, les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'absorption, celui-ci peut être défini par sa fréquence, sa longueur d'onde et son nombre d'onde [31], les méthodes spectroscopiques utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques sont basées sur l'émission et l'absorption des rayonnements UV- Visible et infrarouge par espèces atomique et moléculaire[32].

- Spectroscopie deUV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

I.2..2-Domaine spectral

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm. Il est divisé en trois parties:

-le visible: 800 nm - 400 nm

l'UV-proche: 400 nm - 200 nm.

-l'UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

I.2..3-Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV- visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

I.2..4-Loi d'absorption de la lumière - loi deBEER-LAMBERT

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur (figure 1).

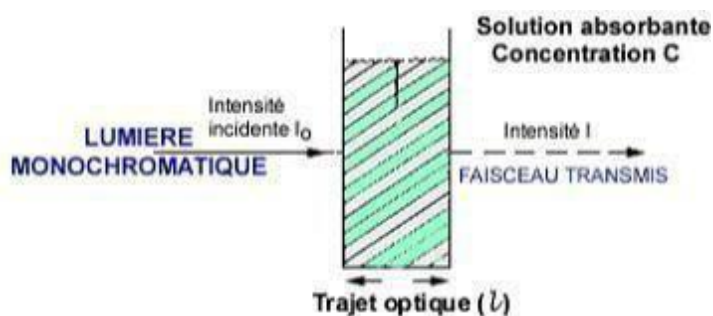


FIGURE 1 – -Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-k l C}$$

- * I_0 est l'intensité de la lumière incidente
- * I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- * l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- * C est la concentration des espèces absorbantes
- * k est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire $\log(I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C$

- * $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A)
- * $I/I_0 = T$ est la transmission
- * % T est la transmittance
- * ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

I.2.2- 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 qui lui est caractéristique[33].

Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 à 660 cm^{-1} . Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration [34] (figure 2).

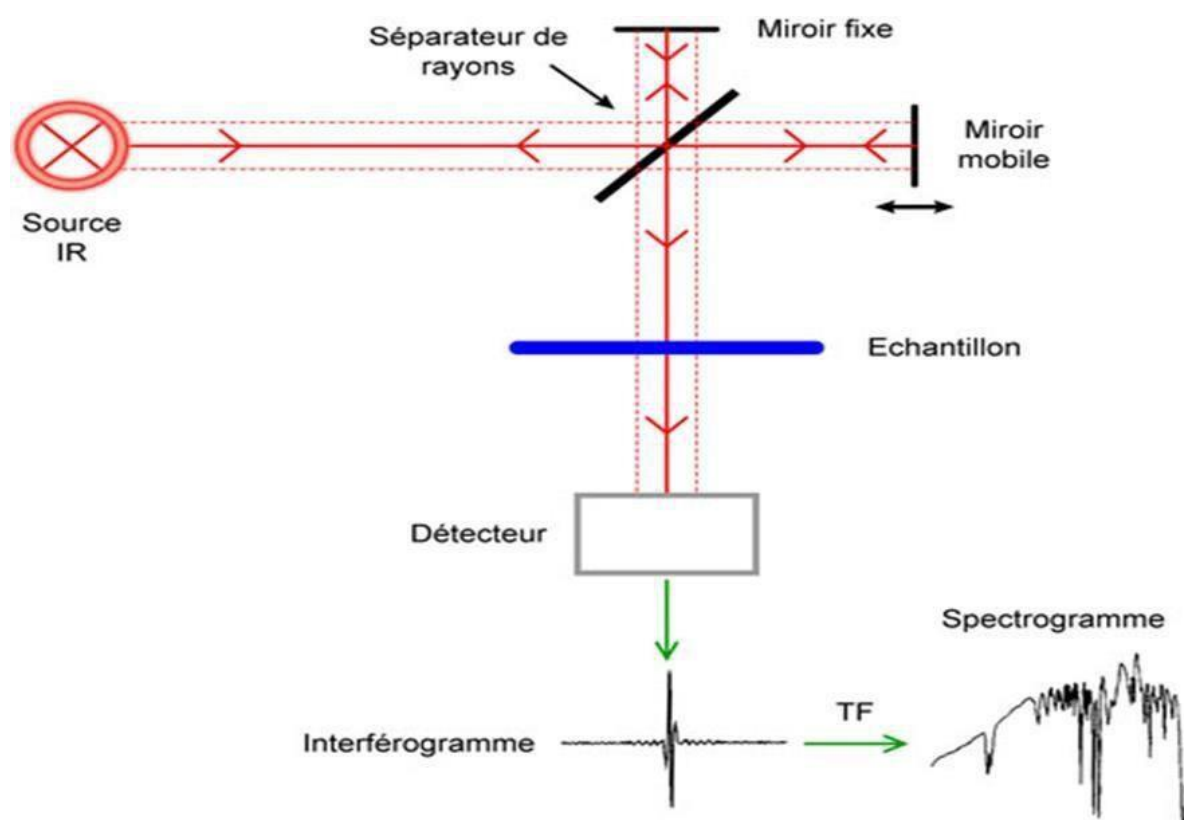


FIGURE 2– Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Chapitre III

SYNTHESE DES LIGANDS AZOTE A BASE DES COMPOSES CARBONYLES

III.1. Partie expérimentale

III.1.1. Produits utilisés:

Les produits utilisés dans les synthèses sont : Benzaldéhyde , Cyanure de potassium, Aniline , Hydrazine , Phénylhydrazine

Le tableau ci- dessous indique quelques propriétés physicochimique

	Benzaldéhyde	Cyanure de potassium	Aniline	Hydrazine	Phénylhydrazine
Formule brute	C_6H_5CHO	KCN	$C_6H_5NH_2$	NH_2NH_2	$C_6H_5NHNH_2$
Masse molaire (g/mol)	106,12	65,11	93,12	32,04	108,14
Point d'ébullition à 25 °C	179	1 625	184,1	114	243,5
Masse volumique (g·cm ⁻³)	1,0401	1,52	1,02	1, 010	1,09

Tableau III.1 : les propriétés physicochimiques des produits utilisés

III.1.2. Les solvants utilisés:

Dans notre étude nous avons utilisé les solvants suivants : l'éthanol, Acide acétique , Dichlorométhane et Cyclohexane .

Les propriétés physicochimiques sont récapitulées dans le tableau suivant:

	Ethanol	Acide acétique	Dichlorométhane	Cyclohexane
Formule brute	C_2H_5OH	CH_3COOH	CH_2Cl_2	C_6H_{12}
Masse molaire (g/mol)	46,06	60,05	84,93	84,15
Point d'ébullition à 25 °C	79	117,9	40	80,75
Masse volumique (g·cm ⁻³)	0,78	1,04	1,33	0,77

Tableau III.2: les propriétés physicochimiques des solvants utilisés

III.1.3. Synthèse des composés de départ.

III.13.1. Synthèse du 2-hydroxy-1,2-diphényl éthan-1-one (C.D.1) (M=212.2 g/mol).

C'est une réaction de condensation de deux molécules d'aldéhyde aromatique en présence de catalyseur KCN et sous l'effet de la chaleur, la réaction globale s'écrit comme suit:

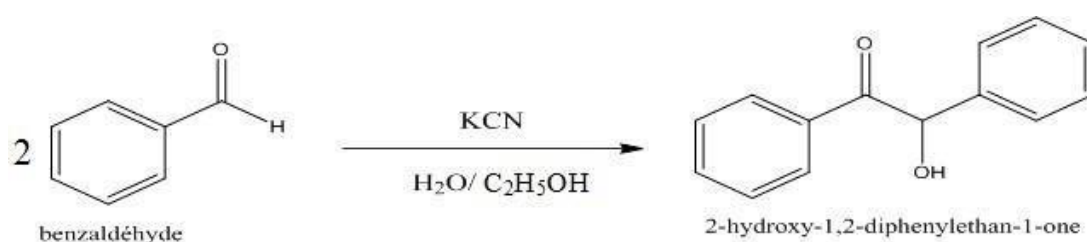


Schéma III.1: la synthèse du (C.D.1)

Mode opératoire:

Dans un ballon de 250 ml, surmonter d'un réfrigérant on dissout 15 ml (150 mmole) de benzaldéhyde dans une solution contenant 25 ml d'éthanol et 15 ml d'eau puis on ajoute 1.3g (20 mmole) de KCN. On porte le mélange jusqu'au reflux et laisse sous chauffage pendant une heure, le produit de réaction est refroidi dans un bain de glace. On obtient un précipité blanc qu'on filtre sur Buchner et qu'on lave plusieurs fois avec de l'eau froide pour se débarrasser de toute trace des ions cyanure. Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

