



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES
DOMAINE: SCIENCES ET TECHNOLOGIES
FILIERE: GENIE DES PROCEDES
SPECIALITE : GENIE CHIMIQUE

PRESENTE PAR : BOUKHALFA CHERIFA ET AROUB NOUR ELHOUDA

THEME

*Préparation et caractérisation de bases de
Schiff bi et tridentées.*

SOUTENU PUBLIQUEMENT LE 06/07/2019

DEVANT LE JURY COMPOSE DE:

M ^R SEKIRIFA M ^{ED} LAMINE	McA	PRESIDENT	UKMO
M ^R .LASSOUAD RIDHA	McB	EXAMINATEUR	UKMO
M ^R . BAAMEUR LOTFI	MAA	ENCADREUR	UKMO

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2018-2019

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Genie des procedes de la faculté des sciences appliqués de l'université de Kasdi Merbah Ouargla.

Il a été dirigé par Monsieur Baameur lotfi à qui, j'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, en vue de concrétiser ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à monsieur Sekirifa Mohamed lamine, Maître de Conférences à l'Université de ouargla, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour m'avoir honoré de présider le jury de ce mémoire.

Ma gratitude va également à à monsieur lassouad ridha , Maître de Conférences à l'Université de ouargla , pour avoir accepté de participer à ce jury.

À tous ceux qui m'ont donné un coup de mains de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicace

A mes parents

A mes frères et sœurs

A mes amis

A toute la famille Boukhalfa

Boukhalfa cherifa

Dédicace

A mes parents Ali et Hadjer Pour leurs encouragements et conseil durant toute la periode de ma formation.

A mes cheres freres et sœurs

A toute la famille Aroub

Aroub Nour elhoda

LISTE DES SCHEMA

SCHEMA 1.1 : Préparation d'une base de Schiff.....(9)	
SCHEMA 1.2 : Mécanisme réactionnel de la synthèse d'une Base de Schiff.....(10)	
SCHEMA 1.3 : Ligand Base de monodenté.....(11)	
SCHEMA 1.4 : préparation du ligand base de Schiff monodentée.....(12)	
SCHEMA 1.5 : Ligands base de Schiff bidentée de type NO.....(12)	
SCHEMA 1.6 : préparation du ligand base de Schiff bidentée... (12)	
SCHEMA 1.7 : Ligands base de Schiff tridentée de type NNO(12)	
SCHEMA 1.8 : Préparation du ligand base de Schiff bidentées.....(13)	
SCHEMA 1.9 : Ligands base de Schiff tridentée de type NNOO.....(13)	
SCHEMA 1.10 : Préparation du ligand base de Schiff tétradentée de type NNOO.....(13)	
SCHEMA 1.11 : équilibre tautomérique enol-imine et céto-amine en solution... (14)	
SCHEMA 1.12 : Structure générale des métalloalènes (a) et métalloporphyrines (b). ... (16)	
SCHEMA 2.1 : spectre électromagnétique.....(18)	
SCHEMA 2.2 : Trajet optique elucidant l'aspect pratique de mesure de la transmittance(T)(19)	
SCHEMA 2.3 : Analyse d'un spectrogramme (ir) : empreinte digitale (2). Zone exploitable(1)(20)	
SCHEMA 2.4 : Principe d'absorption en UV-Vis.....(22)	
SCHEMA 2.5 : transitions électroniques possibles en UV-visible.(22).	
SCHEMA 2.6 : étapes à suivre pour la préparation d'un échantillon pour analyse par (ir)(25)	

LISTE DES FIGURES

FIGURE 2.1 : spectre (ir) du ligand L ₁ H.....(26)	
FIGURE 2.2 : spectre (ir) du LIGAND L ₂ H.....(27)	
FIGURE 2.3 : spectre (ir) du L ₃ H.....(28)	
FIGURE 2.4 : spectre (ir) du LIGAND L ₄ H.....(29)	
FIGURE 2.5 : spectres UV-vis du ligand L ₁ H.....(30)	
FIGURE 2.6 : spectres UV-vis du ligand L ₂ H.....(32)	
FIGURE 2.7 : spectres UV-vis du ligand L ₃ H.....(32)	
FIGURE 2.8 : spectres UV-vis du ligand L ₄ H.....(32)	

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1 : Influence de la nature des substituents sur la stabilité des bases de Schiff.....(10)	
TABLEAU 1.2 : Exemples de bases de Schiff polydentés(14)	
TABLEAU 2.1 : identification des bandes caractéristiques en ir.....(21)	
TABLEAU 2.2 : caractéristiques physiques des ligands.....(24)	
TABLEAU 2.3 : Bandes d'absorption caractéristiques du ligand L ₁ H.....(25)	
TABLEAU 2.4 : bandes caractéristiques des ligands L ₂ H, L ₃ H et L ₄ H(30)	
TABLEAU 2.5 : bandes d'absorption caractéristiques des différentes transitions	

TABLE DE MATIERE

INTRODUCTION GENERALE.....(8)

CHAPITRE 1:

Revue bibliographique sur les bases de Schiff polydentées

1.2 QU'EST CE QU'UNE BASE DE SCHIFF ?(9)

1. 3. MÉCANISME RÉACTIONNEL.....(10)

1.4. CLASSIFICATION DES BASES DE SCHIFF..... (11)

1.4.1. BASES DE SCHIFF MONO DENTÉE(11)

1.4.2. BASES DE SCHIFF BIDENTÉES(11)

1.4.3. BASES DE SCHIFF TRIDENTÉES(12)

1.4.4. BASES DE SCHIFF TÉTRADENTÉES(13)

1.5. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES BASES DE SCHIFF.....

1.5. 1. TAUTOMÉRISME..... (14)

1.5.2. ÉQUILIBRES EN SOLUTION.....(14)

1.6. PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES(14)

1.7. APPLICATIONS DES BASES DE SCHIFF.....(15)

CHAPITRE 2 : Partie Expérimentale

2. INTRODUCTION.(18)

2.1. RAPPEL THEORIQUE SUR LES TECHNIQUES D'ANALYSE MISES EN
JEU.(18)

2.1.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....(18)

2.1. 2 INTERPRETATION DES SPECTROGRAMME.....(20)

2.2. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.....(22).

3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES LIGANDS.....(23).

3.1. SYNTHÈSE DES LIGANDS.....(24).

3.2. CALCUL DES RENDEMENTS.....(24).

3.3. IDENTIFICATION STRUCTURALE DES LIGANDS.....(24).

3.3.1. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET UV-VISIBLE.... (25).

3.3.1.1 Préparation des Echantillons.(25).

3.3.1.2 CARACTÉRISATION PAR INFRAROUGE(25).

3.3.1.3 CARACTÉRISATION PAR UV-vis.....(25).

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Connues par la simplicité de leurs préparations et la multiplicité de leurs applications, les bases de Schiff poly dentées sont aux croisés des chemins. Grace au progrès spectaculaire des techniques d'analyse structurale, l'élaboration de nouveaux matériaux dotés de propriétés spécifiques est devenu de plus en plus accessible ; ce qui en témoigne le nombre important de publications en la matière

En Biologie par exemple, les bases de Schiff sont couramment utilisés comme des agents antifongiques, anti bactériens, antiviraux, anti malaria...etc. Elles sont également impliquées comme inhibiteurs dans la protection des installations industrielles contre la corrosion. Et enfin comme catalyseurs

C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent travail. Il s'agit de la préparation d'une série de ligands bases de Schiff bi et tri dentées dérivées de Salicylaldehyde et d'amines primaires.

Pour ce faire, nous avons reparti le manuscrit en deux parties. La première est une description générale des bases de Schiff polydentées. Et la deuxième partie est consacrée à la discussion des résultats expérimentaux.

1. INTRODUCTION.

Les bases de Schiff poly dentées continuent à jouer un rôle important en chimie de coordination et ce même après presque un siècle de leurs découverte. Elles sont largement employées grâce à la diversité des méthodes de leurs préparations , leurs stabilité , leurs pouvoirs stabilisant de la plus part des ions métalliques ainsi que leurs solubilité dans la majorité des solvants. La similitude structurale de cette classe de composés avec les systèmes biologiques ont en fait l'objet de plusieurs travaux de recherche en Biomimétisme. Il s'agit tout particulièrement de la modélisation structurale des enzymes et leurs exploitation dans la préparation de certain intermédiaires réactionnels d'importance industrielles ; à savoir l'époxidation des oléfines. Nous présenterons dans ce chapitre un aperçu non exhaustif sur les bases de Schiff et leurs applications.

1.2 QU'EST CE QU'UNE BASE DE SCHIFF ?

On appelle par définition une base de Schiff le produit de synthèse résultant de la réaction de condensation d'une dérivée salicylaldehyde avec une diamine ou une cétone. Les premières synthèses de ces ligands furent initiées par Hugo Schiff en 1864 [1] . La chemin réactionnel d'obtention de ces ligands est schématisé ci-après.

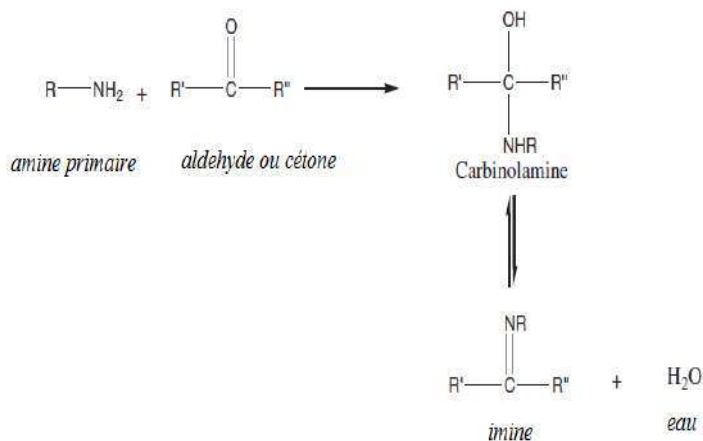


SCHÉMA 1.1 : Préparation d'une base de Schiff [2]

Dans cette réaction le groupement carbonyle (C=O) est remplacé par celui de l'azométhine (C=N-R). Les propriétés physico-chimiques des bases de Schiff dépendent souvent de la nature du substituent (R) dont quelques unes sont citées dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 1.1 : Influence de la nature des substituents sur la stabilité des bases de Schiff

Nature du substituent (R)	Propriété de la base de Schiff formée
Alkyle	Relativement instable
Aryle	Plus stable et facile à préparer

La synthèse des bases de Schiff à partir des aldéhydes ou des cétones est une réaction réversible et est généralement catalytique à caractère acide ou basique.

