



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE KASDI MERBAH - OUARGLA

Faculté *des mathématique et des sciences de la matière*

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : CHIMIE

Option : CHIMIE APPLIQUEE

Présenté par : Benchenna Ali

*THEME :*

**Synthèse et identification de quelques amides  
ferrocéniques**

Soutenu le : 09 / 06 / 2014

Devant le jury composé de :

Mr : Dendougui Hocine	Professeur d'enseignement supérieur	UKMO	Président
Mr: Douadi Ali	Maitre de conférences (A)	UKMO	Examinateur
Mme : Rahim Oumelkheir	Maitre de conférences (B)	UKMO	Rapporteur

Année universitaire : 2013/2014

## ***REMERCIEMENTS***

Au terme de ce travail, qu'il me soit permis en premier lieu de remercier mon encadreur M<sup>me</sup> : **RAHIM Oumelkheir** d'avoir accepté la charge de m'encadrer, d'être toujours accueillante à mon égard et de m'avoir fait bénéficier de ses grandes connaissances scientifiques et intellectuelles. Ses orientations, son soutien, sa confiance et ses observations m'ont été d'une aide précieuse.

Aussi je tiens remercier toute les travailleurs dans le laboratoire de chimie analytique surtout Mr : KHADROUI ET M<sup>lle</sup> : NISSA pour leurs aides.

Au **Mr : *DENDOUGUI Hocine***, et **Mr : *DOUADI Ali*** pour avoir acceptés de juger et d'évaluer mon travail à des fins d'améliorations et de corrections objectives.

Enfin, une dédicace à mes parents pour leur aide et soutien inestimable ainsi que mes amis qui m'ont soutenu et supporté durant toute cette période.

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>tableau II.1</b>	les propriétés physiques de (b01)	17
<b>tableau II.2</b>	les propriétés physiques de (c01)	18
<b>tableau II.3</b>	les propriétés physiques de (c02)	18
<b>tableau II.4</b>	les propriétés physiques de (b02)	19
<b>tableau II.5</b>	les propriétés physiques de (c03)	20
<b>tableau II.6</b>	les propriétés physiques de (b03)	21
<b>tableau II.7</b>	les propriétés physiques de (a02)	22
<b>tableau II.8</b>	les propriétés physiques de (a03)	23

## LISTE DES SCHEMAS ET FIGURES

<b>Figure et Schéma</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>Figure I.1</b>	la structure de résonance proposée par Kealy et Pauson en 1951	4
<b>Figure I.2</b>	La structure du ferrocène proposée par Wilkinson et al	4
<b>Figure I.3</b>	spectre RMN <sup>1</sup> H du ferrocène	5
<b>Figure I.4</b>	spectre RMN <sup>13</sup> C du ferrocène	6
<b>Figure I.5</b>	quelques chemins réactionnels du ferrocène.	7
<b>Figure I.6</b>	quelques chemins réactionnels de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium	9
<b>Figure I.7</b>	structure de l Avidin (Fc-Av)	13
<b>Figure I.8</b>	structure de Tamoxifen et Ferrocifens Hydroxyferrocifens	13
<b>Figure I.9</b>	structure de Chloroquine et Ferroquine	13
<b>Figure I.10</b>	structure de quelques antibiotiques ferroceniques	14
<b>Schéma II.1</b>	les réactions de synthèse des amides ferroceniques	16
<b>Schéma II.2</b>	la stratégie de synthèse des amides ferroceniques par les anhydrides(a)	16
<b>Schéma II.3</b>	la stratégie de synthèse des amides ferroceniques par les halogénures d'acides carboxyliques	16
<b>Schéma II.4</b>	mécanisme réactionnelle de synthèse des amides ferroceniques par les anhydrides(a)	24
<b>Schéma II.5</b>	mécanisme réactionnels de synthèse des amides ferroceniques par les dérivés halogénures d'acides carboxyliques (b1)	25
<b>Schéma II.6</b>	mécanisme réactionnels de synthèse des amides ferrocéniques par les dérivés halogénures d'acides carboxyliques(b2)	25
<b>Schéma III.1</b>	Procédure 1 de synthèse	32
<b>Schéma III.2</b>	Procédure 2 de synthèse	32
<b>Figure. III.1</b>	structure de composé (c 01)	32
<b>Figure. III.2</b>	structure de composé (c 02)	33
<b>Figure. III.3</b>	structure de composé (c 03)	34
<b>Figure. III.4</b>	structure de composé (b 01)	35

<b>Figure. III.5</b>	structure de composé (b 01)	36
<b>Figure. III.6</b>	structure de composé (b 03)	37
<b>Figure. III.7</b>	structure de composé (a 01)	38
<b>Figure. III.8</b>	structure de composé (a 02)	38
<b>Figure. III.9</b>	structure de composé (a03)	39

## Abréviations & Symboles

**Fc** : Ferrocényl

**IR** : infrarouge

**UV** : ultraviolet

**VIS** : visible

**min** : Minute.

**R** : rendement.

**DMSO** : diméthylsulfoxyde.

**RMN <sup>1</sup>H** : résonance magnétique nucléaire de proton hydrogene .

**RMN <sup>13</sup>C** : résonance magnétique nucléaire de <sup>13</sup>C.

**CCM** : chromatographie sur couche mince.

**a01** : N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)acetamide

**b01** : N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)acetamide

**c01** : N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)acetamide

**c02** : N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)propionamide

**b02** : N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)propionamide

**c03** : N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)benzamide

**b03** : N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)benzamide

**a02** : N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)benzamide

**a03** : N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)benzamide

# SOMMAIRE

<b>Titre</b>	<b>page</b>
Rmerciements	I
Liste des tableaux	II
Listes des schémas et figures	III
Abréviations & Symboles	V
Sommaire	VI
Introduction générale	2
<b>Chapitre I : Généralités sur le ferrocène et leurs dérivés</b>	
I-1- Introduction	4
I.2. Propriétés physiques du ferrocène	5
I.3. Propriétés spectrales	5
I.3.1. infrarouge	5
I.3.2. Résonance magnétique nucléaire	5
I.3.2.1. RMN <sup>1</sup> H	5
I.3.2.2. RMN <sup>13</sup> C	6
I.4. La synthèse de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium	7
I.4.1. Synthèse du réactif de Mannich	8
I.4.2. Synthèse de l'amine ferrocénylméthyltriméthylamine	8
I.4.3. Synthèse de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium	8
I.5. Synthèse des amides ferrocéniques	9
I.5.1. Synthèse des amides ferrocéniques via le N-ferrocénylméthylaniline	9
I.5.2. Synthèse des amides ferrocéniques via le N-ferrocénylméthylaniline substitué	11
I.6. Utilisation des dérivés ferrocéniques en chimie pharmaceutique	12
<b>Chapitre II : Résultats et discussion</b>	
II.1. Introduction	16
II.2. résultats et discussions	17
II.2.1. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)acetamide (a01)	17
II.2.2. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)acetamide (b01)	17
II.2.3. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)acetamide (c01)	18

II.2.4. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)propionamide (c02)	18
II.2.5. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)propionamide (b02)	19
II.2.6. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)benzamide (c03)	20
II.2.7. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)benzamide (b03)	21
II.2.8. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)benzamide (a02)	22
II.2.9. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)benzamide (a03)	23
II.3. Mécanismes réactionnels proposés	24
Conclusion générale	28

### **Chapitre III : synthèse des amides ferrocéniques**

III.1. Conditions générales du travail	31
III.1.1. Les solvants et les réactifs utilisés	31
III.1.2. Les appareils utilisés	31
III.2. Procédure générale de la synthèse	31
III.3. Mode opératoire de synthèse des amides ferrocéniques	31
III.3.1. Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)acetamide (c 01)	32
III.3.2. Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)propionamide (c02)	33
III.3.3. Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)benzamide (c03)	34
III.3.4. Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)acetamide (b01)	35
III.3.5. Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)propionamide (b02)	36
III.3.6. Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)benzamide (b03)	37
III.3.7. Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)acetamide (a01)	38
III.3.8. Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)propionamide (a02)	38
III.3.9. Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)benzamide (a03)	39
Annexe	42



# **Introduction générale**

# INTRODUCTION

Après la découverte de ferrocène en 1951, les composés organométalliques ont une grande importance dans plusieurs domaines comme la pharmacie, la corrosion .....etc.

A partir de cette importance on a synthétisé huit amides ferrocéniques aromatiques à partir des réactions d'acylations des amines ferrocéniques, les synthèses est suivies avec les purifications puis l'étude spectroscopique avec IR et l'UV-VIS, aussi l'étude des propriétés physiques.

Ce travail contient trois chapitres et une annexe :

- Une généralité sur le ferrocène et leurs dérivés et quelques applications des amides ferrocéniques sont décrits dans le premier chapitre.
- Le deuxième chapitre représente les résultats de toutes les composés et les discussions.
- Le dernier chapitre résume les modes opératoires, les conditions, les appareils, matériels et les produits de ce travail.

L'annexe rassemble tous les spectres d'IR et UV-VIS.

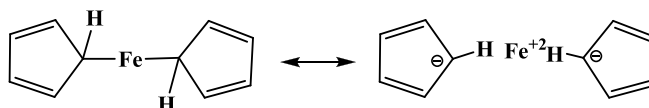
*Chapitre I : Généralités sur le  
ferrocène et leurs dérivés*

## I-1- Introduction :

La découverte du bis(cyclopentadiényl)fer ou ferrocène a été faite par Pauson et Kealy en 1951 qui ont obtenus le ferrocène lors d'une tentative de préparation de dihydrofulvalène par oxydation d'un reactif de Grignard de cyclopentadiényle suivant l'équation I.1. Le composé obtenu à partir de cette réaction était un produit orange et thermiquement très stable.



La structure proposée par Pauson pour ce composé a une forme de résonance dans laquelle le fer est lié au cyclopentadiényle par une liaison sigma avec une formule ionique canonique comme la montre la figure I.1.

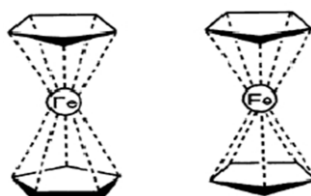


**Figure I.1 :** la structure de résonance proposée par Kealy et Pauson en 1951

La correction de la structure, proposée par Pauson, revient aux quatre chimistes à l'université d'Harvard: Wilkinson, Rosenblum, Whiting et Woodward<sup>1</sup> qui étayèrent leur proposition d'une structure « sandwich »

1. ce composé est diamagnétique.
2. le spectre infrarouge dans la région des vibrations d'élongation des C-H ne contient qu'une seule bande fine.
3. le moment dipolaire est nul.

Un peu plus tard, mais de façon tout à fait indépendante, E.O. Fischer à Munich a atteint la même proposition structurale.<sup>2-3</sup> La structure proposées par Wilkinson et ses collaborateurs étaient vraiment révolutionnaires.



**Figure I.2 :** La structure du ferrocène proposée par Wilkinson et al

<sup>1</sup> G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2125 (1952).