Réactif	Structure du réactif	produit	Structure du produit
benzaldéhyde		2-hydroxy-1,2-diphényl éthan-1-one (C.D.1)	

Tableau III.3: le réactif utilisé et le produit convenable obtenu

b) Mécanisme réactionnel:

La réaction consiste une condensation moléculaire des aldéhydes aromatiques, catalysée par les ions cyanure. Ceux-ci sont obtenus à partir du cyanure de potassium (KCN) en milieu hydro-alcoolique

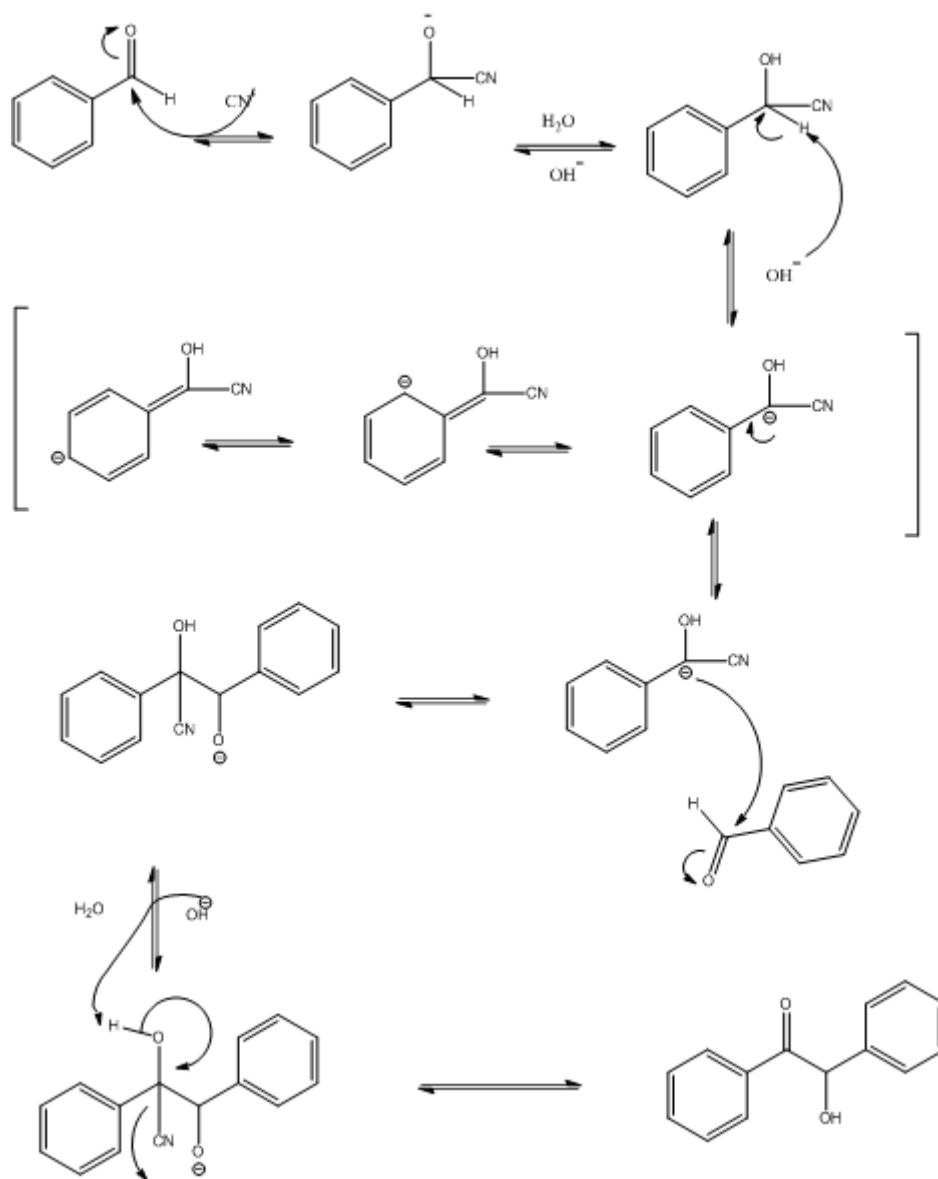


Schéma III.2: Mécanisme réactionnel de la synthèse du (C.D.1)

III.1.3.2. Synthèse du 1,2-diphényl éthane-1,2-dione (C.D.2) ($M=210,22\text{g/mol}$).

C'est une réaction d'oxydation de fonction alcoolique secondaire pour obtenir une fonction carbonyle la réaction est réalisée dans un milieu acide, sous l'effet de la chaleur, la réaction globale s'écrit comme suit:

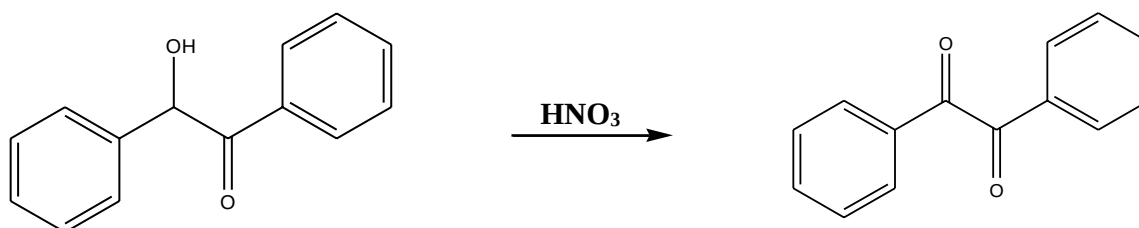


Schéma III.3: la synthèse du (C.D.2)

Réactif	Structure du réactif	produit	Structure du produit
2-hydroxy-1,2-diphényléthane-1-one		1,2-diphényléthane-1,2-dione (C.D.2)	

Tableau III.4: le réactif utilisé et le produit convenable obtenu

a) Mode opératoire :

Dans un ballon de 250ml, on introduit 6 g de (C.D.1) et 45 ml d'acide nitrique concentrée. On chauffe ce mélange dans un bain marie bouillant tout en agitant de temps en temps. On arrête la réaction lorsqu'il n'y a plus de vapeurs rousses qui se dégagent. Le mélange réactionnel contenant une couche huileuse jaune est versé dans un bécher contenant 100 ml d'eau froide. Cette dernière se prend en masse en agitant fortement. On filtre le produit solide obtenu de couleur jaune et qu'on lave avec de l'eau froide pour éliminer les traces du HNO_3 . Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

b) Mécanisme réactionnel:

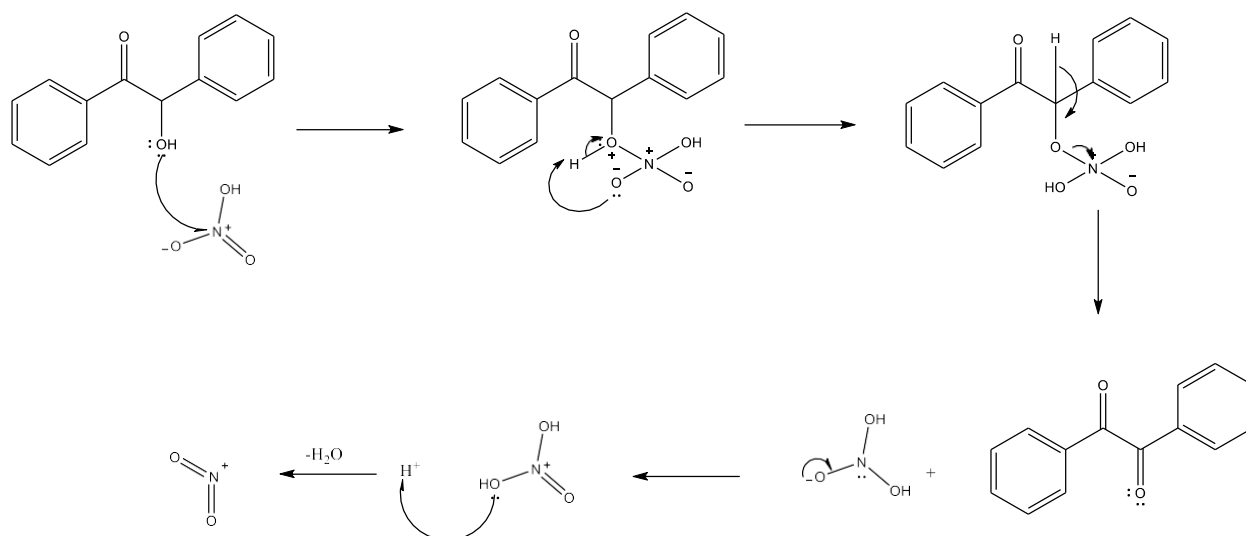


Schéma III.4: Mécanisme réactionnel de la synthèse du (C.D.2)

III.1.4. Synthèse des ligands azote de type base deschiff.