1. 3. MÉCANISME RÉACTIONNEL

La synthèse de ces ligands est initiée par une attaque d'addition nucléophile d'amine primaire tel qu'il est représenté sur le schéma donné ci-après . Ceci conduira à la formation d'une espèce intermédiaire instable dite "carbinolamine". Il est à noter qu'à ce stade la formation de cette espèce représente l'étape limitante. Comme le carbinolamine est un alcool, sa déshydratation est favorisée en milieu modérément acide. Le milieu réactionnel toute fois ne doit pas être trop acide pour ne pas favoriser la protonation excessive d'amine ce qui pourrait conduire à la désactivation de la formation de la base de Schiff.

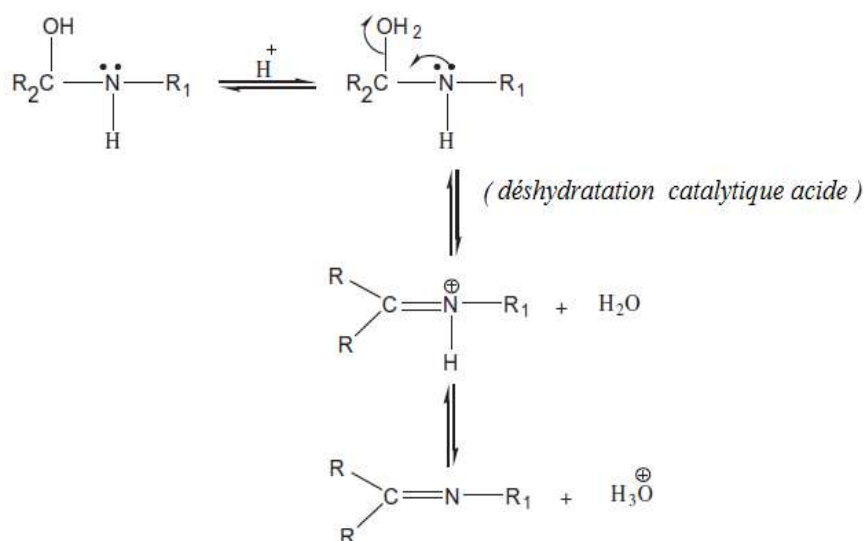


SCHÉMA 1.2 : Mécanisme réactionnel de la synthèse d'une Base de Schiff [2].

1.4. CLASSIFICATION DES BASES DE SCHIFF

Les bases de Schiff sont classées essentiellement selon deux principaux critères à savoir la denticité et la nature des atomes donneurs. En chimie de coordination de ces ligands, l'oxygène, l'azote, le soufre et le phosphore sont les atomes donneurs les plus couramment étudiés. Les bases de Schiff peuvent être mono, bi, tri, tétra ou poly dentées. Quelques structures à titre d'exemple sont discutées ci-dessous [3].

1.4.1. BASES DE SCHIFF MONO DENTÉE

Ce sont toutes les bases de Schiff possédant un seul site de chélation comme le montre l'exemple de la structure représentée en trois dimensions suivante :

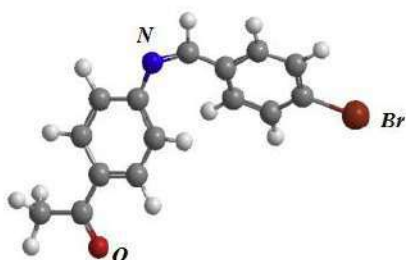


SCHÉMA 1.3 : Ligand Base de monodentée [4]

Ce ligand a été préparé à partir du 4-aminoacétophénone et du 4-bromobenzaldehyde dans le méthanol absolu dans un rapport équimolaire selon la réaction suivante :

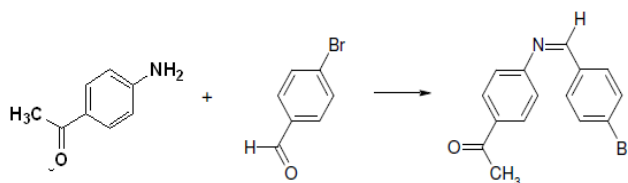


SCHÉMA 1.4 : préparation du ligand base de Schiff monodentée

1.4.2. BASES DE SCHIFF BIDENTÉES

Ce sont toutes les bases de Schiff possédant deux sites de coordination comme le montre l'exemple de la structure représentée en trois dimensions suivante :

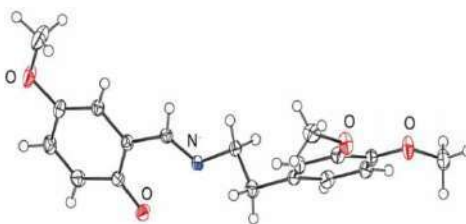


SCHÉMA 1.5 : Ligands base de Schiff bidentée de type NO [5]

Ce ligand a été préparé à partir du 3,4-dimethoxyphenylethylamine et du 4-bromobenzaldehyde -N-tosylaminobenzaldehyde dans l'éthanol absolu dans un rapport équimolaire selon la réaction suivante :

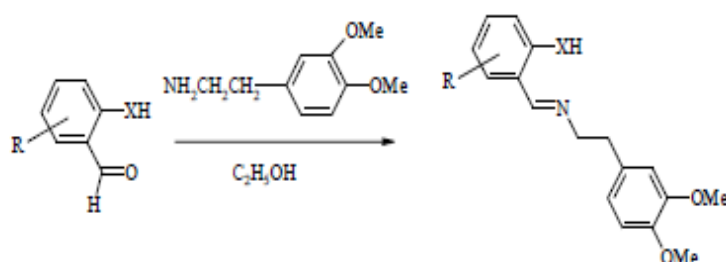


SCHÉMA 1.6 : préparation du ligand base de Schiff bidentée

1.4.3. BASES DE SCHIFF TRIDENTÉES

Ce sont toutes les bases de Schiff possédant trois sites de coordination comme le montre la structure représentée en trois dimensions suivante :

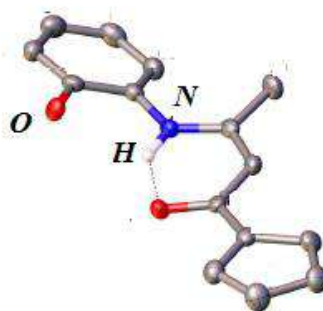


SCHÉMA 1.7 : Ligands base de Schiff tridentée de type NOO [6]

Ce ligand a été préparé à partir du 2-aminophenol et du 1-anysil-1,3-butanedione dans le toluene dans un rapport équimolaire selon la réaction suivante :

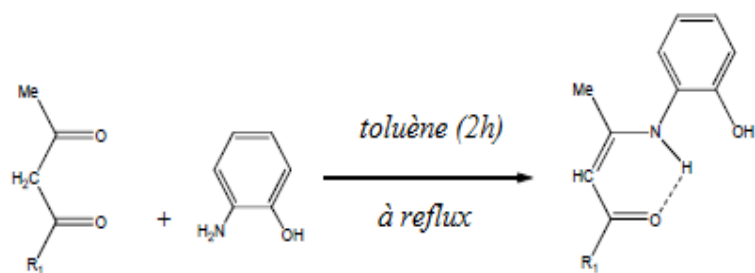


SCHÉMA 1.8 : Préparation du ligand base de Schiff bidentées

1.4.4. BASES DE SCHIFF TÉTRADENTÉES

Ce sont toutes les bases de Schiff possédant quatre sites de coordination comme le montre l'exemple de la structure représentée en trois dimensions suivante :



SCHÉMA 1.9 : Ligands base de Schiff tridentée de type NN00[7]

Ce ligand a été préparé dans le méthanol à partir du 2,2-diméthyl-1,3-propanediamine et du salicylaldehyde dans un rapport molaire de 1 : 2

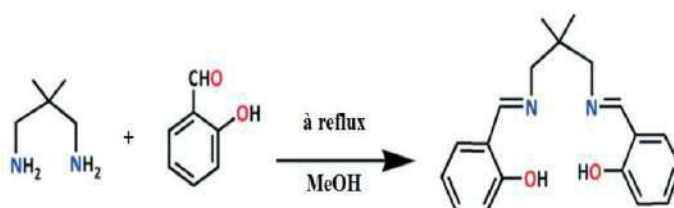


SCHÉMA 1.10 : Préparation du ligand base de Schiff tétradentée de type NN00

Selon la nature des atomes donneurs plusieurs type bases de Schiff polydentées ont été rapportées dans la littérature dont les plus couramment étudiées sont regroupées dans le tableau suivant :

TABLEAU 1.2: Exemples de bases de Schiff polydentées

Base de Schiff Polydentées	Atomes donneurs	Référence
Bidentées	NN , NO , NP et NS	[8]
Tridentées	NNO , NNN , NPO, NSO et NNS	[9]
Tétradentées	NNOO , NNNNO , NNOS , NNSS	[10]
Pentadentées	NNSSS, NNNNOO	[11]