<sup>2</sup> Fischer E.O., Pfab W., *Z. Naturforsch.*, **76**, 377, (1952).

<sup>3</sup> Fischer E.O., Jin R., *Z. Naturforsch.*, **9b**, 618, (1954).

Ainsi, la découverte de la structure sandwich du ferrocène, a constitué le point de départ de l'expansion rapide de la chimie organométallique et a ouvert un nouveau champ entier dans la chimie organometallique, qui a mené à la récompense du prix Nobel à Wilkinson et à Fischer en 1973.

## I.2. Propriétés physiques du ferrocène :

Le ferrocène est un solide orange, de masse molaire  $186.04 \text{ g.mol}^{-1}$  son point de fusion  $173\text{-}174^\circ\text{C}$  et son point d'ébullition  $249^\circ\text{C}$ . Il est stable à haute température, jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ . Sa solubilité dans l'eau d'environ  $0,1 \text{ mg/mL}$  à  $21^\circ\text{C}$  et  $100 \text{ mg/mL}$  dans le DMSO à  $19.5^\circ\text{C}$ . Il est également soluble dans la plupart des solvants organiques tel que l'éther, le benzène.

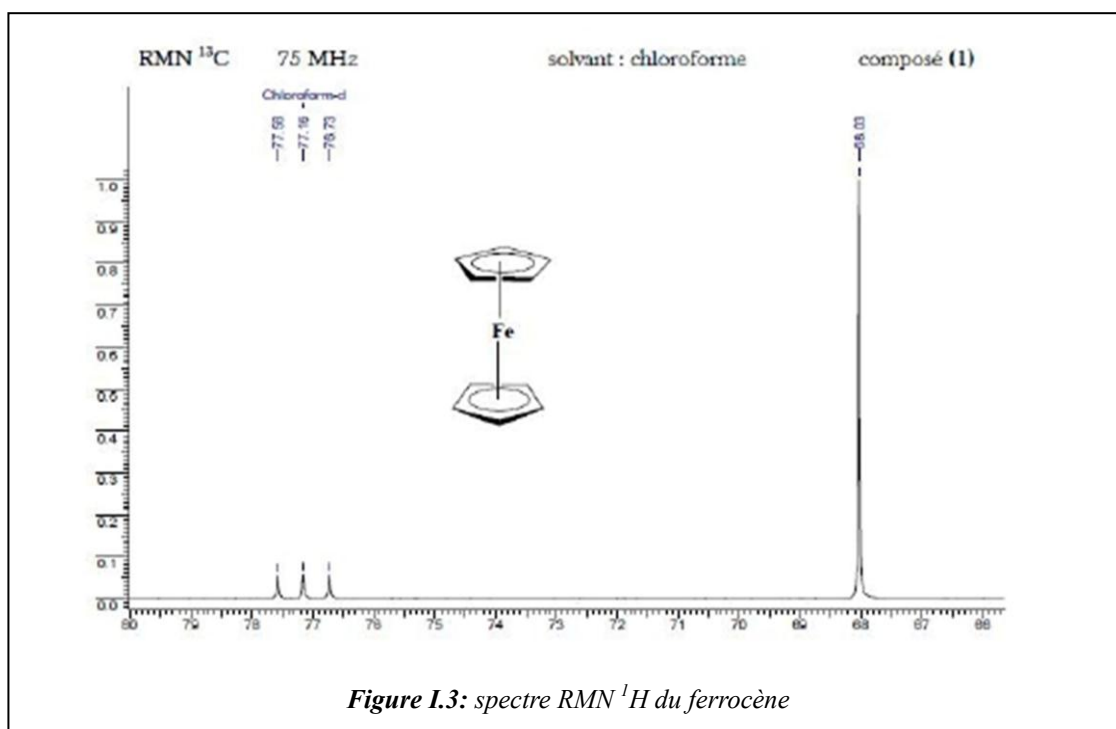
## I.3. Propriétés spectrales :

### I.3.1. infrarouge :

Le ferrocène absorbe dans l'infrarouge à  $3075 \text{ cm}^{-1}$  équivalente à l'élongation de la liaison C-H aromatique, et à  $811$  et  $1002 \text{ cm}^{-1}$  équivalentes respectivement à la vibration de flexion de C-H, et une à  $1108 \text{ cm}^{-1}$  équivalente à la vibration antisymétrique du cycle de pentadiényl. Il présente aussi une absorption à  $1411 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'éloignement antisymétrique de C-C du cyclopentadiényl.

### I.3.2. Résonance magnétique nucléaire :

**I.3.2.1. RMN  $^1\text{H}$  :** Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la molécule de ferrocène est très simple, il présente un seul pic correspondant à dix protons de deux cycles de cyclopentadiényl à  $4.15 \text{ ppm}$ . Figure I.3.



**I.3.2.2. RMN<sup>13</sup>C:**

Le spectre RMN <sup>13</sup>C du ferrocène présente un seul pic à 68 ppm correspond aux dix atomes de carbone de deux cycles de cyclopentadiényles. Figure I.4.

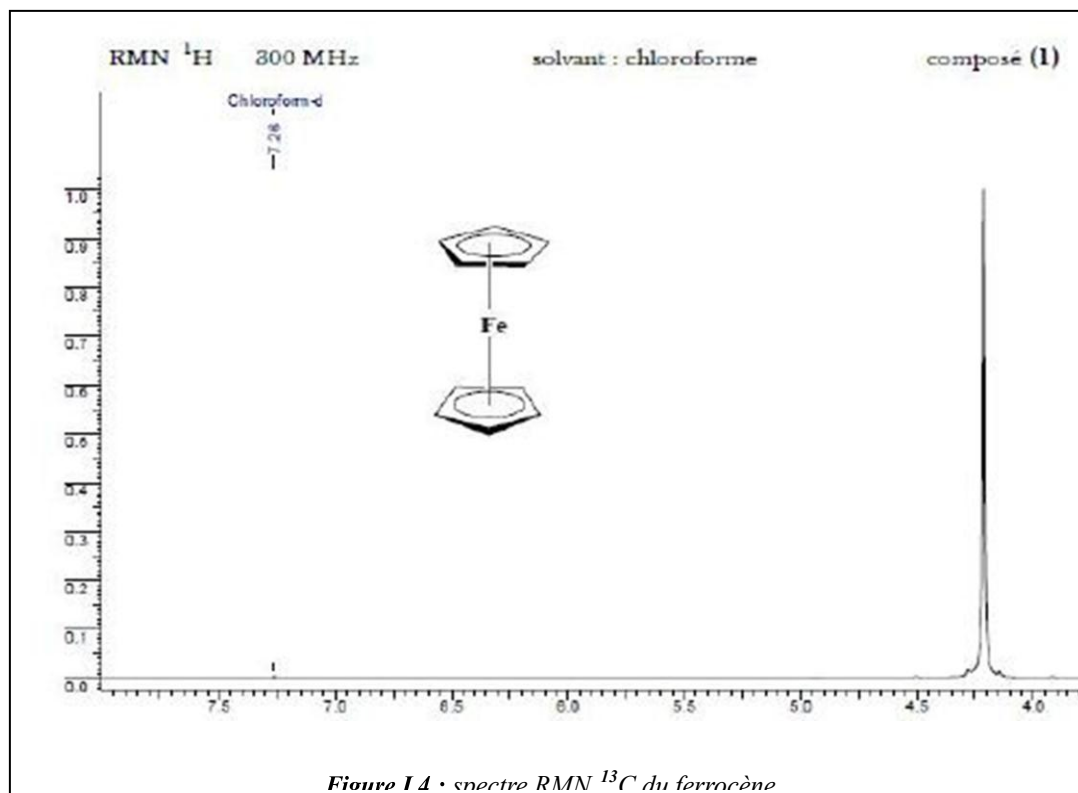


Figure I.4 • spectre RMN <sup>13</sup>C du ferrocène

Le ferrocène se comporte comme la plupart des composés aromatiques, permettant la synthèse de dérivés substitués. Les propriétés semblables entre le ferrocène et le benzène ont contribué au développement de la chimie de cette molécule, et ont facilité la réalisation d'une grande variété de réactions de substitution sur le ferrocène, la figure I.5 représente quelques chemins réactionnels du ferrocène.

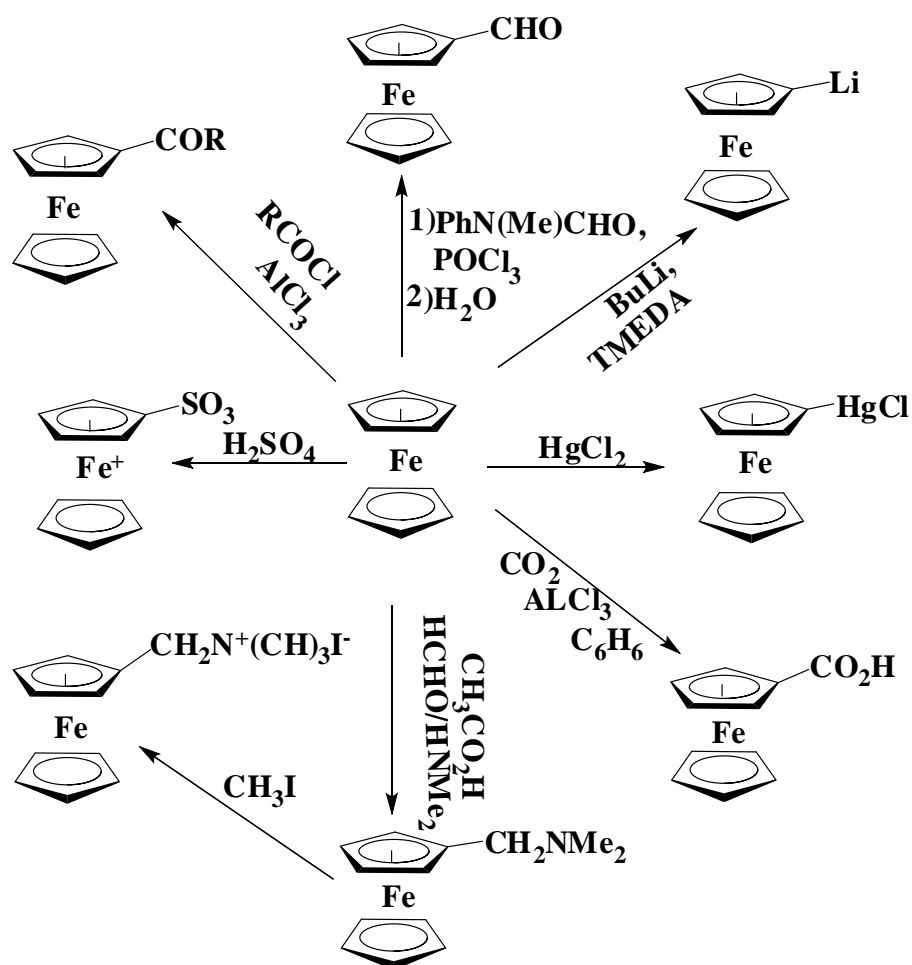


Figure I.5: quelques chemins réactionnels du ferrocène.