III.1.4.1. Synthèse du 1,2 diphényle- 1,2 diphenylhydrazono Ethane(ligand L 1)

L'action de Phenylhydrazine en excès sur le (C.D.2) conduirait à la condensation avec les deux groupements carbonyle du substrat selon une réaction d'addition nucléophile comme indiqué dans le schéma réactionnel suivant:

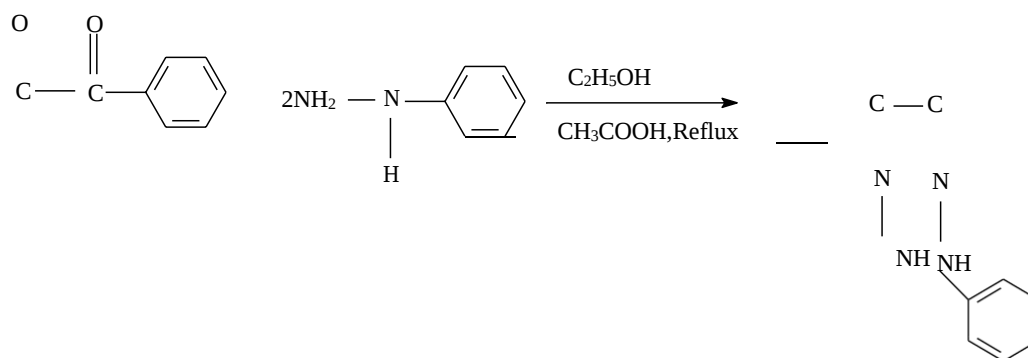


Schéma III.5: la synthèse du ligand L1

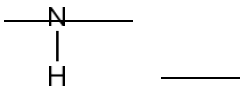
	Structure du réactif	produit	Structure du produit
Phényl- hydrazine		1,2diphényle-1,2 diphenylhydrazono Ethane	

Tableau III.5: le réactif utilisé et le produit convenable obtenu

a)-Mode opératoire

Dans un ballon de 250 ml , surmonter d'un réfrigérant on dissout 2g du (C.D.2) (0.009 mol), 1.9 ml Phenylhydrazine (0.019(2.2 équivalent)), dans 25 ml d'éthanol. On ajoute 0.5 ml d'acide acétique et on chauffe graduellement jusqu'à T=80°C . On laisse réagir pendant 3h tout en suivant l'évolution de la réaction par CCM . En fin de réaction et par refroidissement du mélange réactionnel, on obtient un précipité orange clair qu'on sépare de la phase liquide par filtration . le produit final est recristallisé dans l'éthanol

b) Mécanisme réactionnel:

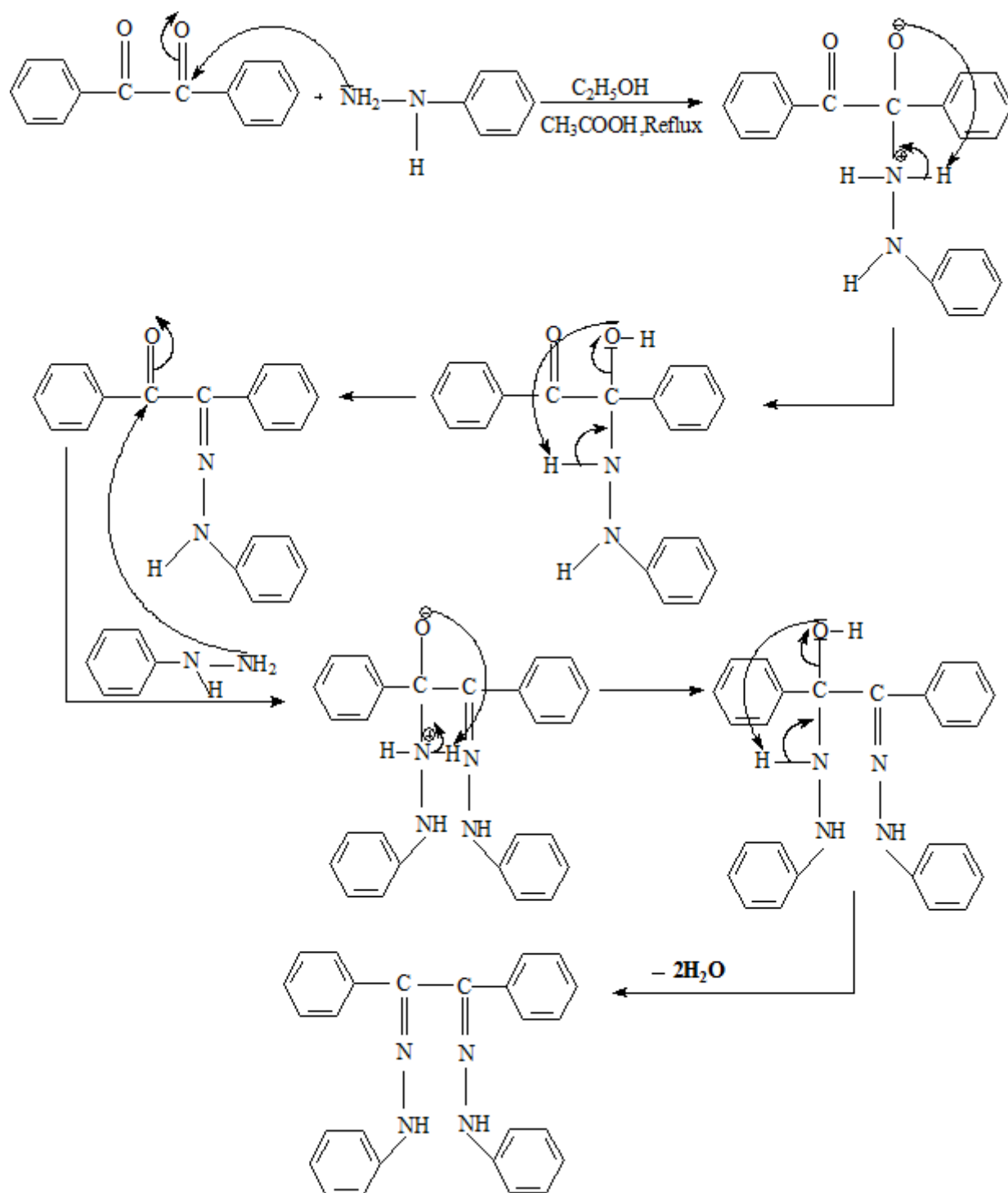


Schéma III.6: Mécanisme réactionnel du ligand L1

III.1.4.2. Synthèse du 1,2 diphényle- 1,2dihydrazono Ethane(ligand L 2)

L'action de hydrazine en excès sur le (C.D.2) conduirait à la condensation avec les deux groupements carbonyle du substrat selon une réaction d'addition nucléophile comme indiqué dans le schéma réactionnel suivant:

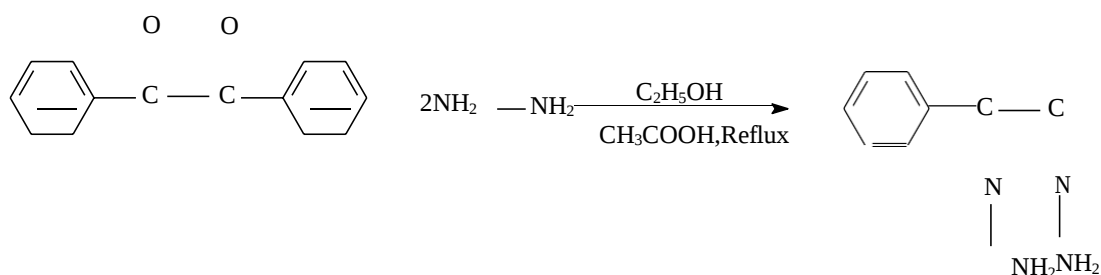


Schéma III.7: la synthèse du ligand L2

Réactif	Structure du réactif	produit	Structure du produit
Hydrazine	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	1,2diphényle-1,2 dihydrazono Ethane	

Tableau III.6: le réactif utilisé et le produit convenable obtenu

a)-Mode opératoire :

dans un ballon de 250 ml , surmonter d'un réfrigérant on dissout 2g du (C.D.2) (0.009 mol), 1,04 ml hydrazine (0.02 mol(2.2 équivalent)), dans 25 ml d'éthanol. On ajoute 0.5ml d'acide acétique et on chauffe graduellement jusqu'à $T=80^\circ\text{C}$. On laisse réagir pendant 3h tout en suivant l'évolution de la réaction par CCM . En fin de réaction et par refroidissement du mélange réactionnel, on obtient un précipité jaune qu'on sépare de la phase liquide par filtration . le produit final est recristallisé dans l'éthanol

b) Mécanisme réactionnel:

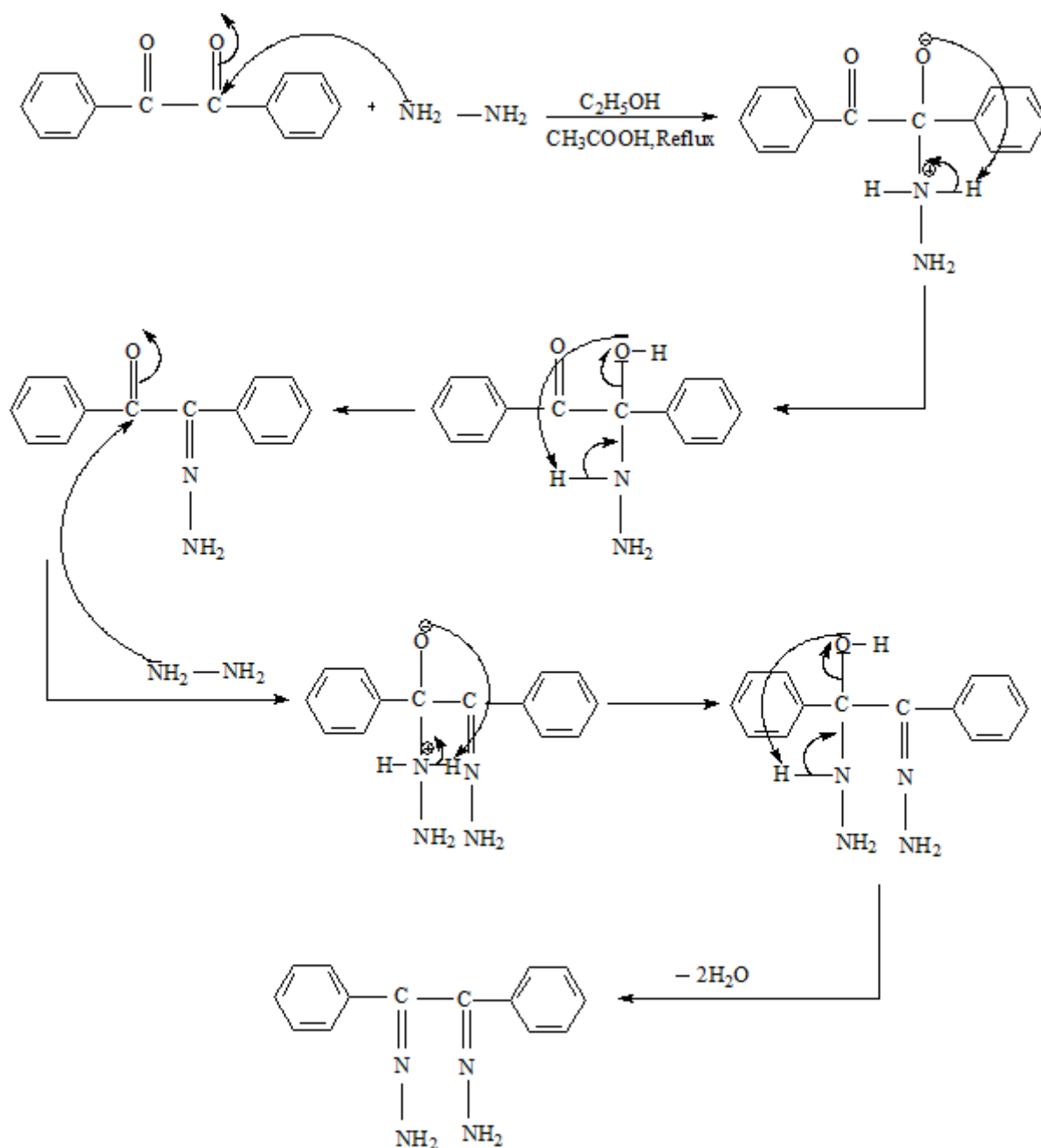


Schéma III.8: Mécanisme réactionnel du ligand L2

III.1.4.3.. Synthèse du 1,2-diphényl-2-(phénylimino)éthan-1-ol (ligand L 3)

L'action d'aniline sur le (C.D.1) conduirait à la condensation avec le groupement carbonyle du substrat selon une réaction d'addition nucléophile comme indiqué dans le schéma réactionnel suivant:

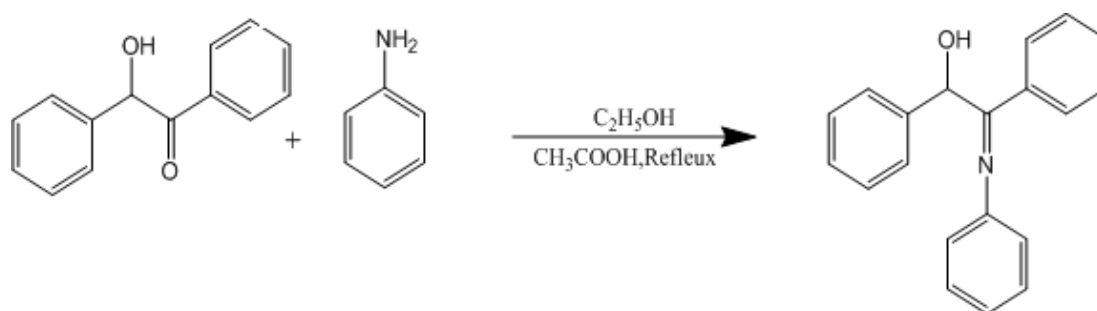


Schéma III.9: la synthèse du ligand L3

Réactif	Structure du réactif	produit	Structure du produit
Aniline	NH ₂	1,2-diphényle-2-(phénylimino)éthan-1-ol	OH N

Tableau III.7: le réactif utilisé et le produit convenable obtenu

a)-Mode opératoire

dans un ballon de 250 ml , surmonter d'un réfrigérant on dissout 2g du (C.D.1) (0.009mol), 0.9ml aniline (0.009 mol(1.1équivalent)), dans 25 ml d'éthanol. On ajoute 0.2ml d'acide acétique et on chauffe graduellement jusqu'à $T=80^{\circ}\text{C}$. On laisse réagir pendant 3h tout en suivant l'évolution de la réaction par CCM . En fin de réaction et par refroidissement du mélange réactionnel, on obtient un précipité jaune pâle qu'on sépare de la phase liquide par filtration . le produit final est recristallisé dans l'éthanol .

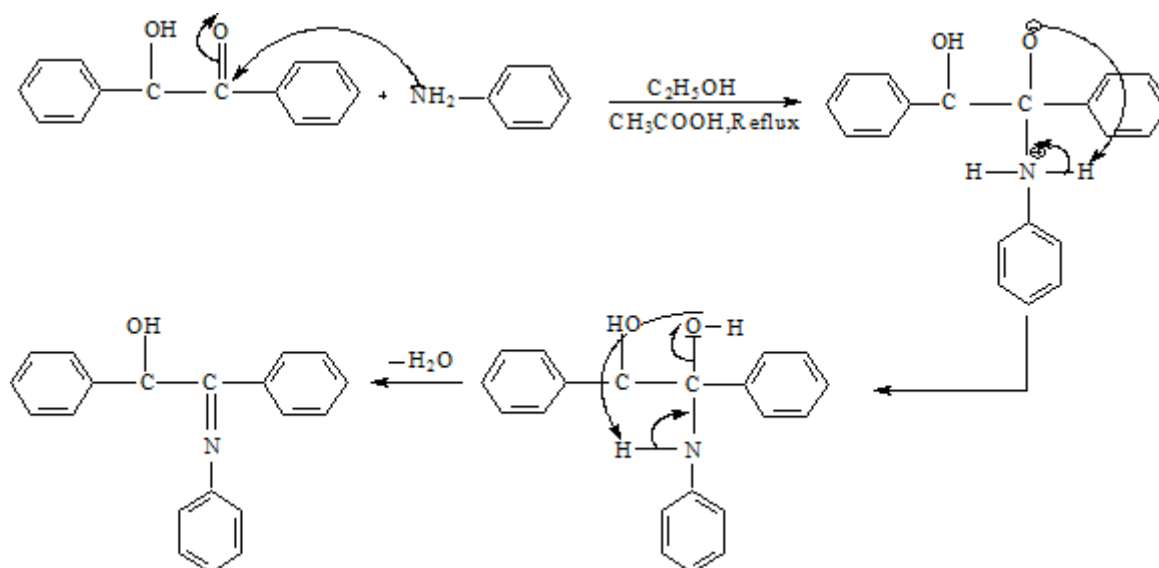
b) Mécanisme réactionnel:

Schéma III.9: Mécanisme réactionnel du ligand L3

III.1.4.4. . Synthèse du 1,2-diphenyl-2-(hydrazono)ethan-1-ol (ligand L 4)

L'action de hydrazine sur le (C.D.1) conduirait à la condensation avec seul groupements carbonyle du substrat selon une réaction d'addition nucléophile comme indiqué dans le schéma réactionnel suivant:

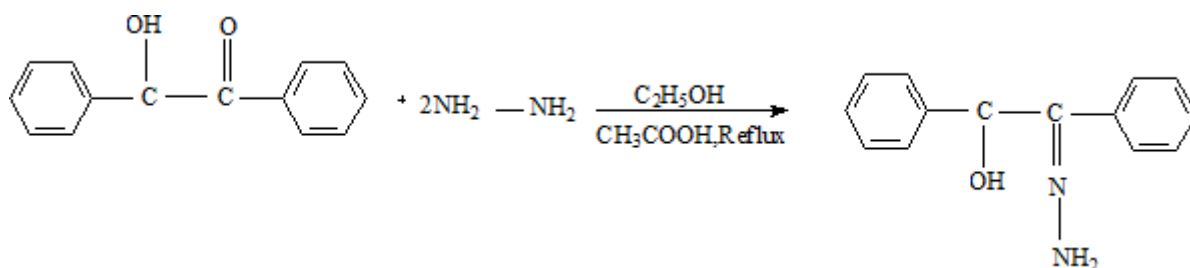


Schéma III.10:: synthèse du ligand L4

Réactif	Structure du réactif	produit	Structure du produit
hydrazine	$\text{H}_2\text{N—NH}_2$	1,2-diphenyl-2-(hydrazono)ethan-1-ol	OH N H_2N

Tableau III.8: le réactif utilisé et le produit convenable obtenu

a)-Mode opératoire :

dans un ballon de 250 ml, surmonter d'un réfrigérant on dissout 2g du (C.D.1) (0.009 mol), 0.3ml hydrazine (0.009 mol (1.1 équivalent)), dans 25 ml d'éthanol. On ajoute 0.1ml d'acide acétique et on chauffe graduellement jusqu'à $T=80^\circ\text{C}$. On laisse réagir pendant 3h tout en suivant l'évolution de la réaction par CCM. En fin de réaction et par refroidissement du mélange réactionnel, on obtient un précipité jaune qu'on sépare de la phase liquide par filtration. Le produit final est recristallisé dans l'éthanol.

b) Mécanisme réactionnel:

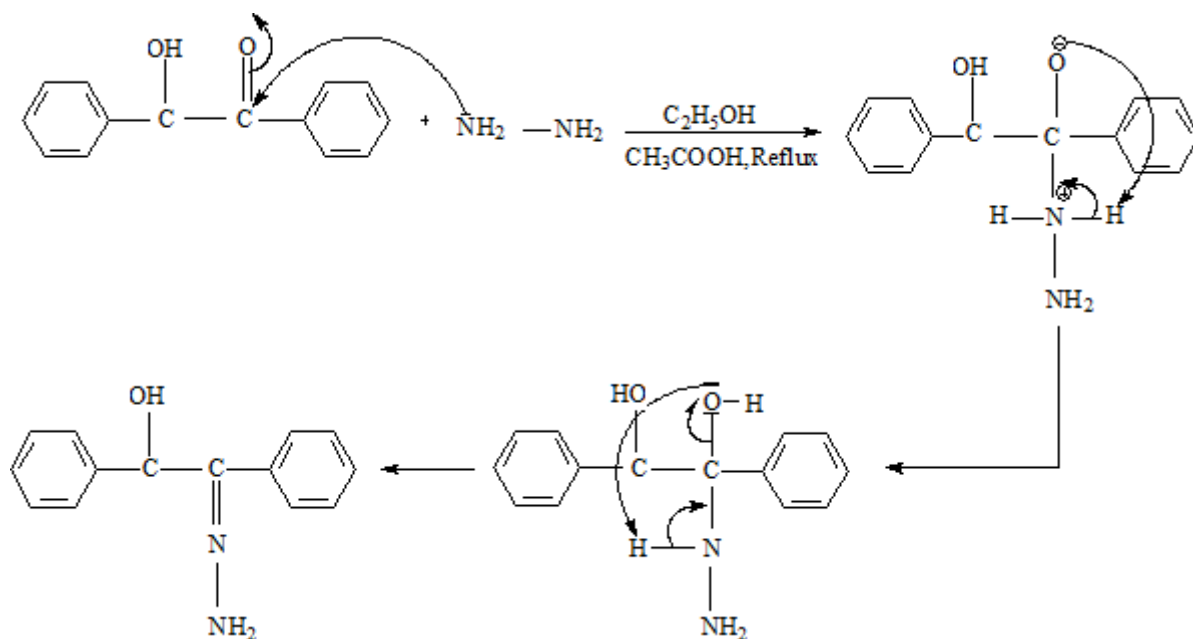


Schéma III.10: Mécanisme réactionnel du ligand L4

Chapitre IV

RESULTAS ET DISSCUSSION

IV. Caractérisation.

IV.1. Caractérisation du composés de départ

IV.1.1. Caractérisation du (C.D.1).

IV.1.1.1. La chromatographie sur couche mince

La pureté du (C.D.1) a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant des plaques en gel de silice, en utilisant l'éluant dichlorométhane, on observe une tache jaune concentrée qui diffère sur le niveau des deux taches de réactif, relative du (C.D.1), dans ce cas obtenu un facteur de rétention $R_f = 0,52$

IV.1.1.2. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge (figure.1) du (C.D.1), représente une bande large dans la région $3370-3400\text{ cm}^{-1}$ correspondante au groupement OH. Une bande faible d'intensité située à 3050 cm^{-1} indique la liaison (C-H) aromatique, et une bande faible d'intensité située à 2880 cm^{-1} attribuées aux (C-H) aliphatique, ainsi qu'une bande forte dans la région ($1650-1700\text{ cm}^{-1}$) indique le groupement carbonyle (C=O), et il existe des bandes à l'intervalle ($1450-1605\text{ cm}^{-1}$) qui est assigné la C=C aromatique. enfin il y a une bande forte située entre ($735-780$) correspondant (C-H) aromatique déformation.

Le tableau ci-dessous montre que des bandes vibration du composé (C.D.1)

Fonctions	Longueur d'onde (cm^{-1})	L'intensité d'absorption
O-H	3400	Moyenne
C-H (aromatique)	3050	Faible
C-H (aliphatique)	2880	Faible
C=O	1680	Fort
C=C	1605	Fort

Tableau IV.1 : bandes vibration caractéristique du composé (C.D.1)

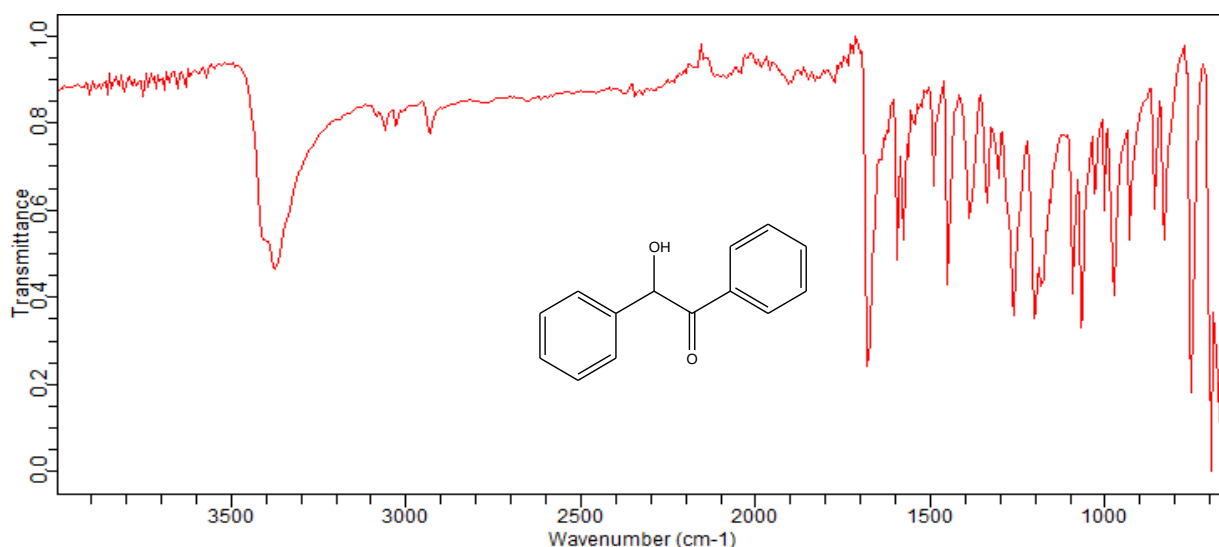


Figure IV.1: Spectre infrarouge du composé (C.D.1)

IV.1.2. Caractérisation du(C.D.2).