1.5. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES BASES DE SCHIFF

1.5. 1. TAUTOMÉRISME

Les bases de Schiff peuvent présenter des tautoméries à l'état solide ou en solution . Ceci dépend de la liaison hydrogène intramoléculaire. En solution , par exemple , les salicylaldimines donnent souvent lieu à des équilibres tautomériques dont la forme énol-imine est la prédominante ; comme est montré sur schéma suivant :

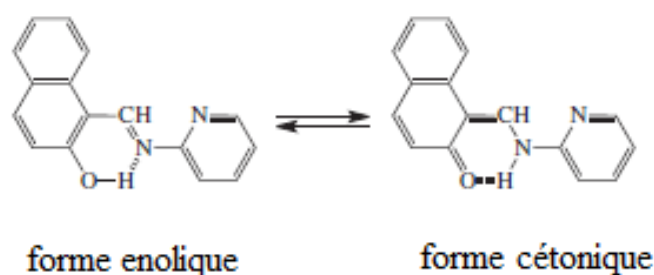


SCHÉMA 1.11 : équilibre tautomérique enol-imine et céto-amine en solution[12]

1.5.2. ÉQUILIBRES EN SOLUTION

L'étude de ces équilibres est en générale peu fréquente à cause de l'insolubilité de ces ligands dans l'eau , qui est le solvant couramment utilisé pour la détermination des constantes de stabilité. Quelques études potentiométriques en l'occurrence sur les ligands tétradentés de type NNOO ont été réalisées dans des milieux hydro organiques à savoir les mélanges Dioxane-eau et DMSO-eau. Ces études ont montré que ces ligands sont des acides diprotiques faibles ($pK_a = 9-11$) et que leur stabilité dépend du pH[13].

1.6. PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES

Les techniques d'analyse spectrales couramment utilisées pour la caractérisation des bases de Schiff sont les spectroscopies infra rouge , UV-visible et la R.M.N du proton. En générale , les fréquences de vibration en infrarouge du groupe azomithine ($C=N$) se situent dans l'intervalle 1603-

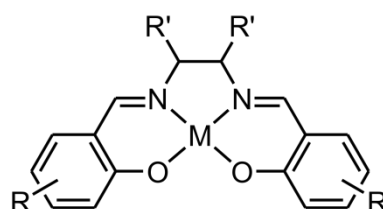
1680 cm^{-1} . Des déplacements plus ou moins importantes (10-15 cm^{-1}) peuvent avoir lieu selon la nature des substituents sur les deux atomes de carbone et d'azote ou suite à une réaction de complexation avec des ions métalliques. Les deux bandes d'absorption du C=O (1238-1288 cm^{-1}) et O-H (3400 cm^{-1}) sont caractéristiques des Bases de Schiff dérivées de salicylaldehyde. Les équilibres tautomériques de type céto-enol et thione-thiole sont souvent élucidables par R.M.N du proton.

Les spectres UV-visible des composés contenant des groupes chromophores unconjugués se caractérisent par des bandes d'absorption dues à des transitions de type $n \rightarrow \pi^*$ localisées dans la zone 235–272 nm. Cependant, la conjugaison avec un alcène ou un aryle conduira à des changements remarquables des spectres résultant des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ [13].

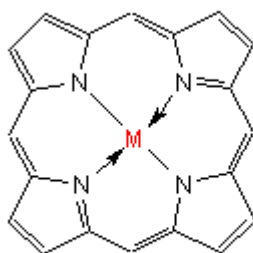
1.7. APPLICATIONS DES BASES DE SCHIFF

Au cours des deux dernières décennies une grande importance a été accordée aux bases de Schiff poly dentées et leurs complexes métalliques.

Cette particularité revient principalement à leur similitude structurale avec les systèmes de catalyse biologiques (enzymes). Les complexes métalliques à bases de Schiff polydentées et des porphyrines dont les structures mères sont représentées ci-dessous, sont les deux modèles qui ont été largement exploités en chimie de coordination.



(a)



(b)

SCHÉMA 1.12 : Structure générale des métallosalen (a) et métalloporphyrines (b).

Ces deux structures faisaient l'objet de plusieurs travaux de recherche portant essentiellement sur l'étude de quelques réactions d'importance théorique et industrielles à savoir l'époxydation des oléfines et l'hydroxylation des hydrocarbures aliphatiques. Les ligands bases de Schiff polydentées sont également utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Une autre application intéressante de ces composés réside en leurs utilisations comme agents antifongique, anti inflammatoire, anti malaria, antibactérien. Ces diverses activités biologiques ont été assignées au groupement azométhine (CH=N-).

En conclusion , cette étude nous a permis d'élucider un aspect entre autres de cette classe de composés organique. Il s'agit de leurs susceptibilité de faire l'objet de plusieurs modifications systématiques de leurs propriétés structurales et électroniques.

CHAPITRE 2
PARTIE EXPERIMENTALE

2. INTRODUCTION.

Cette partie est consacrée à la synthèse et la caractérisation d'une série de bases de Schiff à partir de dérivés du 2-hydroxyl benzaldéhyde, de l'aniline et du phénylènediamine. Nous présenterons dans un premier temps un rappel théorique sur les techniques d'analyse impliquées dans cette étude. Et nous exposerons par la suite les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

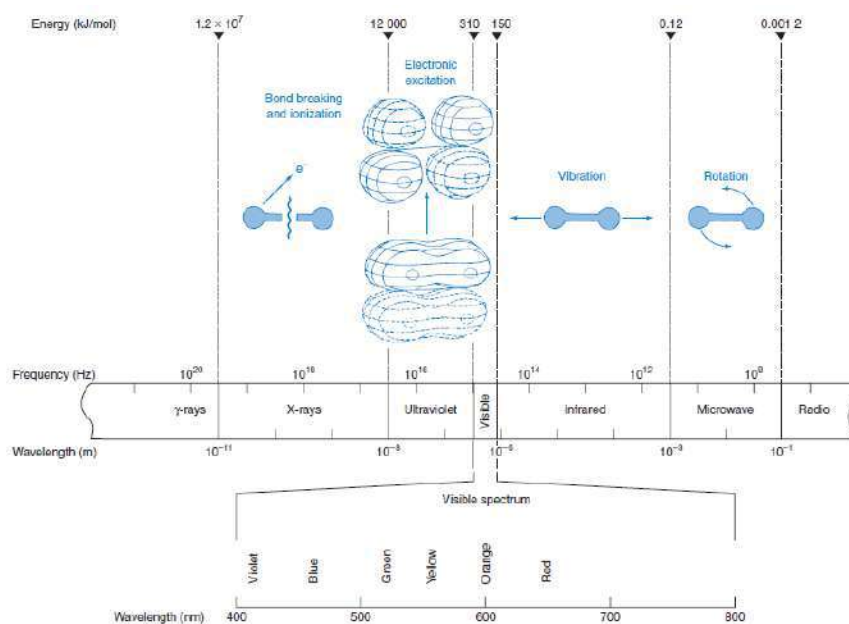
2.1. RAPPEL THEORIQUE SUR LES TECHNIQUES D'ANALYSE MISES EN JEU

Nous avons utilisé trois méthodes d'analyse physico-chimiques à savoir la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV-visible et le point de fusion.

2.1.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Principe :

La spectroscopie infrarouge consiste à mesurer une propriété physique de la matière et la relier à sa composition chimique. L'instrument de mesure est nommé un spectrophotomètre. La propriété mesurée reflète la susceptibilité de la matière à absorber, transmettre ou réfléchir une radiation (ir) telle qu'elle se présente sur le spectre électromagnétique montré ci-dessous.



SCHEMA 2.1 : spectre électromagnétique

Au cours des dernières décennies, cette technique a été largement utilisée en analyse qualitative et quantitative. Un spectrogramme (ir) est une présentation bidimensionnelle caractéristiques de l'absorption d'une molécule

qui se manifeste sous forme d'un pic ou d'une bande. Cette présentation est exprimée en trois variables à savoir la position, l'intensité et la forme.

- LA POSITION :

Ça représente le point sur l'axe des abscisses (X) où apparaît la bande. Quatre paramètres sont utilisés pour décrire une position : l'énergie (en ergs) , la fréquence (en sec-1) , la longueur d'onde(en microns) et le nombre d'onde (en cm-1). Ces différentes unités sont liées entre elles par les relations suivantes :

$$\lambda \nu = \frac{c}{\mu}$$

Avec :

ν : fréquence (nombre de vibrations par unité de temps)

λ : longueur d'onde

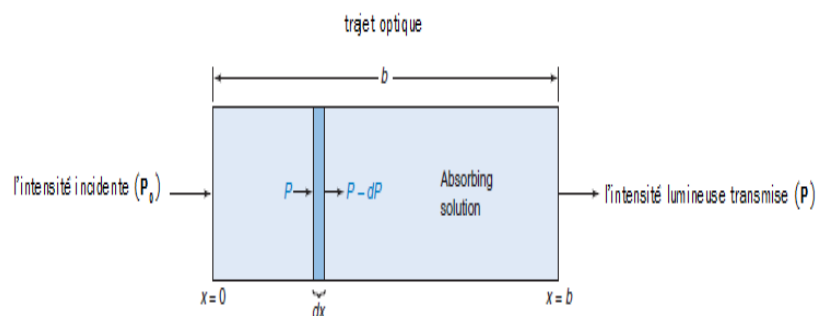
$\bar{\nu}$: nombre d'ondes par unité de $\frac{1}{\lambda}$ ueur soit =

c : étant la vitesse de la lumière

- L'INTENSITE :

C'est une mesure de la quantité d'énergie absorbée par la matière.L'intensité d'une absorption peut être décrite de différentes façons. Elle peut être faible, moyenne ou forte. Ce paramètre peut être exprimé également en nombre qui dépend de la composition de la matière et des conditions opératoires. Dans ce cas l'intensité s'exprime ou bien par la transmittance (T) ou l'absorbance (A).