#### I.4. La synthèse de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium :

Le sel quaternaire est préparé selon la méthode de Lindsay et Hauser<sup>4-5</sup>, modifiée légèrement par Osgerby et Pauson.<sup>6</sup> Cette préparation est réalisée en deux étapes:

Dans la première, l'attaque du réactif de Mannich sur le ferrocène est catalysée par l'acide phosphorique en utilisant l'acide acétique comme solvant.<sup>7</sup> Le réactif de Mannich réagit uniquement avec l'un des deux cycles en donnant le composé monosubstitué facilement séparable.

<sup>4</sup> A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova et R. V. Golovnya, Dokl, akad. Nauk. SSSR, (1954), **99**,539.

<sup>5</sup> J. K. Lindsay and C. R. Hauser, J. Org. Chem., (1957), **22**, 355.

<sup>6</sup> J. M. Osgerby and P. L. Pauson, J. Chem. Soc., (1958), 656.

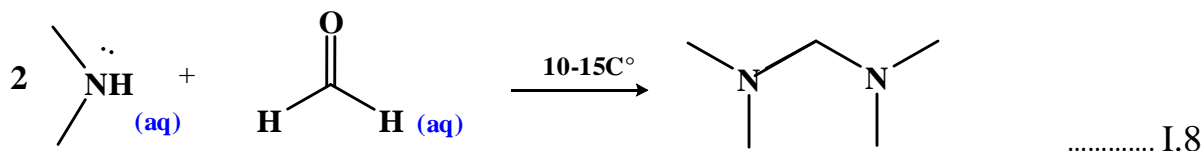
<sup>7</sup> D. Lednicer and C. R. Hauser, Org. Syn., (1960), **40**, 31.

Dans la deuxième étape, on fait réagir le composé avec l'iodométhane pour donner l'iodure du Ferrocénylméthyltriméthylammonium thermodynamiquement stable et suffisamment pur pour l'usage dans d'autres réactions.<sup>8</sup>

Ces propriétés précitées donnent au composé une grande importance en synthèse organique.

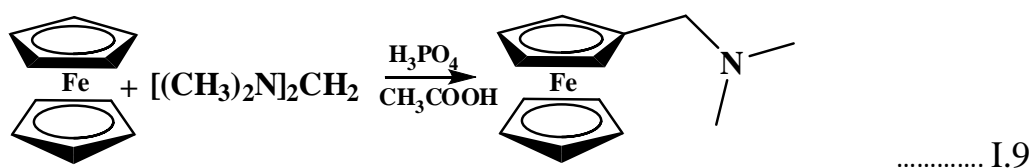
#### I.4.1. Synthèse du réactif de Mannich :

Le réactif de Mannich est synthétisé par la condensation de diméthylamine avec le formaldéhyde, à une température inférieure à 15°C.<sup>9</sup>



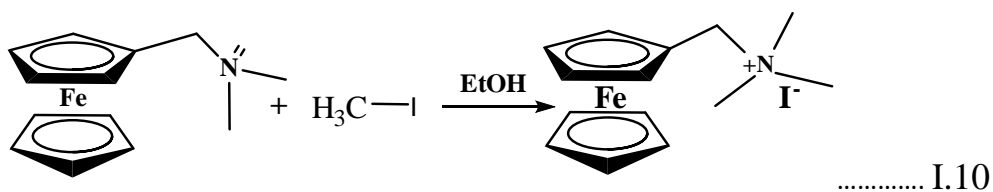
#### I.4.2. Synthèse de l'amine ferrocénylméthyl diméthylamine :

L'amine tertiaire est préparée par la réaction entre le réactif de Mannich et le ferrocène dans un mélange d'acide acétique glacial et l'acide phosphorique selon la méthode d'Osgerby et Pauson.<sup>6</sup>



#### I.4.3. Synthèse de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium

L'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium est préparé par l'ajout d'un excès d'iodométhane solution de l'amine tertiaire dans le méthanol.<sup>10</sup>



Les dérivés N,Ndiakylaminométhylferrocènes, tels que le N,Ndiméthylaminométhylferrocène<sup>10</sup> sont parmi les intermédiaires les plus utilisés pour la synthèse des ferrocènes substitués

L'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium est employé comme un produit de départ pour la préparation d'un grand nombre de dérivés ferrocéniques monosubstitués.

<sup>8</sup> D. Lednicer, J. K. Lindsay, and C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, (1958), **23**, 653.

<sup>9</sup> J. K. Lindsay and C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, (1957), **22**, 355.

<sup>10</sup> P.J. Graham, R.V. Lindsey, G.W. Parshall, M.L. Peterson, and G. M. Witman, *J. Am. Chem. Soc.*, (1957), **79**, 3416.



L'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium est employé comme un produit de départ pour la préparation d'un grand nombre de dérivés ferrocéniques monosubstitués.

Le groupement triméthylamine dans le sel ferrocénylméthyltriméthylammonium peut être facilement substitué par les nucléophiles tels que des anions d'alcoxyde et de cyanures, des réactifs de Grignard, des réactifs carbanioniques et des amines comme le montre le schéma.I.9.

Beaucoup de méthodes sont apparues en littérature pour la préparation de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium.<sup>11</sup> Ainsi, la modification d'acide phosphorique a été également employée avec succès pour l'aminométhylation du phényle et méthylferrocène.

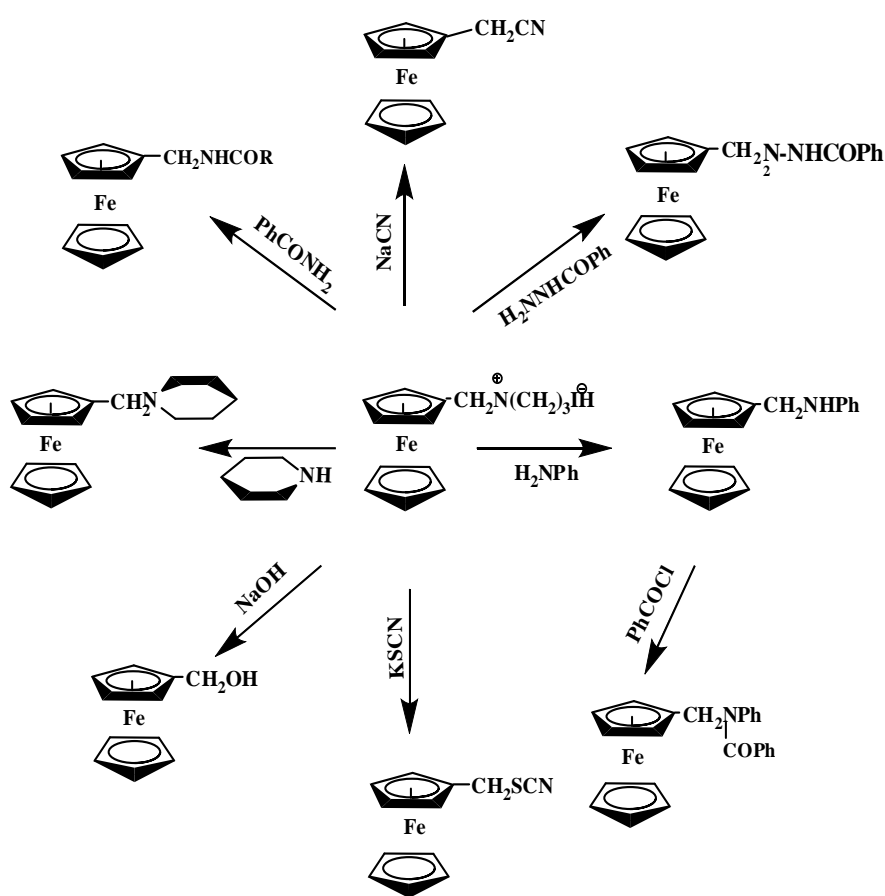


Figure I.6 : quelques chemins réactionnels de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium

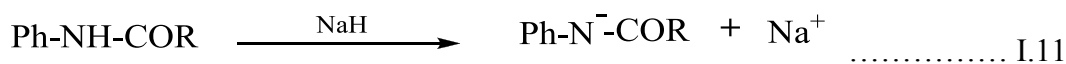
## I.5. Synthèse des amides ferrocéniques:

### I.5.1. Synthèse des amides ferrocéniques via le N-ferrocénylméthylaniline:

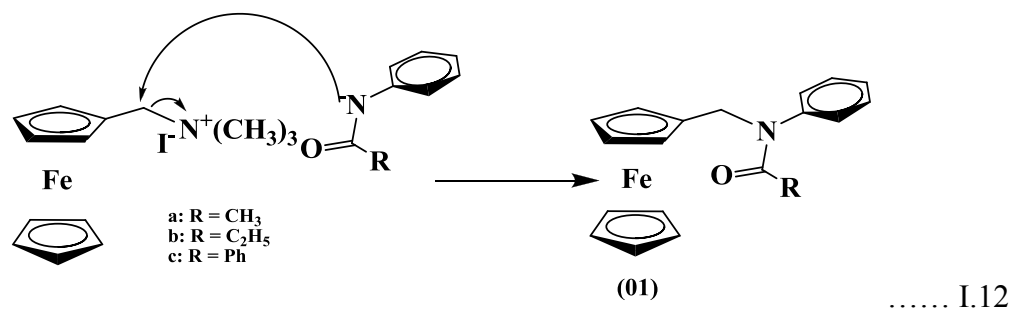
Pour préparer les amides (01), on a proposé deux chemins réactionnels.

<sup>11</sup> J. M. Osgerby and P. L. Pauson, J. Chem. Soc., (1958), 642.