IV.1.2.1. La chromatographie sur couche mince

La pureté du (C.D.2) a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant le même éluant que dans le cas précédent, un facteur de rétention $R_f = 0,46$

IV.1.2.2. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge(IR)

D'après le spectre infrarouge du composé (C.D.2), on remarque une bande faible l'intense jusqu'à 3076 cm⁻¹ correspondante (C-H) aromatique, ainsi qu'une bande forte dans (1680 cm⁻¹) indiquant le groupement carbonyle (C=O), il existe des bandes à l'intervalle (1450- 1590 cm⁻¹) qui est assigné la C=C aromatique, enfin il y a une bande forte située entre (735-780) correspondant (C-H) aromatique déformation. Lorsque nous comparons le spectre du premier composé (C.D.1) et du deuxième spectre (C.D.2), nous observons la disparition de la bande de fonction (O-H) et la bande de liaison (C-H) aliphatique.

Le tableau ci-dessous montre que des bandes vibration du composé (C.D.2)

Fonctions	Longueur d'onde (cm^{-1})	L'intensité d'absorption
C-H (aromatique)	3076	Faible
C=O	1680	Fort
C=C	1590	Fort

Tableau IV.2 : bandes vibration caractéristique du composé (C.D.2)

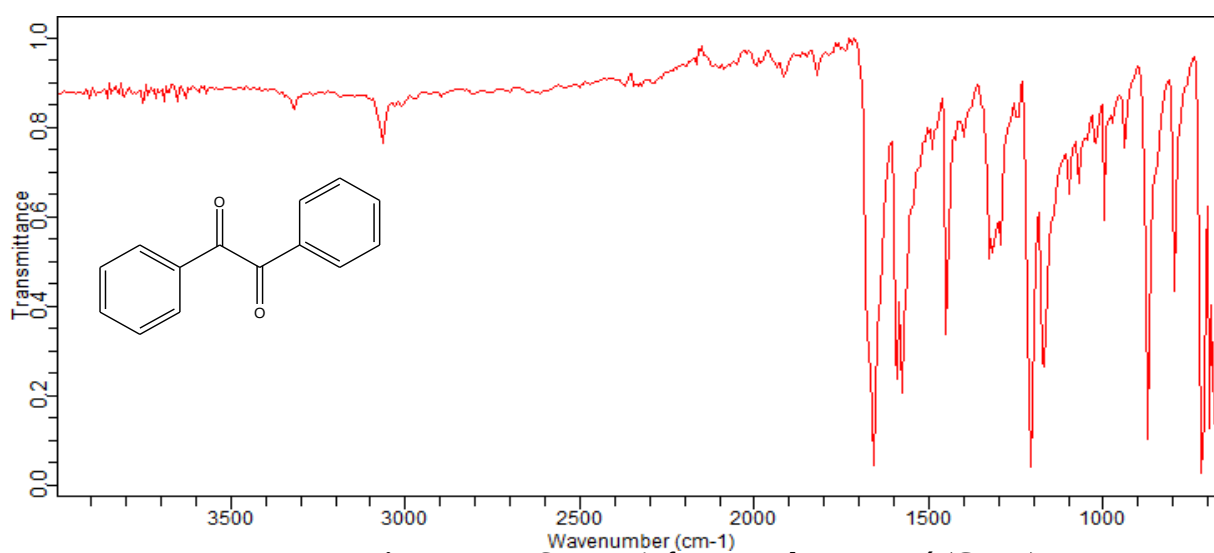


Figure IV.2: Spectre infrarouge du composé (C.D.2)

IV.2. Caractérisation des ligands

IV.2.1. Caractérisation de ligand(L1).

IV.2.1.1. La chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand(L1) a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant dans ce cas l'éluant dichlorométhane et cyclohexane (4/6), on observé une tache orange clair concentrée qui diffèrent sur niveau les deux taches de réactif, relative du(ligand L1), dans ce cas obtenu un facteur de rétention $R_f = 0,62$

IV.2.1.2. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge(IR)

Le spectre infrarouge (figure.3) du ligand (L1), représente deux bandes successive dans la région 3300-3350 cm^{-1} correspondant au groupement (N-H). la bande faible l'intensité observe a 3035 cm^{-1} est attribuable (C-H) aromatique, ainsi que une bande fort dans la région (1610-1630 cm^{-1}) indiqué la fonction imine (C=N), et il existe des bandes à l'intervalle (1450- 1590 cm^{-1}) qui est assigné la C=C aromatique. Aussi il 'a une bande forte située entre (735-780) correspondant (C-H) aromatique déformation et enfin en remarque l'absence de groupement carbonyle de produit de départ à 1720 cm^{-1}

Le tableau ci-dessous montre que des bandes vibration du ligand(L1)

Fonctions	Longueur d'onde (cm^{-1})	L'intensité d'absorption
N-H	3350	Faible
C-H (aromatique)	3035	Faible
C=N	1610	Fort
C=C	1590	Fort

Tableau IV.3 : bandes vibration caractéristique du ligand(L1)

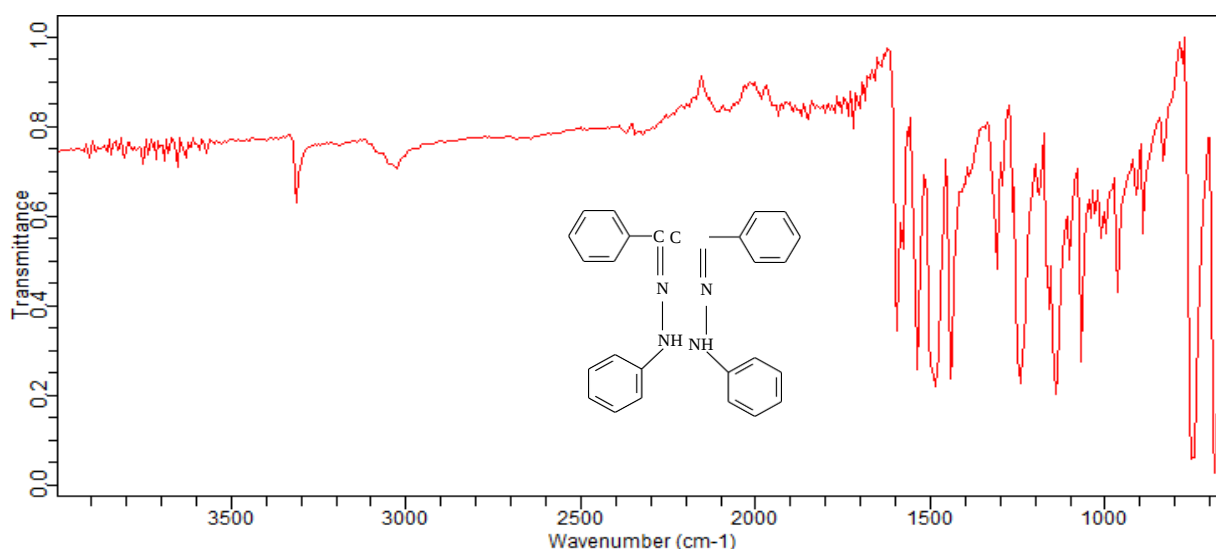


Figure IV.3: Spectre infrarouge du ligand (L1)

IV.2.2. Caractérisation de ligand(L2).

IV.2.2.1. La chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand(L2) a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant dans ce cas l'éluant dichlorométhane et cyclohexane (4/6), on observe une tache jaune concentrée qui diffère sur niveau les deux taches de réactif, relative du (ligand L2), dans ce cas obtenu un facteur de rétention $R_f = 0,44$

IV.2.2.2. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge(IR)

Le spectre infrarouge de ligand (L2) représenté sur la figure ci-dessous montre la présence de deux bandes successives aux alentours de 3320 cm^{-1} et 3350 cm^{-1} correspondantes au groupement (N-H) et . Des absorptions à 3000 cm^{-1} attribuées au (C-H) aromatique et L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1634 cm^{-1} , enfin une bande à 1513 cm^{-1} qui est assignée au (C=C).