La transmittance est une mesure de l'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique basée sur la comparaison entre l'intensité lumineuse transmise (P) et l'intensité incidente (P0) selon que l'échantillon est placé ou non sur le trajet optique entre la source et le détecteur.



SCHEMA 2.2 : Trajet optique elucidant l'aspect pratique de mesure de la transmittance(T)

T est exprimé par un nombre fractionnaire ou sous forme de pourcentage :

$$T = P/P_0$$

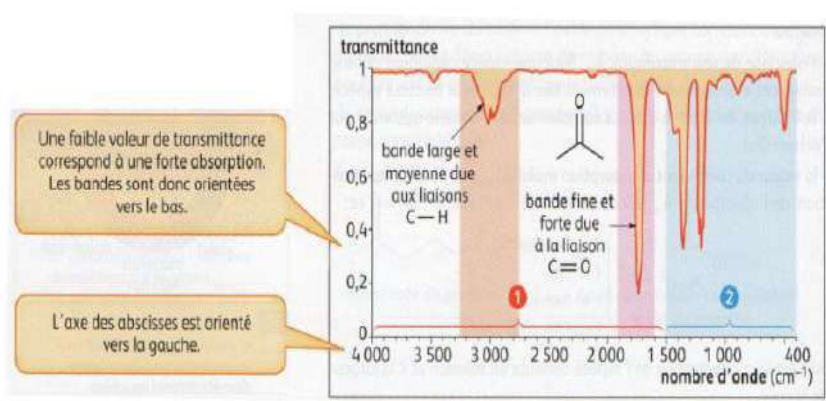
$$\%T = 100 P/P_0$$

Pour une analyse quantitative, il est souvent préférable l'expression de l'intensité en terme d'absorbance que transmittance et ce en utilisant la relation suivante :

$$A = \log 1/T = \log P_0/P$$

2.1.2 INTERPRETATION DES SPECTROGRAMME

L'analyse d'un spectrogramme (ir) consiste à élucider la présence ou l'absence de certains groupes fonctionnels ou types de liaisons. Deux domaines à repérer sur un spectre infrarouge tel qu'il est montré sur la figure donnée ci-dessous.



SCHEMA 2.3: Analyse d'un spectrogramme (ir) : empreinte digitale (2). Zone exploitable(1)

- **La région s'étalant entre 4000 et 1500 cm⁻¹ :**

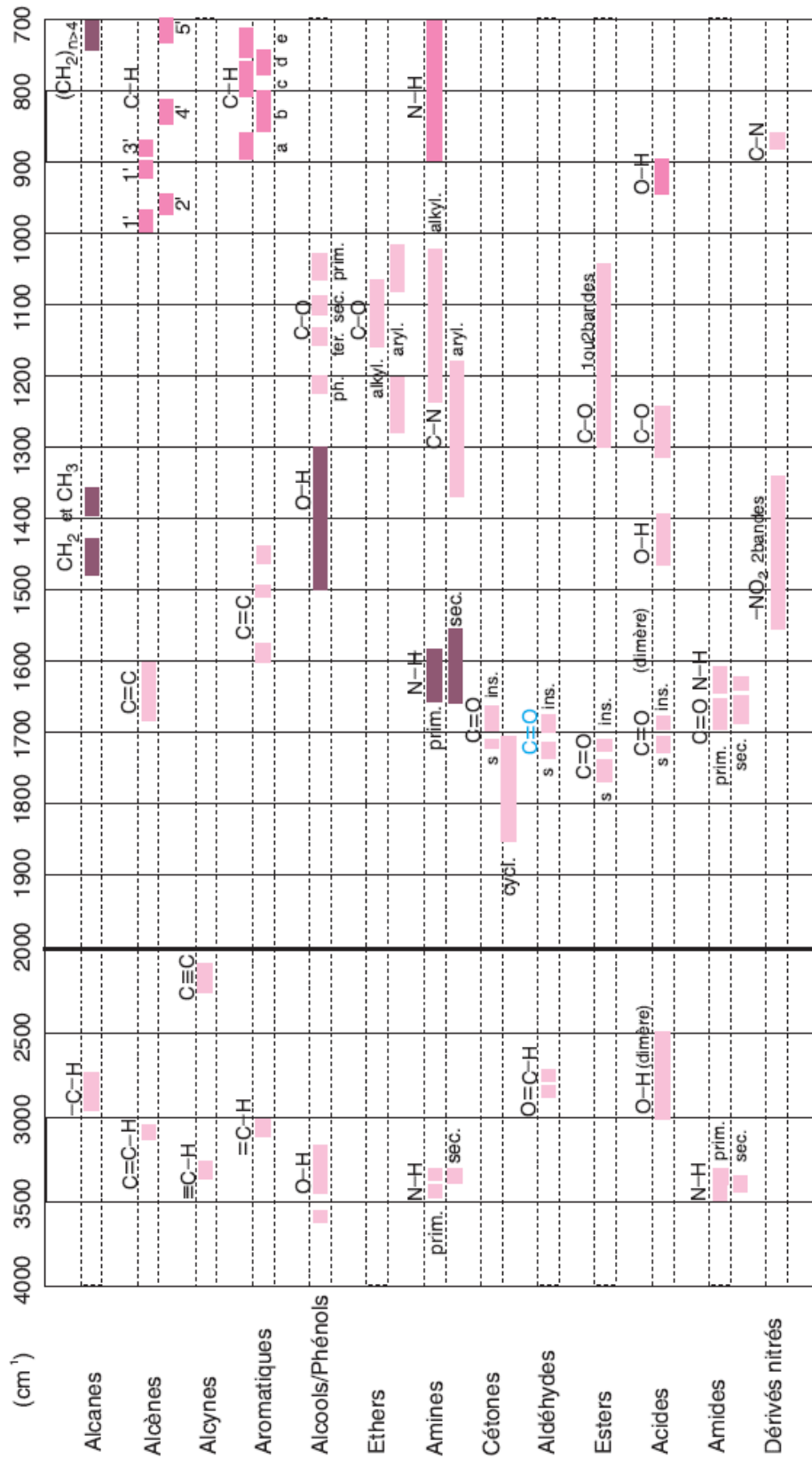
Elle s'agit de la région dite « **zone d'empreinte digitale**. Très complexe et délicatement interprétable. On y trouve de nombreuses vibrations d'élongation et de déformation, notamment du squelette carboné. Grossièrement, on s'intéresse pas l'origine des bandes qui y apparaissent, mais plutôt les « **empreinte digitale** » caractéristiques de telle ou telle molécule.

- **La région s'étalant entre 1500 et 600 cm⁻¹ :**

C'est la région des bandes caractéristiques de certaines liaisons. On y cherchera en particulier les vibrations d'élongation des liaisons multiples (ex : C=O, C=C ... etc) et des liaisons simples avec un atome

léger (C-H, O-H, N-H...). Les corrélations entre groupes fonctionnels et bandes d'absorption peuvent être obtenues en se basant sur le tableau donné ci-dessous.

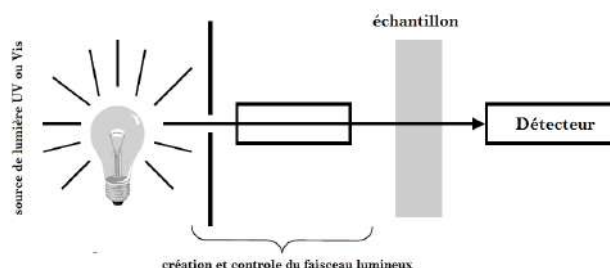
TABLEAU 2.1: identification des bandes caractéristiques en ir



2.2. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

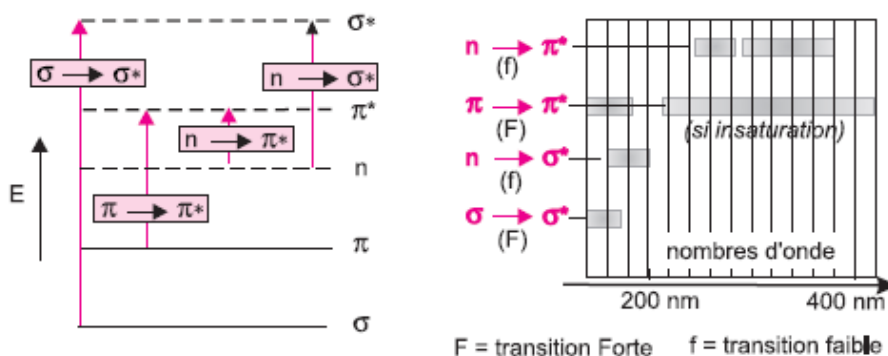
- Principe :

Un spectrogramme d'absorption est une représentation bidimensionnelle de l'absorbance A (ou ϵ) en fonction de la longueur d'onde (λ). Le parcours du faisceau lumineux est schématisé ci-après.



SCHEMA 2.4 : Principe d'absorption en UV ou Vis

La partie de molécule absorbant la lumière s'appelle "chromophore". L'absorption est due à des transitions électroniques des liaisons σ ou π et les doublets non liants des atomes tels H, C, N et O. Les différents types de transition que l'on rencontre souvent dans la littérature sont présentés à titre comparatifs sur la figure donnée ci-après.



SCHEMA 2.5 : transitions électroniques possibles en UV-visible.

Il est à noter que l'intensité d'une transition électronique dépend de la nature de la liaison mise en jeu. La facilité des transitions est relativement proportionnelle à la présence des insaturations. Donc le saut d'un électron d'une orbitale moléculaire liante (σ) dans une orbitale antiliante (π^*) demande beaucoup d'énergie. De point de vue quantitative l'absorbance est relativement proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante. C'est ce qui se consolide dans la loi dite de "**Beer-lambert**" définie comme suit :

$$A = \epsilon bc$$

Ou : A : l'absorbance ; ϵ : coefficient d'extinction molaire ($M^{-1}cm^{-1}$) ; b : est une constante (cm) et C : concentration (M) .