Le premier est basé sur la réaction de l'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium avec les N-phénylalkylamides de formule RCO-NH-Ph (R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et Ph) en présence d'hydrure de sodium, suivant l'équation I.10

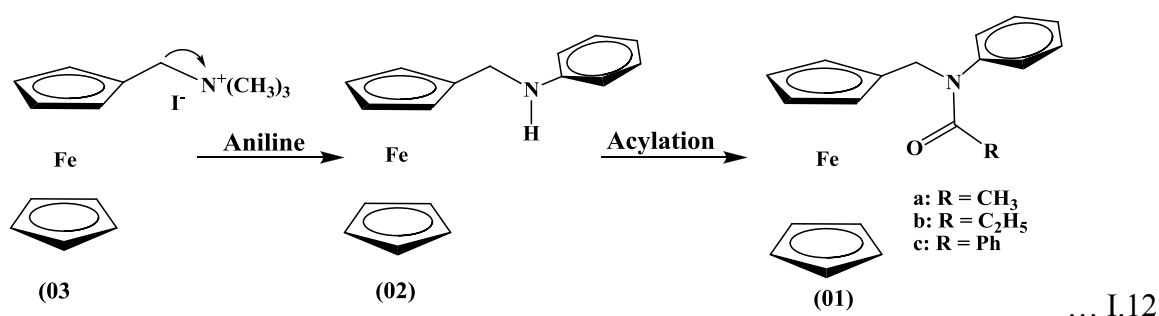


La réaction de l'anion amidique avec le sel quaternaire donne l'amide (01), selon le mécanisme représenté dans I.12



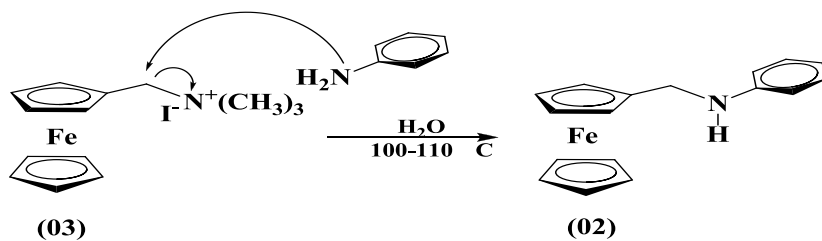
Cette réaction nécessite des conditions opératoires très sévères à cause de la sensibilité de l'hydrure de sodium à l'humidité d'une part, et la sensibilité de l'amide ferrocénique à l'air d'autre part. Le faible rendement de la réaction de l'amide avec l'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium est un autre inconvénient de ce chemin réactionnel. Par conséquent, ce chemin a été abandonné.

Le deuxième chemin réactionnel consiste d'utiliser le N-ferrocénylméthylaniline (02) comme produit de départ. Le N-ferrocénylméthylaniline est synthétisé par la réaction du sel quaternaire (03) par un excès d'aniline comme le montre le schéma suivant.



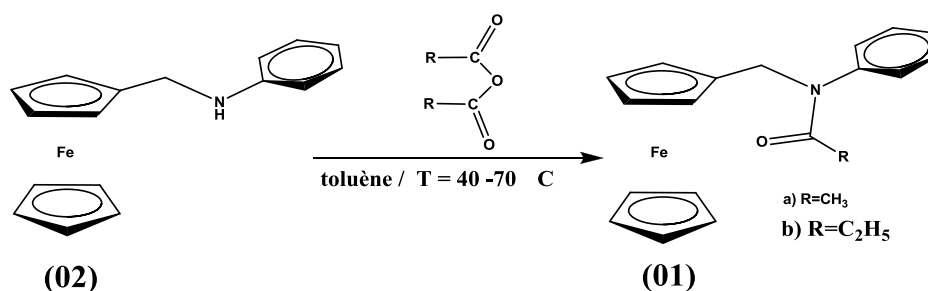
La synthèse de N-ferrocénylméthylaniline (02) est réalisée par le traitement du sel quaternaire avec un excès d'aniline dans l'eau distillée, à une température comprise entre 100 à 110°C en émergent le réacteur dans un bain d'eau bouillante. <sup>12</sup>

<sup>12</sup> B. Terki, Synthèse, cyclisation, étude électrochimique et structurale de quelques N-acyl-N'alkylferrocénylméthylehydrazide, thèse de doctorat, université de Batna, (2006)



..... I.13

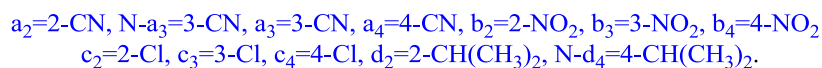
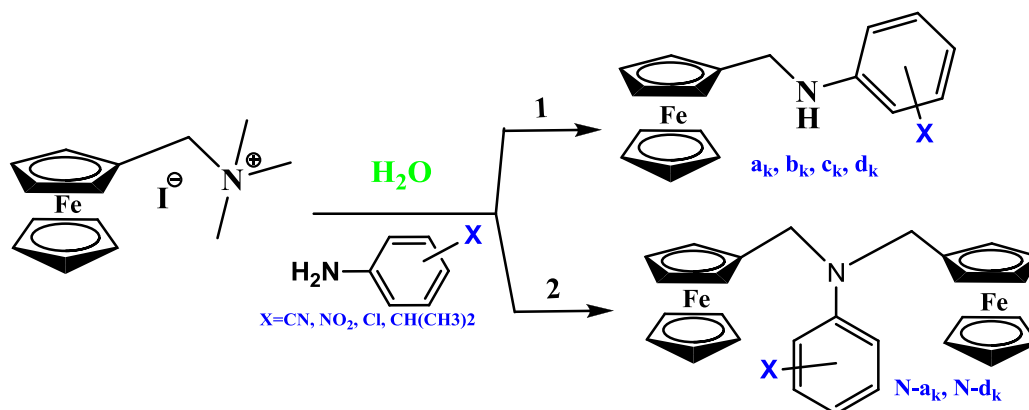
L'acylation de l'amine N-ferrocénylméthylaniline (02) par l'anhydride acétique et propanoïque est réalisée dans le toluène en donnant successivement le N-ferrocénylméthyl-N-phénylacétamide (01a) et le N-ferrocénylméthyl-N-phénylpropionamide (01b), comme indiqué dans I.14.



..... I.14

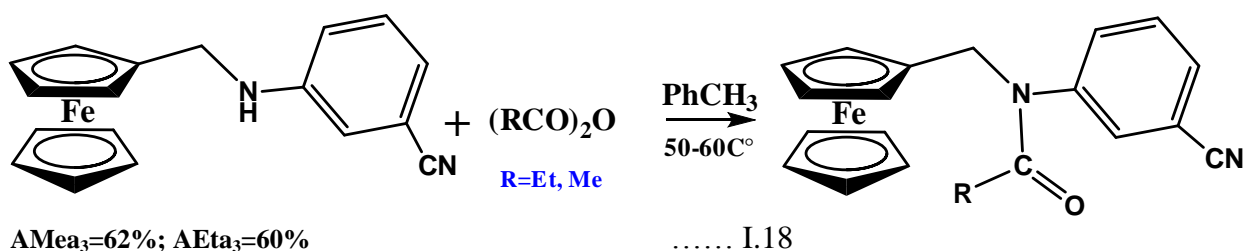
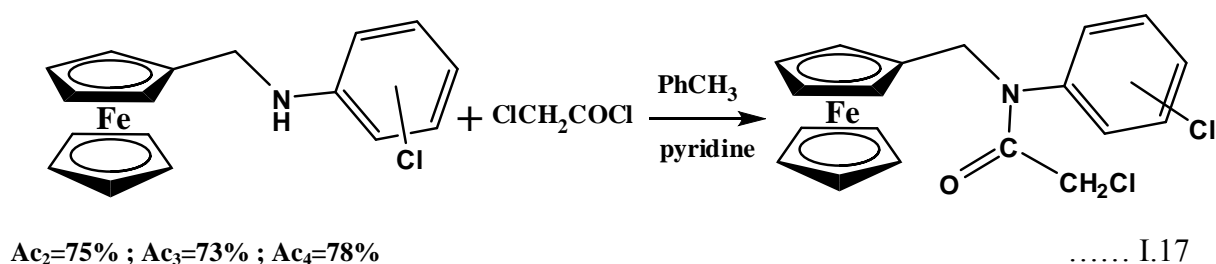
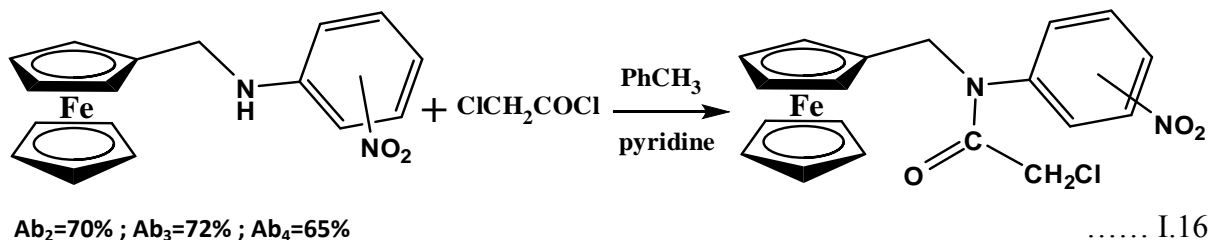
### I.5.2.Synthèse des amides ferrocéniques via le N-ferrocénylméthylaniline substitué:<sup>13</sup>

Synthèse des amines ferrocéniques substituent par des fonctions à partir du sel quaternaire :



<sup>13</sup> O. RAHIM, Synthèse et étude électrochimique et structurale de quelques N-ferrocényl méthyle anilines substitués Applications à l'inhibition de la corrosion aqueuse, thèse de doctorat, université de Ouargla ,(2014)

L'acylation des amines N-ferrocénylméthylanilines substitués par l'anhydride acétique et propionique est en donnant des amides correspondant comme indiqué dans les réactions suivant



### I.6. Utilisation des dérivés ferrocéniques en chimie pharmaceutique :

La synthèse des composés chiraux est développée, et une grande famille de produits d'intérêt pharmaceutique et industriel a été synthétisée.

Les expériences ont également montré que le ferrocène peut être utilisé dans le domaine croissant de la recherche pharmaceutique pour la synthèse des complexes, impliquant les Tc(V) et les Re(V) du ferrocénedithiocarboxylate ( $\text{FcCS}_2 = [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{CS}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ )<sup>14</sup> et le ferrocène contenant un groupe de  $\text{CS}_2$ , dont la structure a permis de réaliser des échanges simples ou multiples d'électrons. Ce comportement redox pourrait alors être utilisé dans la médecine nucléaire en tant qu'agent diagnostique ou thérapeutique. Plusieurs autres travaux

<sup>14</sup> Galow, Trent H.; Rodrigo, Jason; Cleary, Katherine; Cooke, Graeme; Rotello, Vincent M. Fluorocarbonylferrocene. A Versatile Intermediate for Ferrocene Esters and Amides. *J. Org. Chem.* (1999), **64**, 3745.

En synthèse organique et organométallique ont développé des médicaments pour différentes maladies en utilisant les ferrocènes et ses dérivés.

Nous nommons par exemple l'Avidin (Fc-Av) (Figure I.7.) qui est utilisé pour la reconnaissance électrochimique des anticorps pour l'assistance immunitaire, aussi le Tamoxifen remplacé par le Ferrocifen Hydroxyferrocifen utilisés en tant que anti-cancérogènes. Ainsi que le Chloroquine remplacé par la Ferroquine qui sont anti-paludisme (malaria).