Le tableau ci-dessous montre que des bandes vibration du ligand(L2)

Fonctions	Longueur d'onde (cm^{-1})	L'intensité d'absorption
N-H	3350	Moyenne
C-H (aromatique)	3000	Faible
C=N	1634	Fort
C=C	1513	Fort

Tableau IV.4 : bandes vibration caractéristique du ligand(L2)

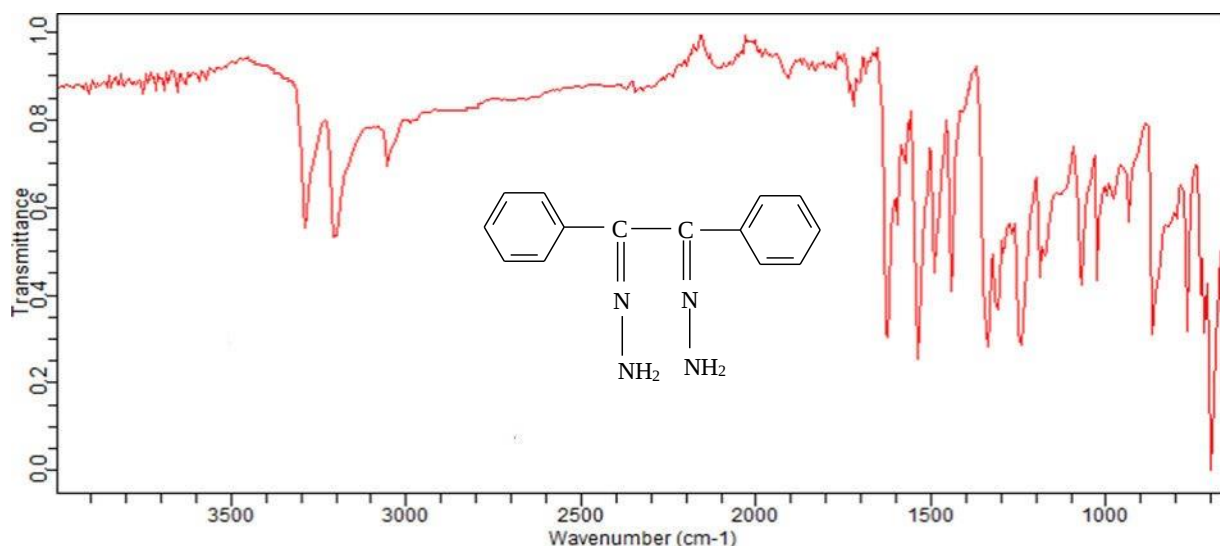


Figure IV.4: Spectre infrarouge du ligand (L2)

IV.2.3. Caractérisation de ligand(L3).

IV.2.3.1. La chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand(L3) a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant le même éluant que dans le cas précédent, un facteur de rétention $R_f = 0,59$

IV.2.3.2. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge(IR)

Le spectre infrarouge de ligand (L3) représenté sur la figure ci-dessous la présence band large aux alentours de 3300 cm^{-1} et 3480 cm^{-1} correspondantes au groupement (O-H) et . Des absorptions à 3050 cm^{-1} attribuées au (C-H) aromatique et (C-H) aliphatique en absorbance 2900 cm^{-1} , et l'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de (1634 cm^{-1}), enfin une bande à 1513 cm^{-1} qui est assignée au (C=C).

Le tableau ci-dessous montre que des bandes vibration du ligand(L3)

Fonctions	Longueur d'onde (cm^{-1})	L'intensité d'absorption
O-H	3380	Fort
C-H (aromatique)	3050	Faible
C-H (aliphatique)	2900	Faible
C=N	1650	Fort
C=C	1500	Fort

Tableau IV.5 :bandes vibration caractéristique du ligand(L3)

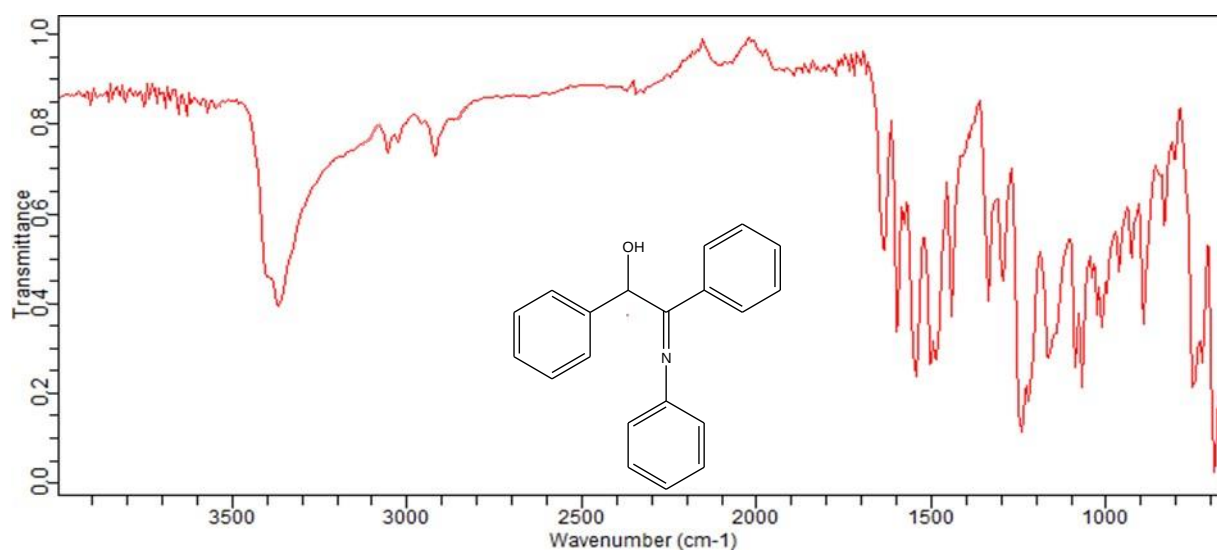


Figure IV.5: Spectre infrarouge du ligand (L3)

IV.2.4. Caractérisation de ligand(L4).

IV.2.4.1. La chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand(L4) a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant le même éluant que dans le cas précédent, un facteur de rétention $R_f = 0.45$

IV.2.4.2. analyse par spectrophotométrie d'infrarouge(IR)

Le spectre IR de ligand (L4) ci-dessous montre une bande large fort intense autour de 3450 cm^{-1} qui caractérise le groupe (O-H) En outre, il y a deux absorptions successives dans l'intervalle ($3200\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$) Indique la présence de la fonction (N-H) et en (3050 cm^{-1} et 2880 cm^{-1}) deux bandes faibles Distinguer (C-H) aromatique et (C-H) aliphatique successivement et enfin absorption en 1650 correspondant d'exister la fonction imine (C=N)

Le tableau ci-dessous montre que des bandes vibration du ligand(L4)

Fonctions	Longueur d'onde (cm^{-1})	L'intensité d'absorption
O-H	3450	Fort
N-H	3200-3300	Moyenne
C-H (aromatique)	3050	Faible
C-H(aliphatique)	2880	Faible
C=N	1650	Fort

Tableau IV.6: bandes vibration caractéristique du ligand(L4)

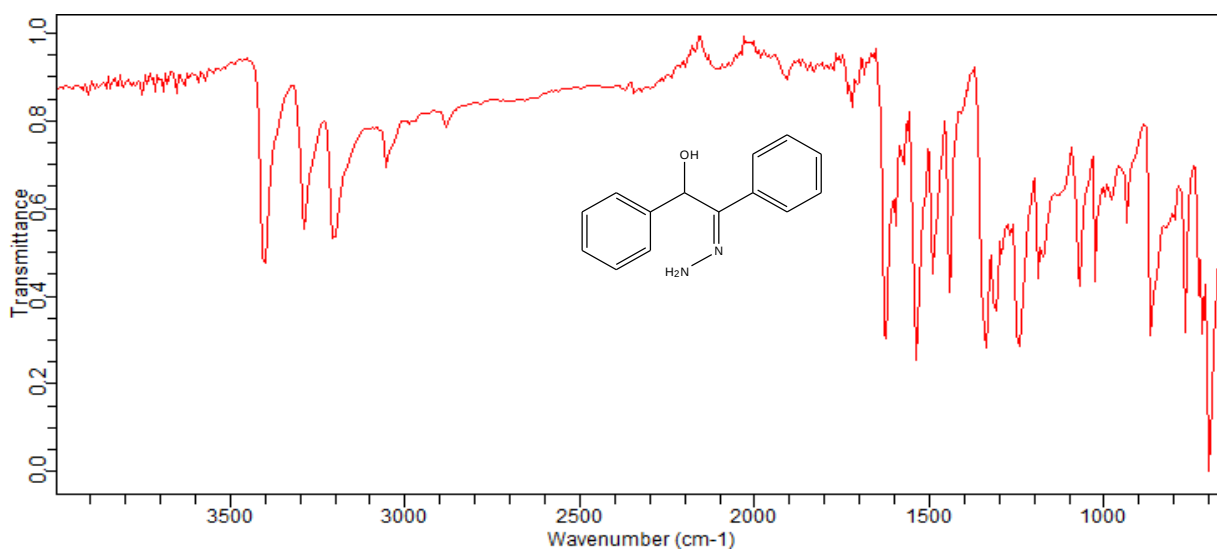


Figure IV.6: Spectre infrarouge du ligand (L4)