Cette loi, qui ne dépend que la fraction de la lumière absorbée, est vérifiée dans les conditions suivantes :

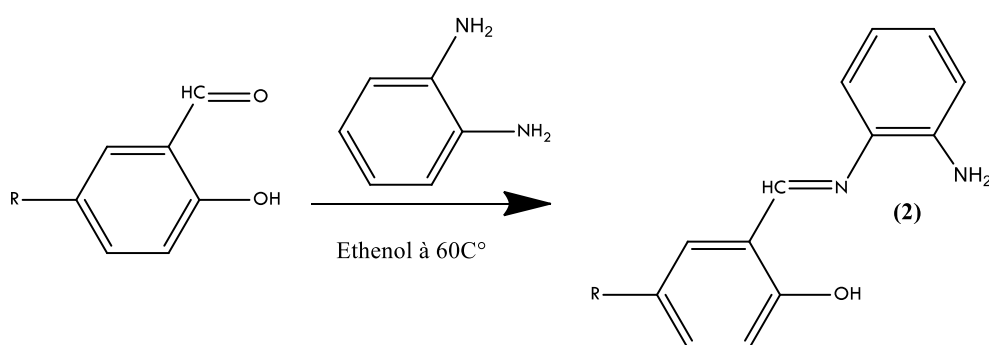
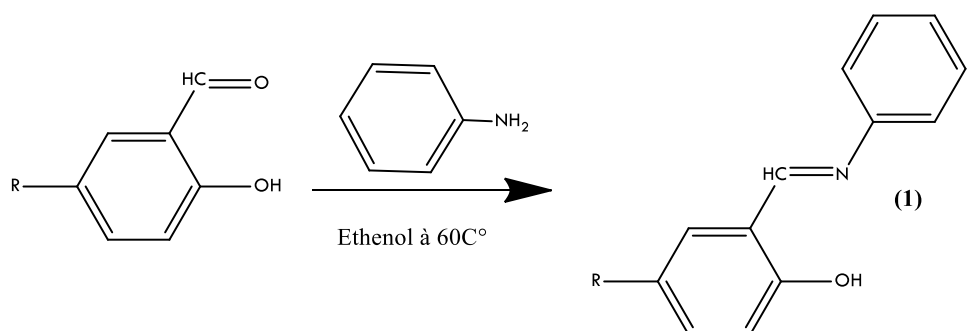
- La lumière utilisée doit être monochromatique;
- Les concentrations doivent être faibles;
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène;
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques;
- Le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.

3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES LIGANDS

3.1. SYNTHÈSE DES LIGANDS

Tous les ligands présentés dans cette partie ont été synthétisés selon la méthode de J.P Costes [].

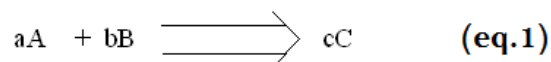
A une solution de salicylaldehyde (1 mmol) dans le méthanol (20mL) , 1mmol d'aniline ou de l'orthophénylènediamines solubilisé préalablement dans 10 mL de méthanol sont rajoutés.



Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 60°C pendant une heure. Le précipité est séparé par filtration ensuite recristallisé dans un solvant approprié. Les rendements en ligands avoisinent 60%.

3.2. CALCUL DES RENDEMENTS.

Soit la réaction suivante :



Pour (x) mole de A , le nombre de mole (Y) que l'on doit obtenir théoriquement en (C) vaudra :

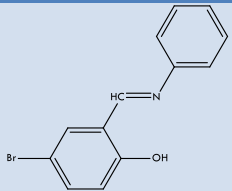
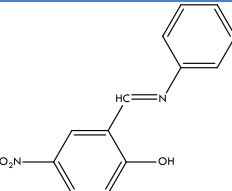
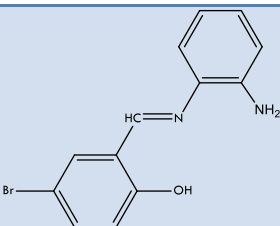
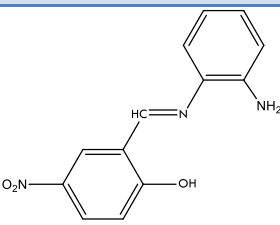
$$y = x.C/a$$

Si (W) est le nombre de moles de (C) que l'on a réellement obtenue , alors le rendement (R) de la réaction serait :

$$R(\%) = W/Y = (a.W/x.C).100 \quad (\text{eq.2})$$

Les rendements en ligands et leurs points de fusion sont regroupés dans le tableau suivant :

TABLEAU 2.2 : caractéristiques physiques des ligands

Ligands	R (%)	Couleur	Point de fusion(C°)
L₁H(R=Br) 	55.91	orange	82
L₂H(R=NO₂) 	38.14	orange	125
L₃H(R=Br) 	53.69	orange	114
L₄H(R=NO₂) 	47.60	orangeâtre	117

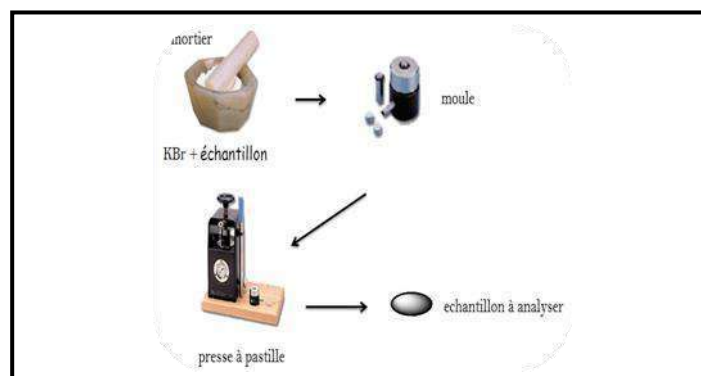
3.3. IDENTIFICATION STRUCTURALE DES LIGANDS

3.3.1. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET UV-VISIBLE.

3.3.1.1 Préparation des Echantillons.

Selon la nature de l'échantillon, les techniques diffèrent. La préparation des échantillons à analyser consiste à broyer dans à l'aide d'un

mortier en présence de bromure de potassium KBr le ligand puis le comprimé sous pression réduite pour former une fine pastille. Ces différentes étapes sont représentées sur le Schéma montré ci-après



SCHEMA 2.6: étapes à suivre pour la préparation d'un échantillon pour analyse par (ir)

3.3.1.2 CARATERISATION PAR INFRAROUGE

Ci-dessous sont présentés à titre représentatif les résultats d'analyse par (ir) du ligand L_1H . Les spectrogrammes des ligands 2,3 et 4 sont regroupés en annexe. Ce qui nous importe dans cette partie est de s'assurer dans un premier temps qu'il y a eu formation de la base de Schiff désirée. Ceci étant dit que l'on doit chercher sur le spectrogramme de la molécule en question les bandes d'absorption caractéristiques des deux groupements fonctionnels essentiels à savoir l'azomethine (C=N) et l'hydroxyle(OH). Les résultats récoltés de l'analyse du spectre (ir) du ligand L_1H illustré sur la figure sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU 2.3 : Bandes d'absorption caractéristiques du ligand L_1H

Bandes de vibration caractéristiques	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
OH	3421.5
C=N	1612.4
C-O	1218.9-1272.9
C=C (aromatique)	1562.2
C-N	1180.4