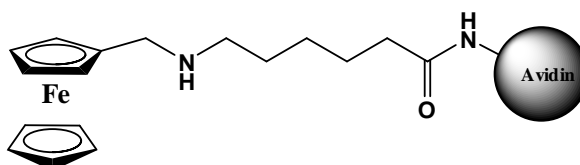


Figure I.7 : structure de l'Avidin (Fc-Av).<sup>15</sup>

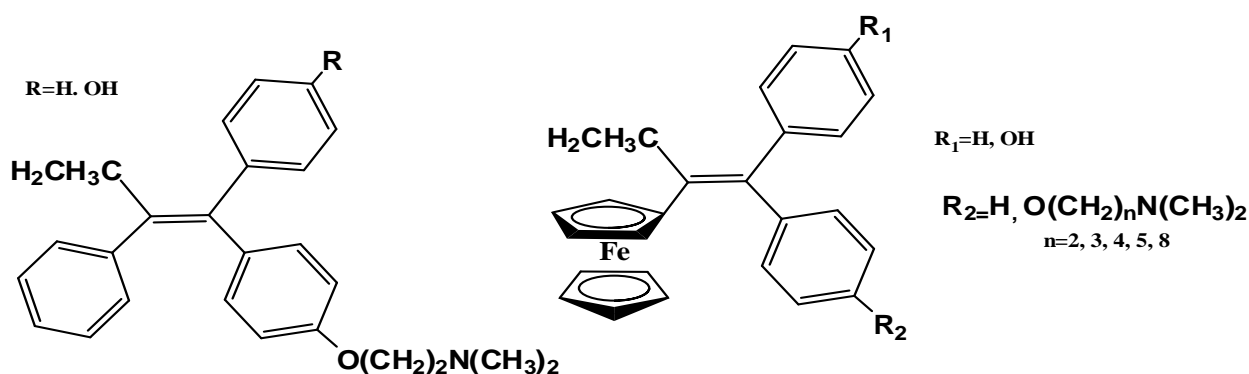


Figure I.8 : structure de Tamoxifen et Ferrocifens Hydroxyferrocifens.<sup>16,17</sup>

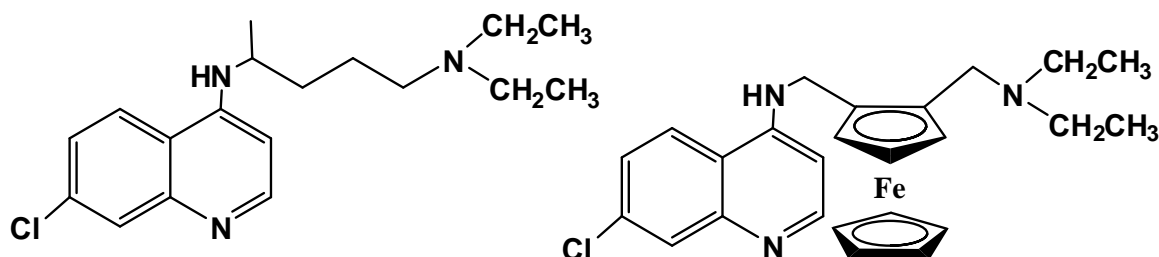


Figure I.9 : structure de Chloroquine et Ferroquine.<sup>18</sup>

<sup>15</sup> P.Celestino.,G.Andreas.,T.Louis. Ferrocene-avidin conjugates for bioelectrochemical applications. *Biosensors & Bioelectronics*, **2000**, 15, 431-438.

<sup>16</sup> C.Biot. Molecules Ferroceniques Antipaludiques Synthèse, Caractérisation et Activité. Thèse de doctorat en Chimie Organique et Macromoléculaire, Univ Des Sciences et Technologies de Lille, **1998**.

<sup>17</sup> T. Siden., EB. Kaloun., A.Vessieres., I. Laios. Leclercq G. Jaouen. *J. Organomet. Chem*, **2002**, 350, 643-644

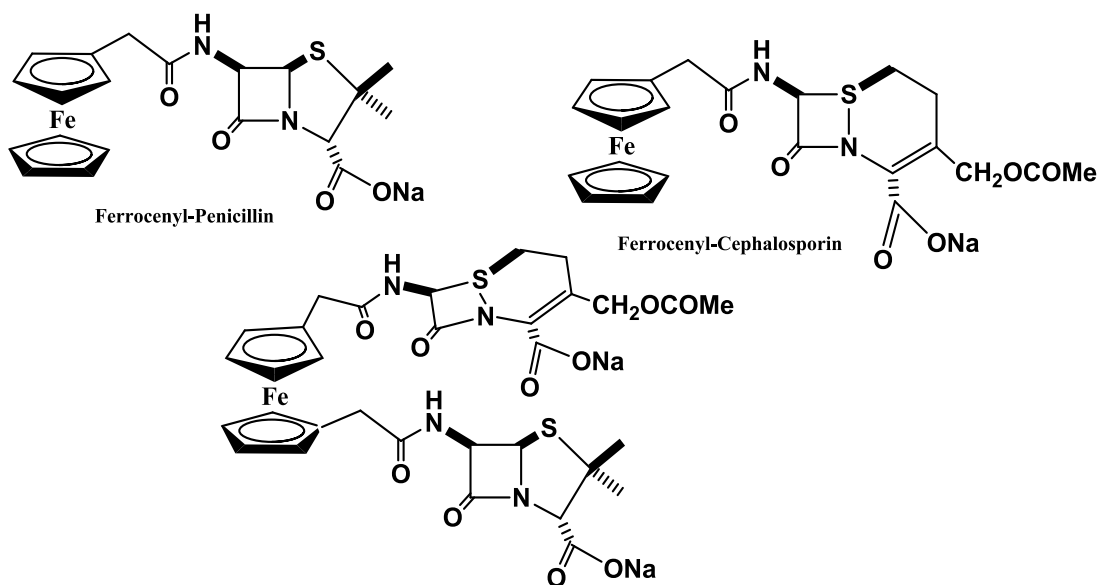


Figure I.10: structure de quelques antibiotiques ferrocéniques.<sup>19-20</sup>

<sup>18</sup> L.Delhaes., H. Abessolo., C. Biot., L. Berry., P. Delcourt., L. Maciejewski et al, *Parasitol. Res*, **2001**, 87, 239.

<sup>19</sup> E.I. Edwards., R. Epton., G. Marr. *J. Organomet. Chem*, **1975**, 85, C23–C25.

<sup>20</sup> E.I. Edwards, R. Epton, G. Marr. *J. Organomet. Chem*, **1979**, 168, 259–272.

***Chapitre II :***  
***Résultats et discussion***

## II.1.Introduction :

Dans ce travail nous avons synthétisé des amides ferrocéniques à partir les réactions entre les amines ferrocéniques (N-(ferrocénylméthyl)-2-nitroaniline), (N-(ferrocénylméthyl)-3-nitroaniline) et (N-(ferrocénylméthyl)-4-nitroaniline) et les anhydrides (acétique, propionique, benzoïque) ou les halogénures d'acides carboxyliques (propionyle chloride, benzoyle chloride) .ces réactions selon un mécanisme de substitution nucléophile, le schéma II.1. rassemble toute les réactions de synthèses :

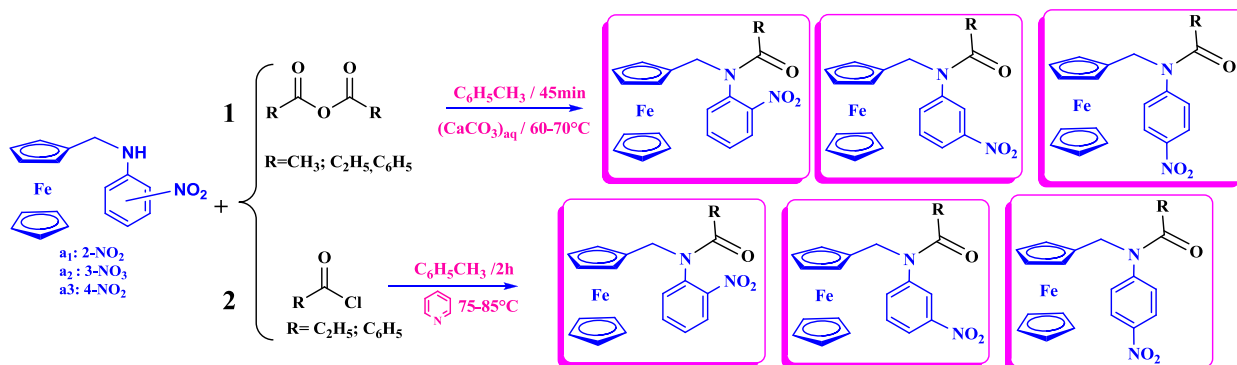


Schéma II.1 :les réactions de synthèse des amides ferrocéniques

La première partie de ce chapitre consiste à aborder les stratégies de synthèse de quelques amides ferrocéniques.

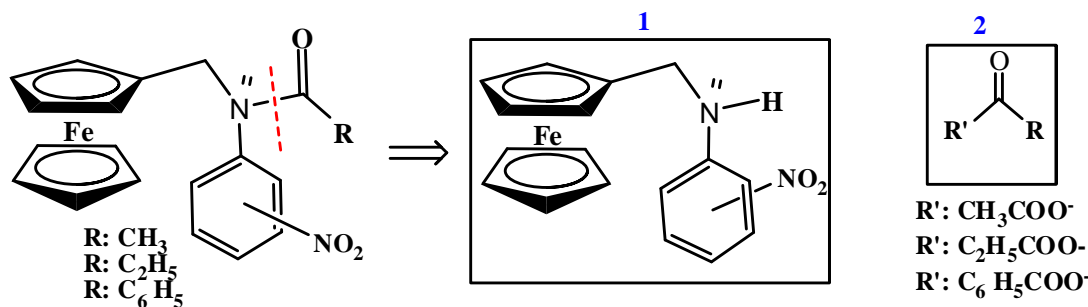


Schéma II.2 : la stratégie de synthèse des amides ferrocéniques par les anhydrides(a)

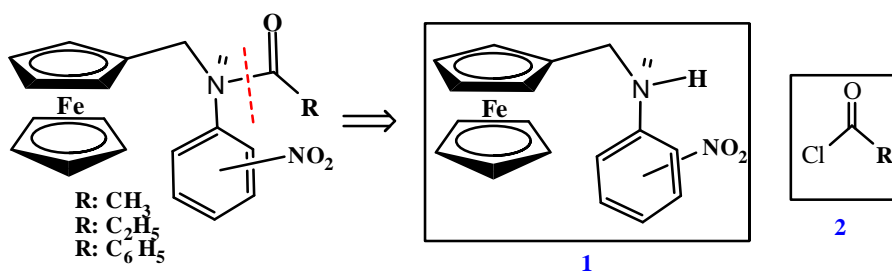


Schéma II.3 : la stratégie de synthèse des amides ferrocéniques par les halogénures d'acides carboxyliques



Toutes les réactions sont faites premièrement avec un test pour déterminer les conditions opératoires (nombres stœchiométriques, température, période de réaction et le solvant), pendant la réaction nous avons fait le CCM pour suivre la réaction et la détection de formation de produit.

## II.2. résultats et discussion :

### II.2.1. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)acetamide (a01)

La réaction entre l'amine N-(ferrocénylméthyl)-2-nitroaniline et l'anhydride acétique ne donne pas un résultat. Nous croyions que les causes sont l'encombrement stérique que fait par le groupement nitro dans la position ortho qui ne permet pas le nucléophile pour attaquer, la deuxième cause est le mauvais groupement partant ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).