IV.3. Caractérisation physique de produit obtenu:

IV.3.1. Caractérisation physique du composés de départ

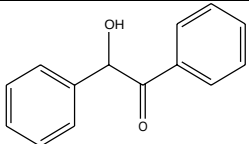
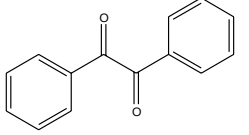
produit obtenu	Rdt)%(	Couleur	point du fusion °C	recristallisation
	90	blanc	134.4	éthanol
	83	Jaune	95.7	éthanol

Tableau IV.7: Caractérisation physique du composés de départ

IV.3.2. Caractérisation physique des ligands

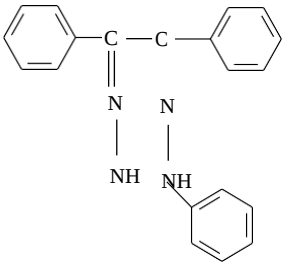
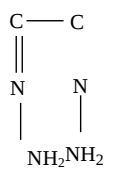
produit obtenu	Rdt (%)	Couleur	T° de fusion °C	recristallisation
	45	orange clair	198	éthanol
	56	jaune	117	éthanol
	23	jaune pâle	143	éthanol
	40	orange	106	éthanol

Tableau IV.8: Caractérisation physique des ligands

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé des quelque ligands à base de Schiff. Ainsi, nous avons focalisé nos efforts sur la synthèse deux types de ligands mono et bi de fonction iminique, de plus , la comparaison entre les spectre IR (apparition et disparition de bandes essentielles).

La réalisation du présent travail de recherche nous a permis de:

- Maîtriser quelques techniques de la synthèse organique ainsi que les méthodes de purification.
- Appliquer de réaction de la condensation entre les composes carbonyles et driversd'amine
- Apprendre la caractérisation des composés résultants en mettant en œuvre les techniques d'analyses spectroscopiques habituelles telles que:UV-visible. l'infrarouge.
- l'interpréter des spectres IR on montrant que il y a un déplacement de bande (C=O) de 1700 cm^{-1} à 1600cm^{-1} relative à la fonction imine (C=N) , et l'apparition et disparition de toutes les bandes nécessaires, malheureusement nous n'avons pas pu terminer leurs caractérisations par manque demoyens.

- [1] A. F. Kolodziej, prog. inorg. chem. 1994, 41,493.
- [2] A. F. Diaz, K. K. Nanazawa et G. P. Gardini; J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1979. 635.
- [3] P. J. Pospisil, d. h. carsten, E. N. Jacobsen. chem-Eur. J., 1996, 2,974.
- [4] R. Neumann, M. Dahan; Nature. , 1997, 388,353.
- [5] L. Canali. D. C. Sherrington. chem. soc. Rev. , 1999, 28,85.
- [6] Katsuki, coord. chem. rev. 1995, 140,189.
- [7] Dr. Tariq Mahmud. Synthesis And Characterization Of The Amino Acid Schiff Bases And Their Complexes With Copper(II). School Of Chemistry, The University Of Manchester.UK
- [8]A.Ringdom, les complexes en chimie analytique, Dunod. Paris, 1967.
- [9] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology(1997).
- [10]Kadri-Lakhdar ; Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'unprécurseur debase de schiff, Mémoire de fin d'études (2011), Université Ouargla.
- [11] N.L.Allinger et call; Chimie organique, Edition M^CGraw-Hill, Paris,(1976).
- [12] Université de Fribourg ; Chimie générale, campus virtuel suisse(CVS), Copyright(2005).
- [13] S. Dutta et A. Chakratvorty; *Polyhedron*, 13, 1811 (1994).
- [14]C.Y.Wong et R.Mc Donald; Inorg. Chem., 35, 325(1996)
- [15]Y.Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y.Wang; Chem. Commun, 155 (2000).
- [16] FENANIR, Fares; *Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands (base de SCHIFF).*, Mémoire de magister (2010), Université Farhat Abbas-Setif.
- [17]R.Manchoada; Coord. Chem. Rev., 1, 144 (1995).
- [18]T.L.Sidall, N.Miyaura, J.C.HuffmanetJ.K..Kochi; J. Chem. Soc. Chem.Com., 1185 (1983).
- [19]R.BhaHacharyaM.S.R, S.Chaudhuri, L.Rigi, G.Bocelli, etG.Mukhopadhyay, A.Ghsosh; *Polyhedron*, 22, 617 (2003).
- [20]- M.Mikuriya et A.Kawamori; Chem.Lett., 1095 (1995)
- [21]- M.Amirnasr, K.J.Schenk, Schenk, S.Meghdani, et M.Morshedi; *Polyhedron* (2005)
- [22]- L.Salmon et all ; Chem. Com., 762 (2003).
- [23]-T.Le Borgne et all ; Chem, Eur, J., 8, 773 (2002).

- [24]-S.Salehzadeh, S.M.Nouri, H. Keypour, et M. Bagherzadeh ; *Polyhedron*, 24, 1478 (2005).
- [25]- KERMA, Fatiha ; . *Synthèse de quelques bases de Schiff*, Mémoire de magister (2015) , Université ZIANE ACHOUR - Djelfa
- [26] Kheniche, A ; Synthèse et caractérisation de ligands et complexes des manganèse (ii)- bases de schiff pentadentates du type n,n'-bis(3-minopropyle) salicyldiiminato études des propriétés electrocatalytiques de complexes de manganèse en présence d'oxygène moléculaire . mémoire de magister université Mohamed Boudiaf m'sila ; p137 ;p13,14
- (consulté sur internet le : 25/09/2011).
- [27]-J.M.Bobbit, A.E. Schwarting et R.G. Gritter ; Introduction à la chromatographie, (1972).
- [28]- G.Burgot et J.L.Burgot; Méthode instrumentale d'analyses chimiques et applications (2002).
- [29]-K.Randerath et G.Villars ; Chromatographie sur couche mince, (1971).
- [30]-Mafpen, Stage. "Des cours en chromatographie." *Lycée Louis Vincent Metz* (1998).
- [31]-M.Chavanne, A.Jullien et G.J.Odermato; Chimie organique expérimentale, (1991).
- [32]-S.Westholler; Chimieanalytique, D. Boeck University, (1999).
- [33]-EncyclopediaUniversalis , Chimieanalytique (2004).
- [34]-D.R.Browning ; Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris, (2000).

Résumé

Au cours de ce travail, nous avons préparé quatre ligands de type de base de Schiff ($C=N$) à partir des composés carbonyle mono et di-carbonylés, ces ligands qui portent, soit deux fonctions imines ou deux fonctions imines et carbonyle ensemble, qui ont des utilisations multiples dans la chimie de coordination.

Nous avons utilisé une spectroscopie IR pour déterminer les fonctions les plus importantes.

Mots-clés: ligand, complexes, Base de Schiff, chimie de coordination

Abstract

During this work, we have prepared four ligands from a based type of Schiff ($C=N$) from compounds mono and di-carbonyls, these ligands have, either two imines functions or two imines functions and carbonyl together, which make multiple using in the chemical coordination.

We have used a spectroscopy IR to determinate the most important functions.

Key-words: ligands, complexes, Schiff bases, chemical coordination.

ملخص العمل

أثناء العمل على تحضير (C=N) بنوع Schiff من المركبات الكربونية أحادية وثنائية الكربون، تم تحضير أربعة ليجاندا من نوع Schiff (C=N) من المركبات الكربونية أحادية وثنائية الكربون، هذه اليجاندا إما أن تحتوي على دفتي وظيفتي إيمين أو دفتي وظيفتي إيمين وكربونيل معًا، مما يجعلها ذات استخدامات متعددة في الكيمياء التوافقية.

تم استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) لتحديد الوظائف الأكثر أهمية.

الكلمات المفتاحية: ليجاندا، معقدات، قواعد شيف، كيمياء التوافقية.