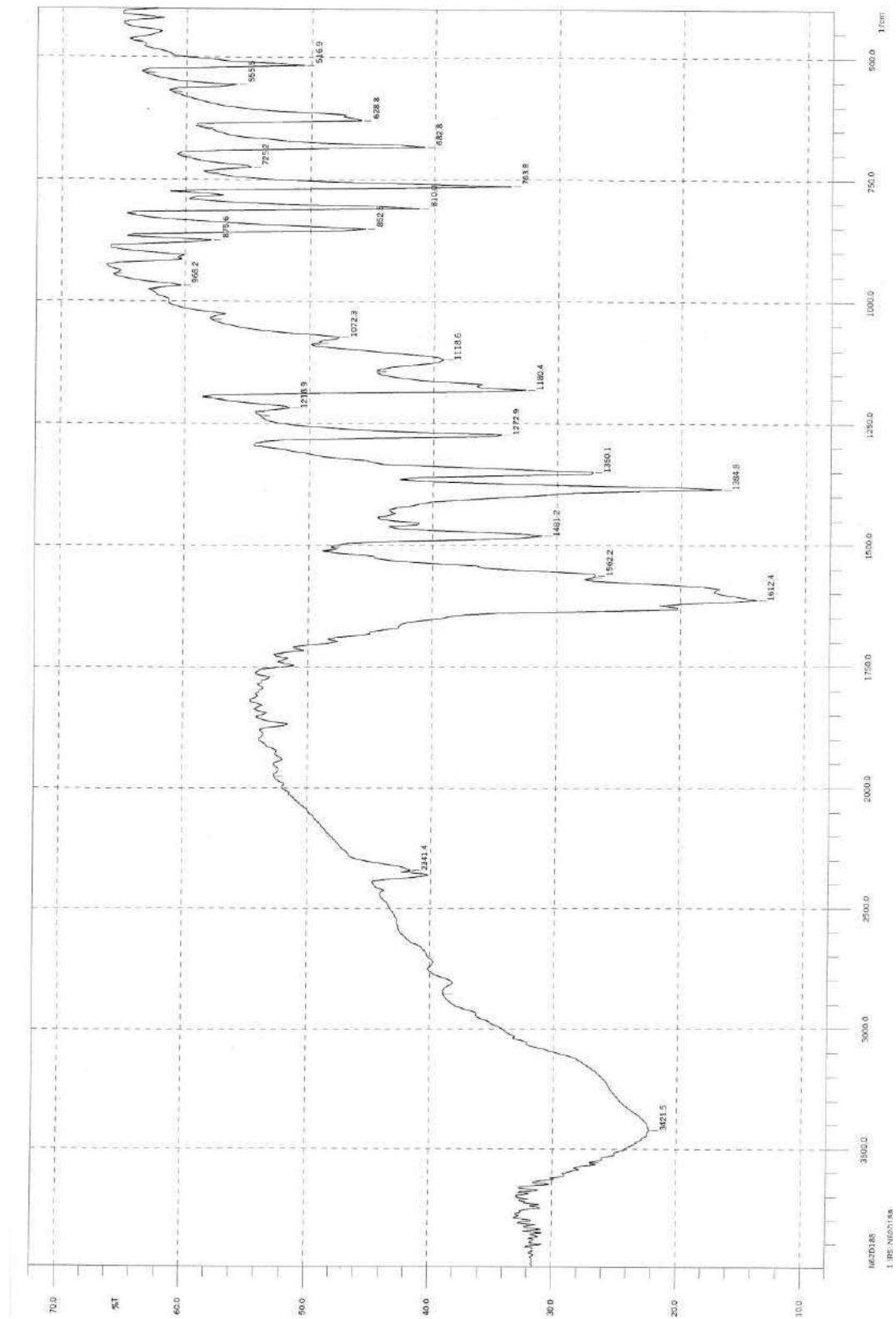


FIGURE 2.1 : spectre (ir) du ligand L₁H
 Les spectrogrammes des différents ligands L₁H , L₂H , L₃H et L₄H
 sont respectivement montrés sur les figures illustrés ci-dessous