### II.2.2. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)acetamide (b01)

Dans ce cas l'anhydride acétique est réagi avec l'amine N-(ferrocénylméthyl)-3-nitroaniline

Pour donner l'amide (b01) avec un rendement de 70.91 % et la recristallisation dans le méthanol donne le produit sous forme des cristaux. Le tableau II.1. Représente leurs propriétés physiques :

**Tableau II.1** : les propriétés physiques de (b01) :

Le composé	point de fusion (°C)	Rf
b01	135	0.21

Le spectre infrarouge de ce composé représente le carbonyle d'amide à  $1656\text{ cm}^{-1}$ , la fonction nitro à  $1350$  et  $1531\text{ cm}^{-1}$ . Le ferrocène absorbe à  $819$ ,  $999$  et  $1105\text{ cm}^{-1}$ , et le cycle phenyl-1,3-bisubstitué a  $694$  et  $819\text{ cm}^{-1}$  et l'aromaticité représenté à  $3058$  et  $1612\text{ cm}^{-1}$  pour le C-H et C=C respectivement.

Le spectre UV-VIS dans (EtOH,  $\lambda(\text{nm})$ ) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=232$   $\lambda_{\text{max}2}=242.45$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}4}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{NO}_2$ , CO)

Le spectre UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda(\text{nm})$ ) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=239.64$   $\lambda_{\text{max}2}=251.09$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}3}=571.43$ ,  $\lambda_{\text{max}4}=780.95$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{NO}_2$ , CO).

### II.2.3. Le compose N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)acetamide (c01)

La réaction de synthèse de ce compose (réaction entre l'amine N-(ferrocénylméthyl)-4-nitroaniline et l'anhydride acétique donne un bon résultat avec un rendement de 73.21%. Les cristaux obtenus à partir la recristallisation dans le méthanol, Le tableau II.2. Représente leurs propriétés physiques :

**Tableau II.2 :** les propriétés physiques de (c01) :

Le composé	Couleur	point de fusion (°C)	Rf
c01	cramoisi	159	0.23

Le spectre IR signifie à la présence de carbonyle d'amide à  $1664\text{cm}^{-1}$ , et a  $1340\text{cm}^{-1}$

Le groupement nitro (C-NO<sub>2</sub>), et le ferrocene a  $823, 999$  et  $1105\text{cm}^{-1}$ , le (phenyl-1,4-bisubstitué) absorbe à  $823\text{cm}^{-1}$  et le (C=C Ar), (C-H Ar) a  $1593, 3076\text{cm}^{-1}$  respectivement.

Le spectre UV –VIS dans (EtOH,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=212.91$   $\lambda_{\text{max}2}=300.73$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}4}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$ (NO<sub>2</sub>, CO)

Le spectre UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=243.46$   $\lambda_{\text{max}2}=251.09$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}3}=571.43$ ,  $\lambda_{\text{max}4} =784.76$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$ (NO<sub>2</sub>, CO).

### II.2.4. Le compose N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)propionamide (c02)

Ce produit (c02) a été synthétisé selon la réaction entre l'amine N-(ferrocénylméthyl)-4-nitroaniline et l'anhydride propionique avec un bon rendement 66.97 %, le produit obtenu en forme des cristaux avec la cristallisation fractionné dans le méthanol, les propriétés physiques de ce composé sont rassembler dans le tableau II.3 :

**Tableau II.3 :** les propriétés physiques de (c02) :

Le composé	Couleur	point de fusion (°C)	Rf
c02	café au lait	169	0.34

A partir le spectre IR de se composé il y a l'absorption a  $1660\text{cm}^{-1}$  qui signifie à la présence de carbonyle d'amide, a  $1340$  et  $1298\text{cm}^{-1}$  pour la fonction nitro, et pour le ferrocene a  $819$  et

1110 $\text{cm}^{-1}$  et 752  $\text{cm}^{-1}$  pour (phenyl-1,4-bisubstitué),et finalement 1595 $\text{cm}^{-1}$ pour le (C=C Ar).

**Remarque :** dans le spectre IR il y a une petite bande pour le (N-H), c'est à dire que notre produit contient des traces de l'amine N-(ferrocenylmethyl)-4-nitroaniline a cause de la cristallisation fractionné.

Le spectre UV-VIS (EtOH,  $\lambda(\text{nm})$ ) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=209.09$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=377.09$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2, \text{CO})$

Le spectre UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda(\text{nm})$ ) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=243.64$ ,  $\lambda_{\text{max}1}=251.09$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=567.62$ ,  $\lambda_{\text{max}2}=777.14$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2, \text{CO})$

### II.2.5. Le compose N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)propionamide (b02)

A partir de réaction de l'amine N-(ferrocenylmethyl)-3-nitroaniline et l'anhydride propionique nous avons obtenus le produit (b02) sous forme des cristaux avec un rendement de 58.32 %, la purification fait avec la recristallisation dans le méthanol, Le tableau II.4 ; représente leurs propriétés physiques :

**Tableau II.4 :** les propriétés physiques de (b02) :

Le composé	Couleur	point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rf
b02	brique	118	0.16

Dans le spectre IR on remarque le manque de bande de (N-H) et la présence de bande (C=O) de l'amide à 1651 $\text{cm}^{-1}$ , aussi le (C-NO<sub>2</sub>) a 1350 et 1529  $\text{cm}^{-1}$ . L'absorption de ferrocene a 806,1004 et 1103  $\text{cm}^{-1}$ , comme les autre produits le (phenyl-1,3-bisubstitué) absorbe a 690 et 769 $\text{cm}^{-1}$  et le (C-H Ar) a 3078 $\text{cm}^{-1}$ et le (C=C Ar) a 1616 $\text{cm}^{-1}$ . Et finalement le (CH<sub>2</sub>), (CH<sub>3</sub>) respectivement a 2939 et 2871 $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre UV-VIS dans (EtOH,  $\lambda(\text{nm})$ ) représente les  $\lambda_{\text{max}1}=209.0$   $\lambda_{\text{max}2}=239.64$ ,  $\lambda_{\text{max}3}=299.64$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2, \text{CO})$ .

Le spectre UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda(\text{nm})$ ) représente les  $\lambda_{\text{max}1}=243.46$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=567.6$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{NO}_2$ , CO).

### II.2.6. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)benzamide (c03)

Pour ce produit (c03) nous essayons synthétisé selon deux méthodes différentes, la première méthode est la réaction entre l'amine N-(ferrocenylmethyl)-4-nitroaniline et l'anhydride benzoïque mais cette méthode ne donne pas un résultat.

La deuxième méthode est la réaction entre l'amine N-(ferrocenylmethyl)-4-nitroaniline et le chlorure de benzoyle, cette méthode donne le produit (c03) en forme des cristaux après la cristallisation fractionné dans le méthanol, avec un rendement de 71.22 %, les propriétés physiques de ce composé sont rassembler dans le tableau II.5 :

**Tableau II.5 :** les propriétés physiques de (c03) :

Le composé	Couleur	point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rf
c03	bistre	152	0.28

Dans le cas de ce composé la première méthode ne donne pas le produit (c03) que la deuxième méthode pour nous les causes sont :

- ❖ Le faible groupe partant  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  dans l'anhydride, en même temps une bonne groupe partant ( $\text{Cl}^-$ ) dans le chlorure de benzoyle.
- ❖ L'encombrement stérique.
- ❖ L'effet du solvant (le toluène), parce que le chlorure de benzoyle est un solide pour ça on a utilisé un solvant.

A partir le spectre IR de ce composé il y a l'absorption à  $1662 \text{ cm}^{-1}$  qui signifie à la présence de carbonyle d'amide, à  $1358$  et  $1525 \text{ cm}^{-1}$  pour la fonction nitro, et pour le ferrocène à  $819$  et  $1099 \text{ cm}^{-1}$  et  $784 \text{ cm}^{-1}$  pour (phenyl-1,4-bisubstitué), et finalement  $3080-3150 \text{ cm}^{-1}$  (C-H Ar) et  $1593 \text{ cm}^{-1}$  pour le (C=C Ar).

**Remarque :** dans le spectre IR il y a une petite bande pour le (N-H), c'est à dire que notre produit contient des traces de l'amine N-(ferrocenylmethyl)-4-nitroaniline à cause de la cristallisation.

Le spectre UV-VIS (EtOH,  $\lambda(\text{nm})$ ) : représente les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) sont  $\lambda_{\text{max}1}=190.01$ ,  $\lambda_{\text{max}2}=399.91$  mais les  $\lambda_{\text{max}3}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  pour (NO<sub>2</sub>, CO).

Le spectre UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda(\text{nm})$ ) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=399.1$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  pour (NO<sub>2</sub>, CO).

### II.2.7. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)benzamide (b03)

Le cas de ce produit (b03) est le même que le (c03), dans la première méthode le produit n'est pas synthétisé mais avec la deuxième méthode y a un résultat avec un rendement acceptable 33.22 %.

Le produit obtenu sous forme des cristaux après la recristallisation dans le méthanol, les propriétés physiques de ce composé sont rassemblé dans le tableau II.6 :

**Le tableau II.6 :** les propriétés physiques de (b03) :

Le composé	Couleur	point de fusion (°C)	Rf
b03	brou de noix	186	0.29

A partir le spectre IR de se composé il y a l'absorption a  $1651\text{cm}^{-1}$  qui signifie à la présence de carbonyle d amide, a  $1340$  et  $1298\text{cm}^{-1}$  pour la fonction nitro, et pour le ferrocene a  $802,1000$  et  $1103$  et  $710$  et  $802\text{cm}^{-1}$  pour (phenyl-1,3-bisubstitué), et finalement  $3100$  (C-H Ar) et  $1596\text{cm}^{-1}$  pour le (C=C Ar).

**Remarque :** dans le spectre IR il y a une petite bande pour le (N-H), c'est à dire que notre produit contient des traces de l'amine N-(ferrocénylméthyl)-3-nitroaniline a cause de la cristallisation.

Le spectre UV-VIS (EtOH,  $\lambda(\text{nm})$ ) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=190.01$ ,  $\lambda_{\text{max}2}=399.91$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  (NO<sub>2</sub>, CO).

Le spectre UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda(\text{nm})$ ) : représente le  $\lambda_{\text{max}1}=399.1$  sont les transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  (NO<sub>2</sub>, CO)

### II.2.8. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)benzamide (a02)

A partir des résultats de la réaction de synthèse de composé (a01) (réaction entre l'amine N-(ferrocénylméthyl)-2-nitroaniline et l'anhydride acétique) nous essayons avec l'anhydride propionique mais aussi ne donne pas un résultat.

Mais quand on a utilisé le propionyle chlorure le produit obtenu avec un rendement de 25.2%, sous forme des cristaux après la recristallisation dans le méthanol.

On peut justifier ces résultats avec deux causes suivantes :

- ❖ L'encombrement stérique que fait par le groupe nitro dans la position ortho.
- ❖ Le faible groupe partant  $C_2H_5COO^-$  dans l'anhydride, en même temps une bonne groupe partant ( $Cl^-$ ) dans le propionyle chlorure. Le tableau II.7 ; Représente leurs propriétés physiques :

**Tableau II.7 :** les propriétés physiques de (a02) :

Le composé	point de fusion ( $^{\circ}C$ )	Rf
a02	112	0.35

A partir le spectre IR de ce composé il y a l'absorption à  $1660\text{ cm}^{-1}$  qui signifie à la présence de carbonyle d'amide, à  $1340$  et  $1298\text{ cm}^{-1}$  pour la fonction nitro, et pour le ferrocène à  $819$  et  $1110\text{ cm}^{-1}$  et  $752\text{ cm}^{-1}$  pour (phenyl-1,4-bisubstitué), et finalement  $1595\text{ cm}^{-1}$  pour le ( $C=C$  Ar).

**Remarque :** dans le spectre IR il y a une petite bande pour le (N-H), c'est à dire que notre produit contient des traces de l'amine N-(ferrocénylméthyl)-4-nitroaniline à cause de la cristallisation.

Le spectre UV-VIS (EtOH,  $\lambda$  (nm)) : représente le  $\lambda_{\max 1}=232$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\max 2}=419.05$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $NO_2$ , CO).

Le spectre UV-VIS ( $CHCl_3$ ,  $\lambda$ (nm)) : représente les  $\lambda_{\max 1}=239.64$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\max 2}=579.06$  sont les transition  $n \rightarrow \pi^*$  ( $NO_2$ , CO).

### II.2.9. Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)benzamide (a03)

Comme la réaction de synthèse du composé (a02) avec l'action de propionyle chlorure, le benzoyle chlorure réagit avec l'amine N-(ferrocénylméthyl)-2-nitroaniline et le produit (a03) obtenu avec le meilleur rendement 97.64%. Les cristaux de ce composé obtenu avec la

recristallisation dans le méthanol, Le tableau II.8 ; Représente les propriétés physiques de (a03) :

**Tableau II.8** : les propriétés physiques de (a03) :

Le composé	Couleur	Point de fusion (°C)
a03	rouge bourgogne	145

Le spectre IR signifie a la présence des groupes suivantes :

- > Le carbonyle de l'amide à  $1618\text{cm}^{-1}$ .
- > le nitro à 1332 et 1356.
- > Le ferrocène à 808, 999 et  $1103\text{cm}^{-1}$ .
- > phényl-1,2-bisubstitué à  $736\text{cm}^{-1}$ .
- > Phényl monosubstitué à 698 et  $736\text{cm}^{-1}$ .
- > C-H et C=C aromatique à 3110 et  $1570\text{cm}^{-1}$ .

La présence d'une petite bande N-H est la conséquence de la recristallisation, c'est à dire le produit contient des traces de l'amine ferrocénique.

Le spectre UV -VIS dans (EtOH,  $\lambda(\text{nm})$ ) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=332$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=419.05$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{NO}_2$ , CO).

Le spectre UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda(\text{nm})$ ) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=235.82$  et  $\lambda_{\text{max}2}=243.46$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar),  $\lambda_{\text{max}3}=579.05$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{NO}_2$ , CO).

Les chromophores (C=C, C=O et  $\text{NO}_2$ ) ont des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

L'auxochrome (N-R) un groupement saturé avec des électrons libres qui, quand il est relié à un chromophore modifie à la fois la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption, ont des transitions  $n \rightarrow \pi^*$ .

L'effet bathochrome : le déplacement vers des longueurs d'ondes plus grande du a une substitution ou a un effet de solvant moyennement non polaire comme le  $\text{CHCl}_3$ .

L'effet hypsochrome : le déplacement vers des longueurs d'ondes plus courte du a une substitution ou a un effet de solvant polaire comme EtOH.

L'effet hyperchrome (une augmentation de l'intensité d'absorption), l'effet hypochrome : une diminution de l'intensité d'absorption due à la différence de concentration de l'enchancements dans les deux domaines UV et VIS.

### II.3.Mécanismes réactionnels proposés :

À partir ces résultats nous proposons les mécanismes réactionnelles suivants :

Mécanisme réactionnelle de l'acylation d'une amine par l'anhydride. Il s'agit d'un mécanisme classique faisant intervenir deux étapes : une étape d'addition due à l'attaque nucléophile de l'azote de l'amine sur le carbone électrophile du groupement C=O de la fonction anhydride d'acide, suivie de l'étape d'élimination d'un ion éthanoate, transformé en un acide carboxylique par transfert très rapide d'un proton provenant de l'ion oxonium intermédiaire.

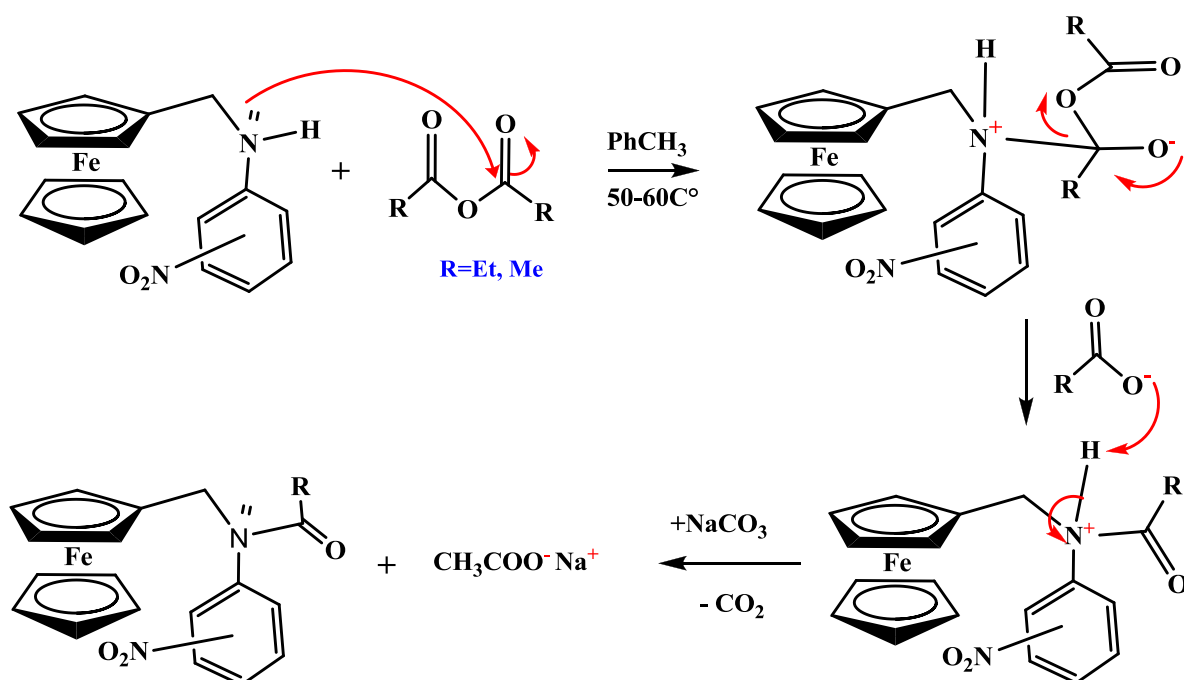


Schéma II.4 : *mecanisme reactionel de synthese des amides ferrocéniques par les anhydrides(a)*

Mécanisme réactionnelle de l'acylation d'une amine par les halogénures d'acides carboxyliques.



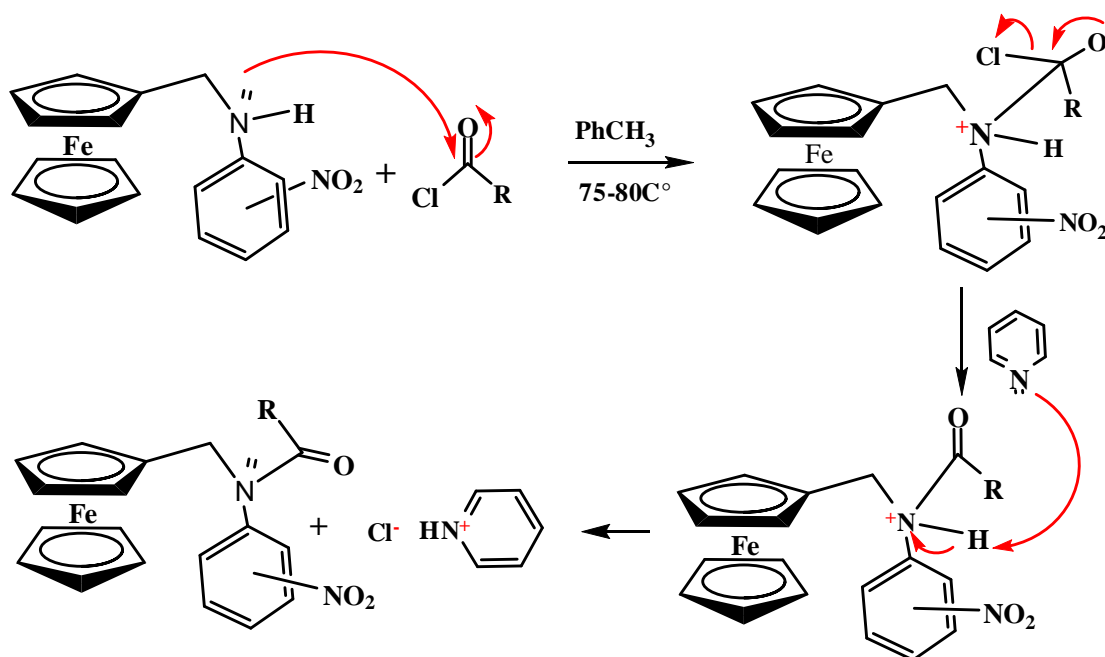


Schéma II.5 : *mécanisme réactionnel d'acylation par les dérivés halogénures d'acides carboxyliques (b<sub>1</sub>)*