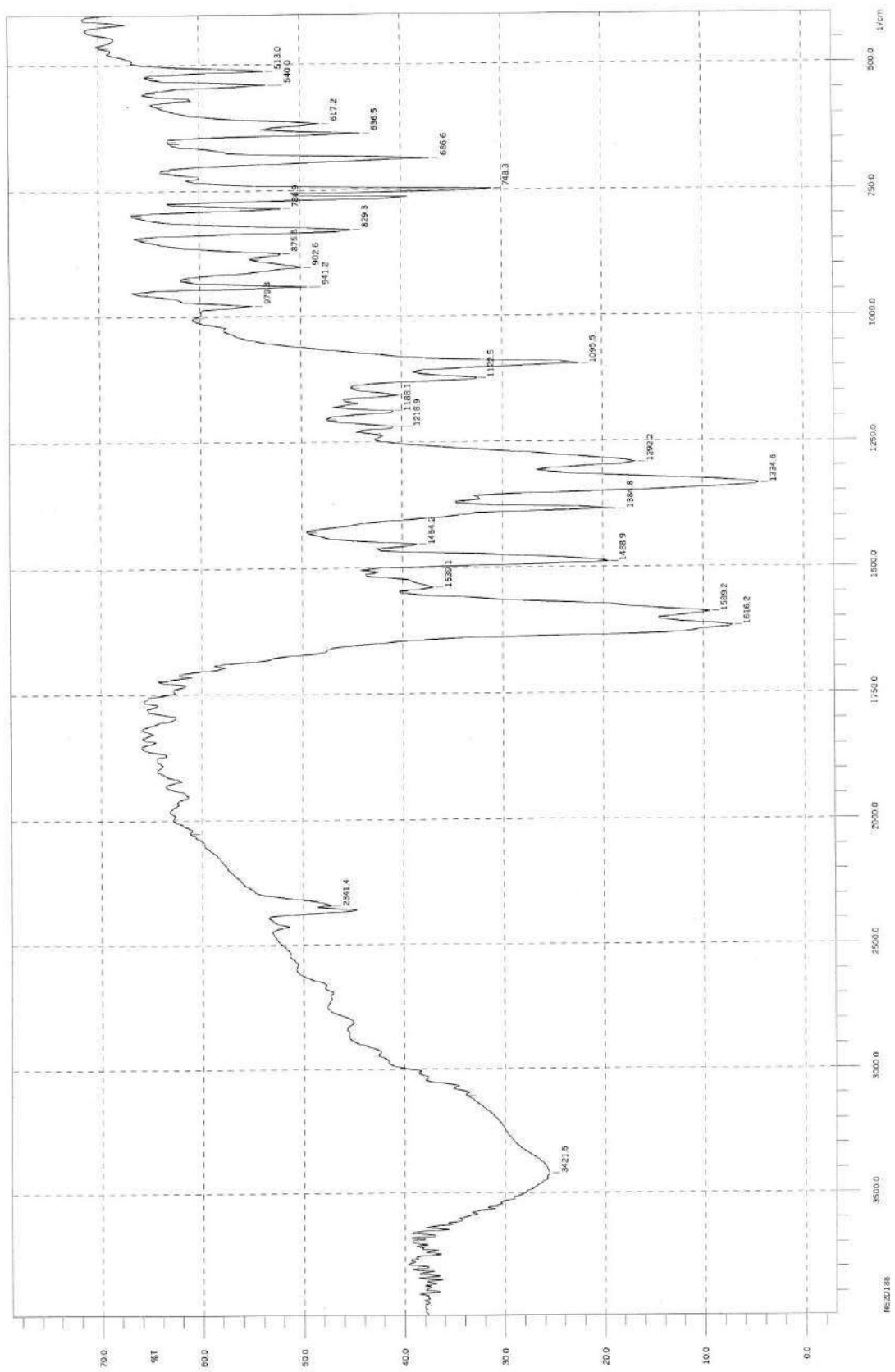


FIGURE 2 .2 LIGAND L₂H

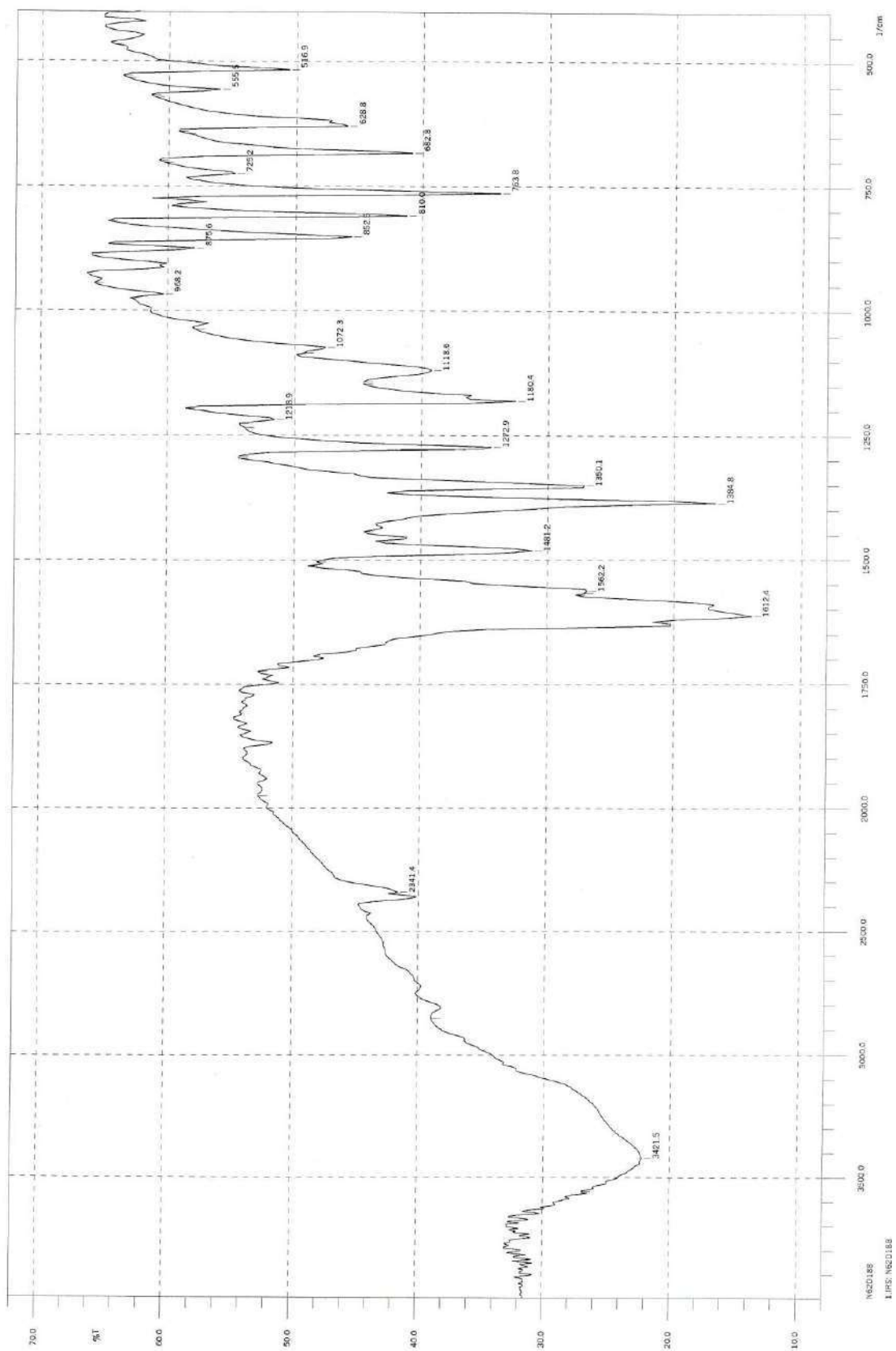


FIGURE 2.3 LIGAND L₃H

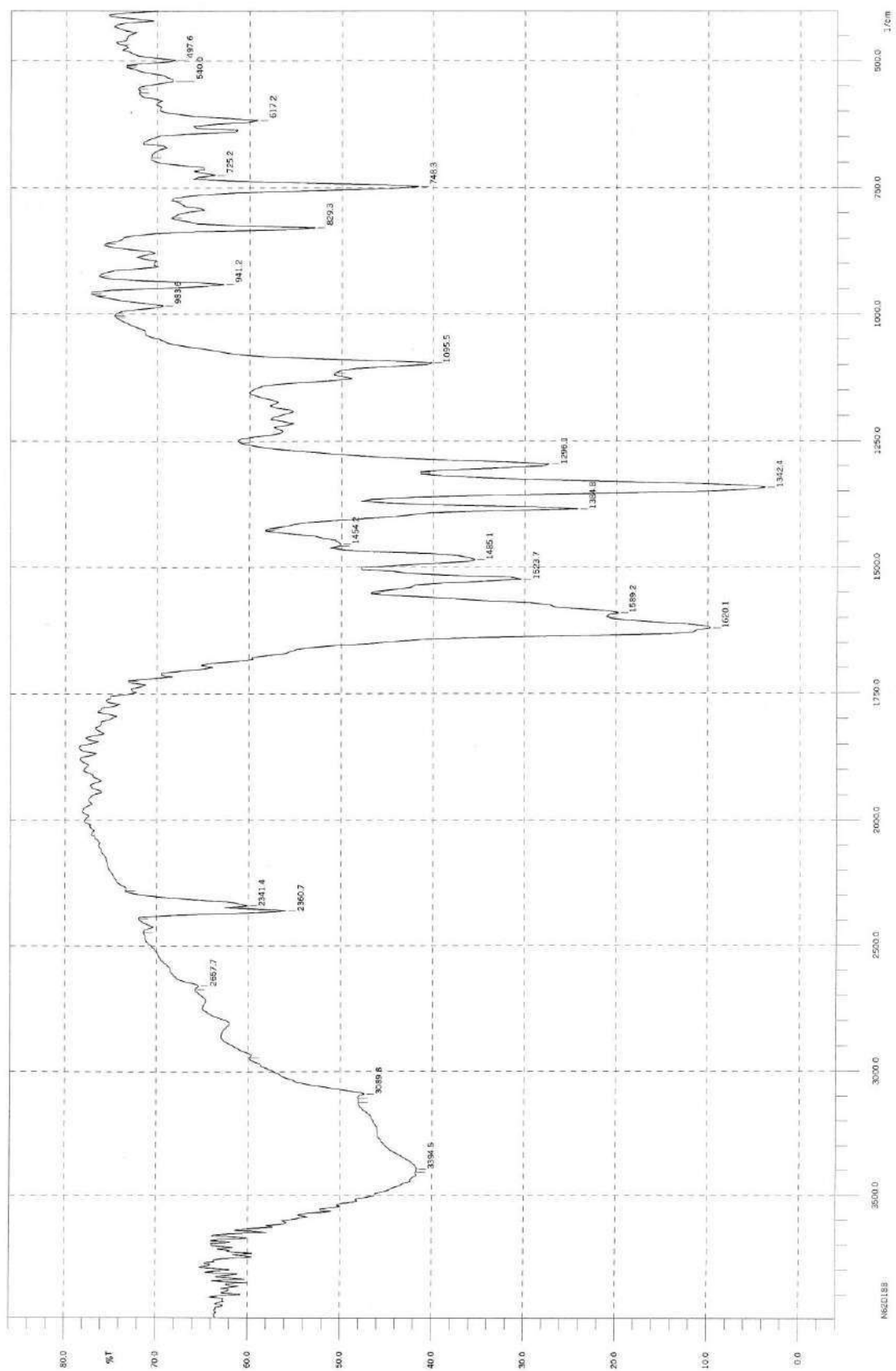
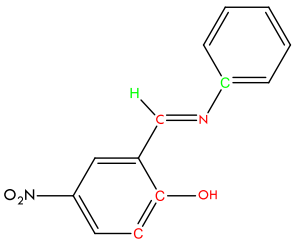
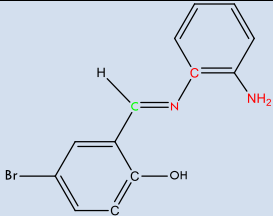
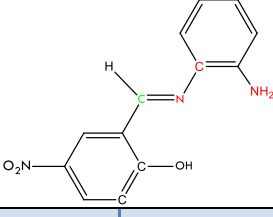


FIGURE 2.4 . LIGAND L4H

Les bandes caractéristiques des ligands L₂H, L₃H et L₄H sont respectivement regroupées dans le tableau donné ci-dessous

TABLEAU 2.4 : bandes caractéristiques des ligands L₂H, L₃H et L₄H

	
Bandes de vibration caractéristiques	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
OH	3421.5
C=N	1612.4
C-O	1218.9-1272.9
C=C (aromatique)	1562.2
C-N	1180.4
	
OH	3421.5
C=N	1616.2
C-O	1218.9-1292.2
C=C (aromatique)	1539.2-1589.2
C-N	1180.1
N-H	3089
	
OH	3394.5
C=N	1620.1
C-O	1296.1
C=C (aromatique)	1523.7-1589.2
C-N	1180.1
N-H	3089

L'analyse des données expérimentales relatives à l'identification des principaux groupements fonctionnels caractérisant les bases de Schiff montrent

bien l'omniprésence de deux bandes d'absorption caractéristiques du groupement (**HC=N-**). L'une oscillant autour de 1620 cm^{-1} (**1612.4-1620.1** cm^{-1}) attribuable au groupement imine (**C=N-**) et l'autre située dans l'intervalle ($1342\text{-}1384\text{ cm}^{-1}$) imputable à la vibration de déformation de la liaison (**C-H**) du groupement imine.

Une autre bande caractéristique du groupement (**NH2**) libre marquant les deux ligands **L₂H** et **L₄H** est localisée à 3089 cm^{-1} . On remarque d'après le tableau précédent des déplacements des fréquences de vibrations des groupements **C=N**, **C-O**, **C=C** et **C-N** et qui reflètent les effets des substituent donneurs (**NO₂**) et attracteurs (**Br**) d'électrons.

3.3.1.3 CARATERISATION PAR UV-vis

Les spectres UV-vis ont été enregistrés sur Spectrophotomètre de type SPECORD 200 PLUS 222E1705 Dans le méthanol . L'examen à titre d'exemple du spectre UV-vis du ligand **L1H** suscite la présence de deux types de transition ($\pi\text{-}\pi^*$) et ($n\text{-}\pi^*$) imputables aux groupements (**C=C**) et (**C=N**) tel qu'elles sont illustrées sur la figure suivante :

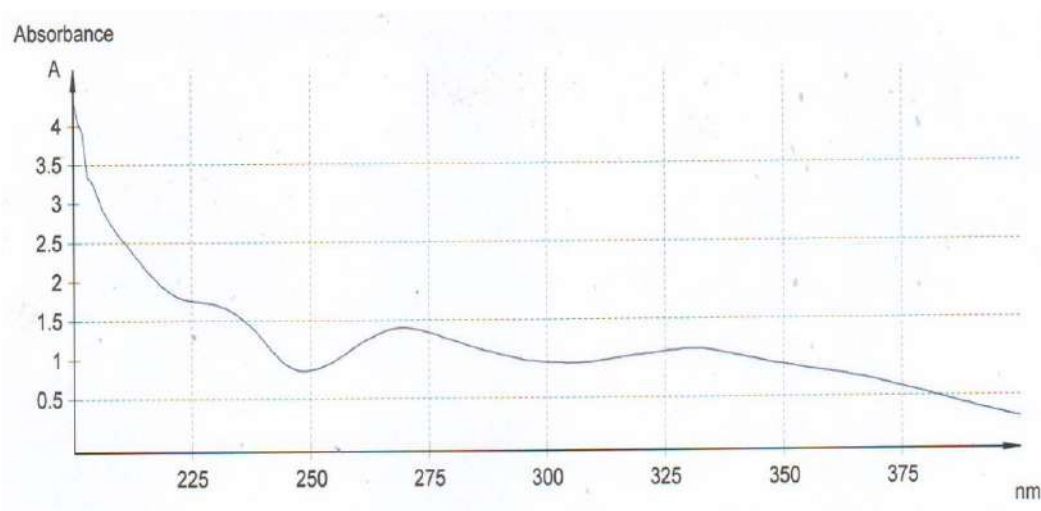


FIGURE 2.5 : spectres UV-vis du ligand **L1H**

Les spectrogrammes UV-vis des différents ligands **L₁H**, **L₂H**, **L₃H** et **L₄H** sont respectivement montrés sur les figures illustrés ci-dessous

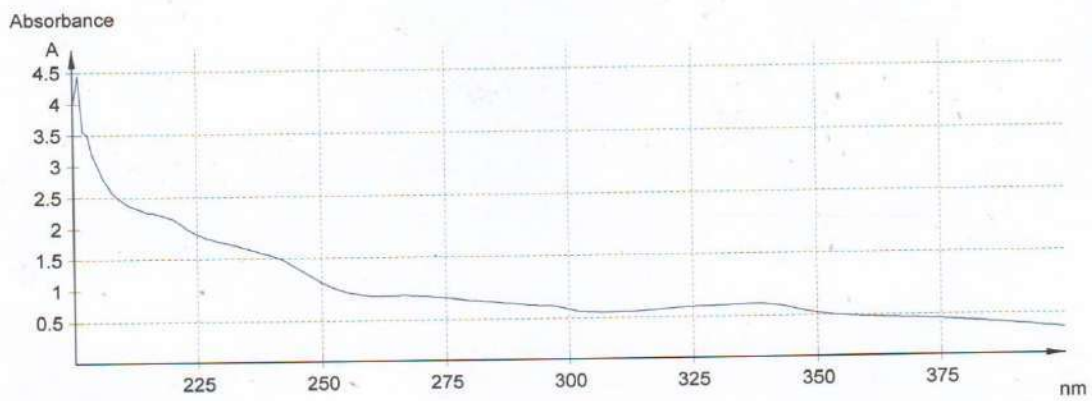


FIGURE 2.6 . LIGAND L_2H

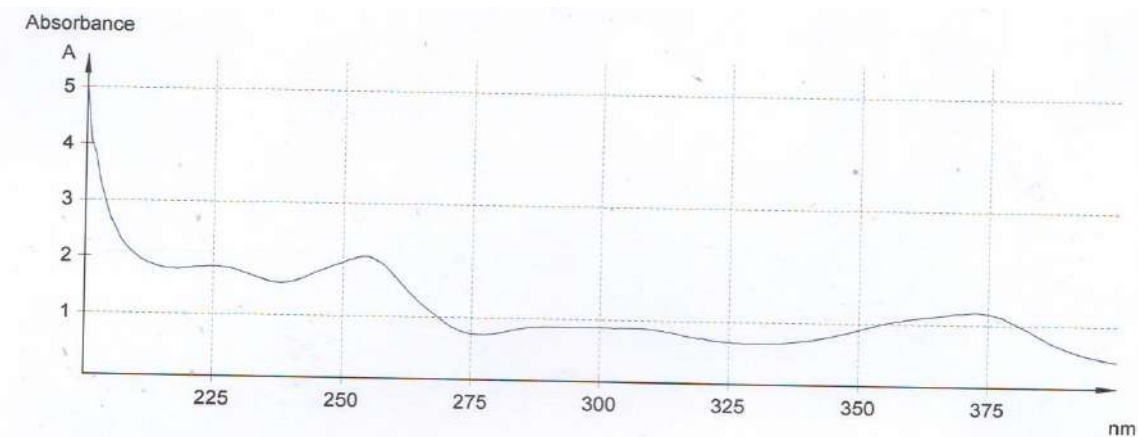


FIGURE 2.7 . LIGAND L_1H

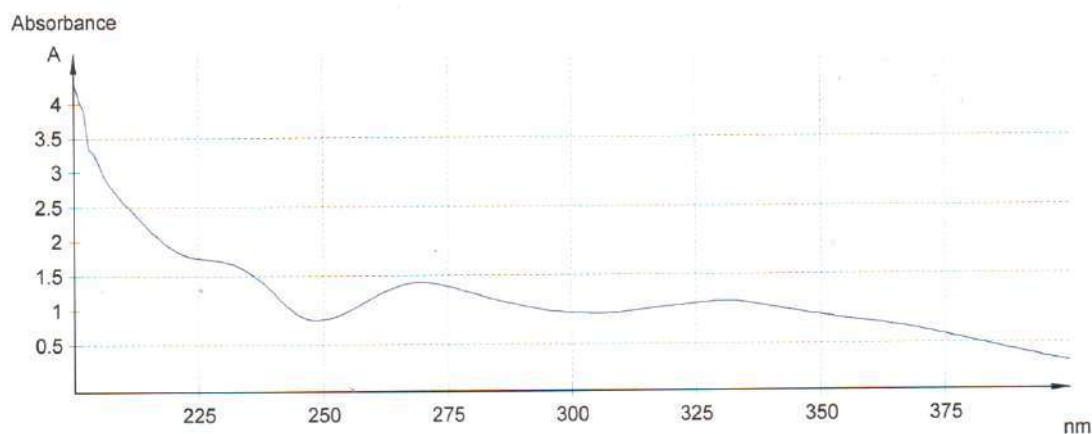


FIGURE 2.8 . LIGAND L_4H

Les caractéristiques d'absorption dans l'UV-vis des différents ligands sont récapitulées dans le tableau suivant :

TABLEAU 2. 5 : bandes d'absorption caractéristiques des différentes transitions

Ligands	Domaine d'absorption (nm)	Type de transition
L₂H	300-350 256-275	$\pi - \pi^*$ $n - \pi^*$
L₃H	300-375 250-300	$\pi - \pi^*$ $n - \pi^*$
L₄H	300-375 250-300	$\pi - \pi^*$ $n - \pi^*$

En conclusion, on pourrait dire en se basant sur des travaux réalisés sur des structures similaires que les résultats d'analyse spectroscopique par infrarouge et UV-vis sont en parfait accord avec la littérature,



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Cleiton M. da Silva , Journal of Advanced Research (2011) 2, 1–8
- [2] wail elzoubi , Journal of Coordination Chemistry, 2013
- [3] Rozwadowski, Z. J. Mol. Struct. (1999) 478, 267–274.
- [4] Ramadan M.Ramadan , Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2014) 132, 417-422
- [5] A.S.Burlov.polyhedron ,(2018) 154, 65-76
- [6] Loye, H. Inorg. Chem. (2000)39, 4927–4935
- [7] Sudbrake, C. Polyhedron (1997)16, 1517–1528
- [8] Yamada, S. Coord. Chem. Rev. (1999)190–192, 537–555
- [9] Diachenko, O. A. Polyhedron . (1991),179–185.
- [10] Sordo, J. Coord. Chem. Rev. (2000), 209, 197–261.
- [11] Deutsch, E. Inorg. Chim. Acta (1988), 150, 65–73.
- [12] J. Chem. Soc., Dalton Trans.(1990), 657–661.
- [13] Rodri'guez, T. Polyhedron (1992), 2739–2745.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce travail nous avons tenté de préparer une série de ligands base de Schiff bi et tridentés à partir des dérivés de salicylaldehyde , d'aniline et de phénylènediamine.

Trois méthodes d'analyse ont été utilisées pour la caractérisation de ces ligands à savoir les spectroscopies infra rouge et UV-visible ainsi que la mesure des points de fusion.

Les résultats d'analyse spectrale ont montré qu'il y a eu un accord entre les structures des différents ligands envisagées et la littérature. Il s'agit en l'occurrence de l'identification du groupement imine (C=N) et de l'amine primaire libre (NH₂) des bases de Schiff dérivés du phénylènediamine.

Ces résultats restent à confirmer par l'implication d'autres techniques d'analyse en particulier la RMN du proton H¹ proton et du carbone C¹³ .

En perspective, nous envisageons l'exploitation de ces composés synthétique en la lutte contre la corrosion et en catalyse homogène et hétérogène.



ANNEXE

1. REACTIFS ET MATERIELS

1.1 REACTIFS :

Tous les réactifs utilisés dans cette étude sont d'origine Alfa-Aesar utilisés sans prétraitement.

1.2 MATERIELS :

- SPECTROPHOTOMETRE A TRANSFORME DE FOURRIER (FTIR- 8300)(1)



(1)

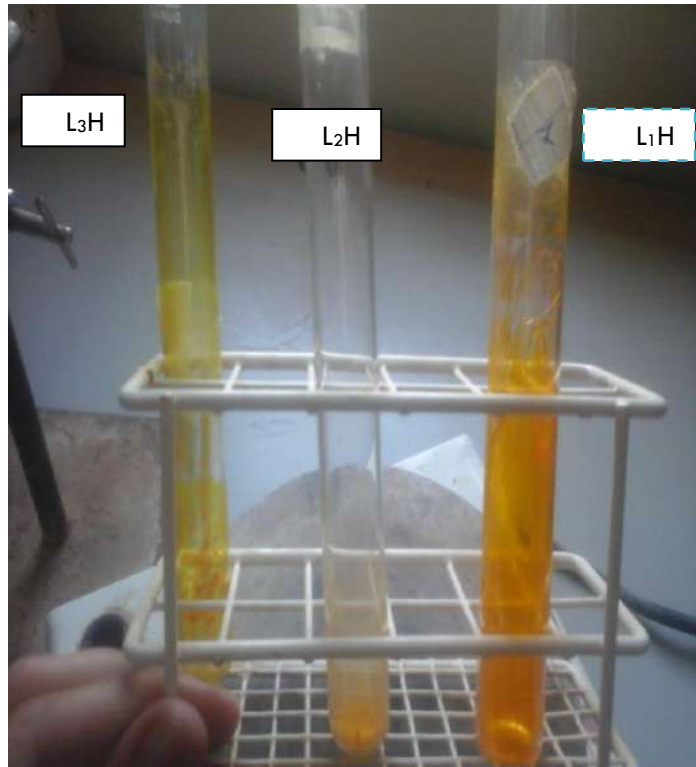


Press pastille

- SPECTROPHOTOMETRE UV-Vis : SPECORD 200 PLUS 222E1705
- POINT DE FUSION (2) :



(2)



ملخص:

يهدف هذا العمل المتواضع إلى تصنيع سلسلة من قواعد شيف الثنائية و الثلاثية المخالب و ذلك انطلاقا من مشتقات الألدريد و الأمينات الأوحادية. بينت نتائج التحليل البنيوي باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء و فوق البنفسجية للمركبات المصنعة وجود توافق مع البحوث العلمية ذات الصلة بالموضوع. و يتعلق الأمر على وجه التحديد بإثبات وجود مجموعة الأمين (C=N) الوظيفية الدالة على تشكل قاعدة شيف.

الكلمات المفتاحية:

قواعد شيف الثنائية و الثلاثية المخالب , مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء.

Résumé :

Ce modeste travail à pour objectif la préparation d'une série de bases de Schiff bi et tri dentées et ce à partir des dérivés de salicylaldehyde et des amines primaires. Les résultats d'analyse structurale par spectroscopie infrarouge (ir) et UV-visible des composés synthétisés ont montré sont en accord avec la littérature. Il s'agissait tout particulièrement de la confirmation de formation du groupement imine (C=N) caractéristique des ligands Bases de Schiff.

Mots clés : bases de Schiff tri et tétra dentées, spectroscopie infra rouge et UV-visible.

Abstract :

This modest work aims at preparing a series of bi and triadentate schiff base ligands from salicylaldehyde derivatives and primary amines. The structurale analysis results involving infrared and ultraviolet spectroscopies have shown that the synthesized compounds are in accordance with litterature. It concerns particularly the confirmation of formation of the imine groupe (C=N).

Key words : bi and tri schiff base ligands, infrared and ultraviolet spectroscopies.