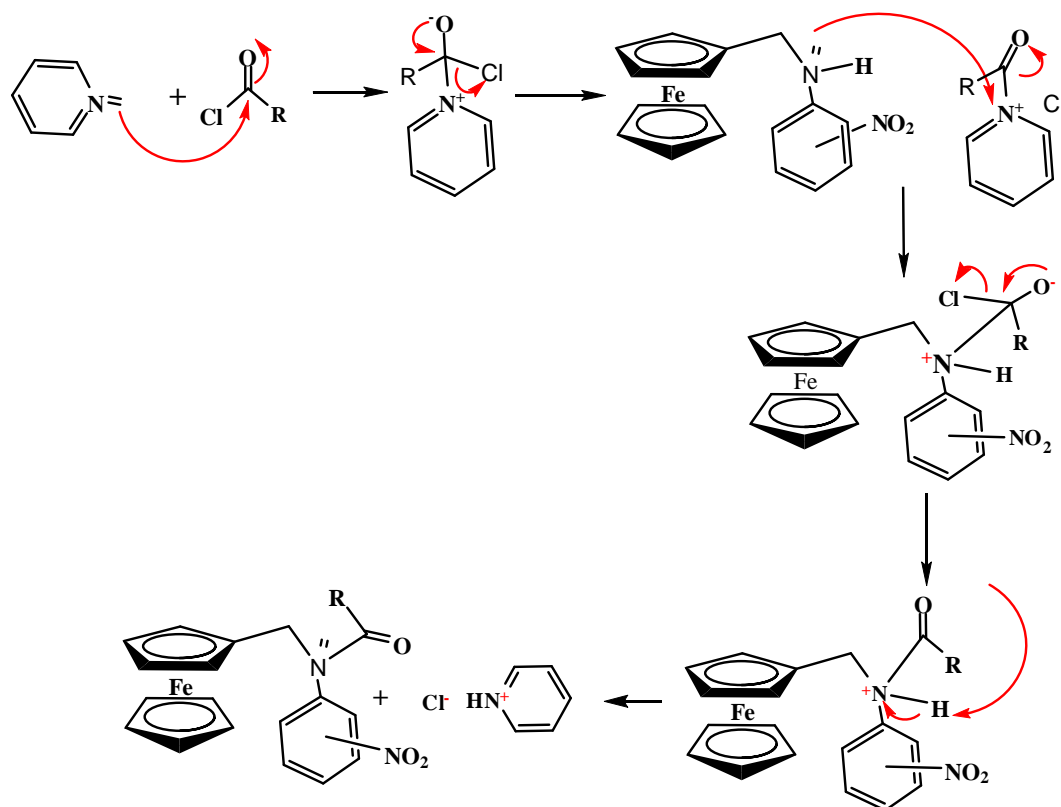


Schéma II.6 : *mécanisme réactionnel d'acylation par les dérivés halogénures d'acides carboxyliques (b<sub>2</sub>)*

L'eau permet de dissoudre le chlorhydrate de pyridinium formé au cours de la réaction et le transformer les halogénures d'acides carboxyliques en acides carboxyliques

La première filtration permet donc d'éliminer le sel de pyridinium.

Quant au lavage par le carbonate, il permet d'éliminer l'acide carboxylique et l'amine qui n'auraient pas réagi.

# **Conclusion générale**

## CONCLUSION GENERALE

Le présent travail est basé sur la synthèse des amides ferrocéniques aromatiques et leurs études spectroscopiques avec IR et UV-VIS à partir trois amines ferrocéniques suivantes :

- N-(ferrocenylmethyl)-2-nitroaniline.
- N-(ferrocenylmethyl)-3-nitroaniline.
- N-(ferrocenylmethyl)-4-nitroaniline.

On a utilisé avec les amines les deux familles de réactifs suivants :

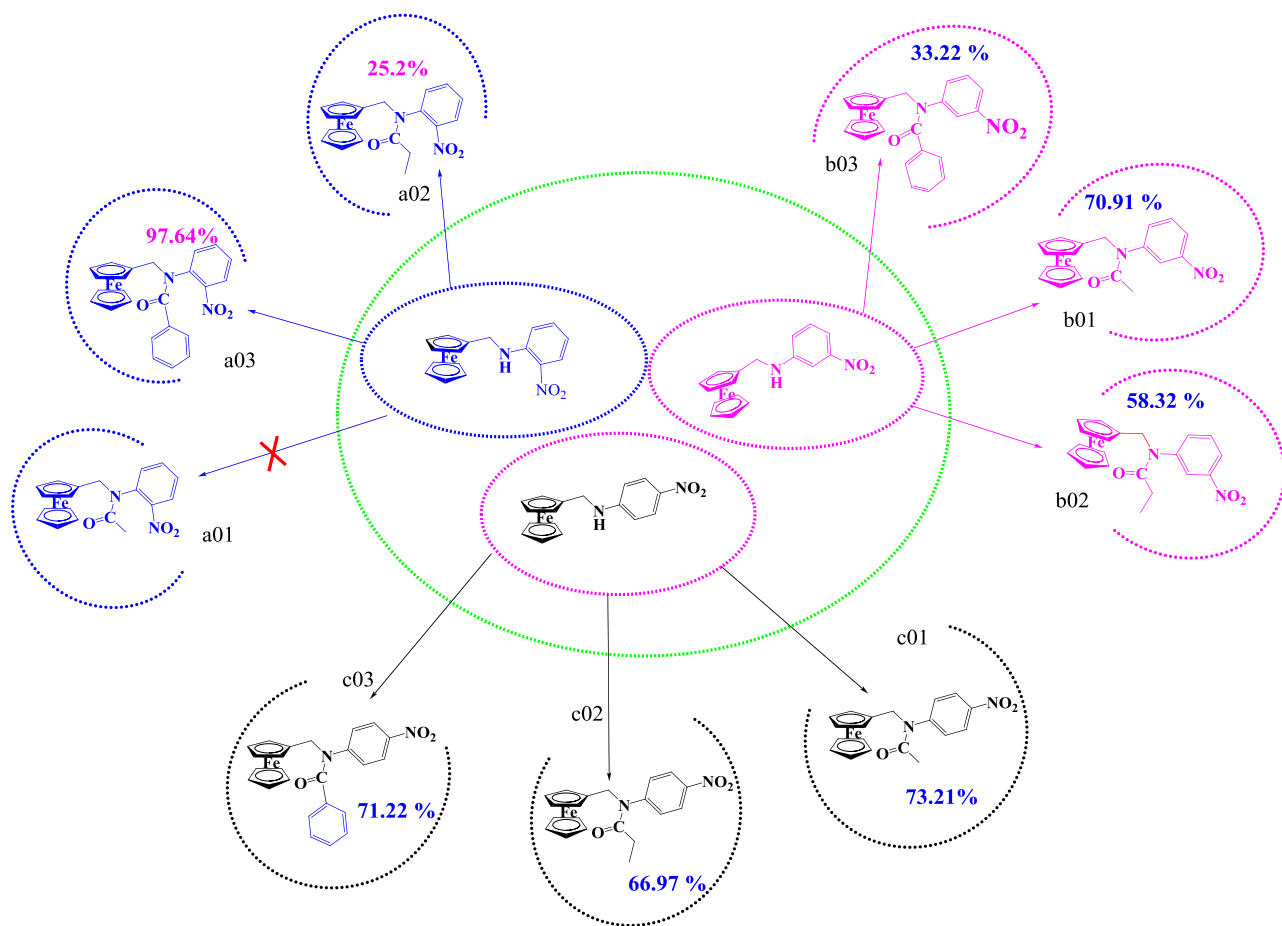
- Les anhydrides : anhydride acétique, propionique et benzoïque.
- Les dérivés halogénures d'acides carboxyliques : propionyle chloride, benzoyle chloride.

D'abord Le composé N-(ferrocenylmethyl)-2-nitroaniline ne donne pas résultat avec l'anhydride acétique et propionique mais avec les deux dérivés acides carboxyliques halogénés donne des amides ferrocéniques avec le meilleur rendement dans ce travail R= 97.64 %.

En suite Le composé N-(ferrocenylmethyl)-3-nitroaniline ne donne pas des résultats avec l'anhydride benzoïque, mais avec les anhydrides : acétique, propionique et benzoyle chloride. Donne des amides ferrocéniques avec le meilleur rendement 70.91 %,

Enfin Le composé N-(ferrocenylmethyl)-3-nitroaniline ne donne pas des résultats aussi avec l'anhydride benzoïque, mais avec les anhydrides : acétique, propionique et benzoyle chloride, le meilleur rendement et avec l'anhydride propionique R= 73.21%,

L'identification de ces amides a été effectuée avec l'infrarouge et l'UV-VIS, ces deux méthodes ne permettent pas de déterminer les structures complètes des composés mais permettent de confirmer la présence des fonctions principales du composé.



***Chapitre III :***  
***Synthèse des amides ferrocéniques***

### III.1. Conditions générales du travail :

#### III.1.1. Les solvants et les réactifs utilisés :

- toluène comme solvant de mélange réactionnel.
- Dichlorométhane et le chloroforme pour l'extraction liquide-liquide.
- Chloroforme comme phase mobile dans le CCM.
- méthanol et l'acétone pour la recristallisation.
- Carbonate de sodium pour éliminer l'acide formé.
- MgSO<sub>4</sub> pour le séchage de la phase organique.
- Gel de silice comme phase stationnaire dans la Plaque CCM.
- Pyridine.

#### III.1.2. Les appareils utilisés :

- *Rota vapeur* : Heidolph, Laborota 4002control,
- *Spectrophotomètre IR* : Les spectres infrarouges sont enregistrés par un appareil à transformateur de Fourier FTIR 830 marque SHIMADZU. Les produits solides sont analysés sous forme de pastilles de KBr.
- *Spectrophotomètre UV-VIS* : UNICAM, HERIOS 8 domaine de balayage 190-800 nm
- *Point de fusion* : Les points de fusion ont été obtenus grâce à un appareil de mesure de point de fusion de marque Gallenkamp. Les valeurs obtenues ne sont pas corrigées.

#### **REMARQUE :**

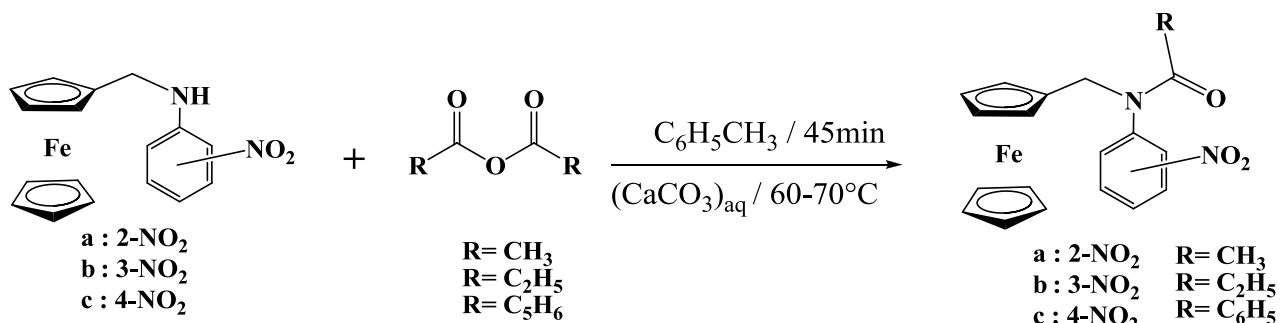
La CCM est utilisée pour suivre l'avancement de la réaction.

### III.2. Procédure générale de la synthèse :

Dans ce travail nous avons synthétisé des amides ferrocéniques selon un mécanisme de substitution nucléophile, la synthèse sera faite avec deux procédés suivant :

#### ❖ Procédure 1 :

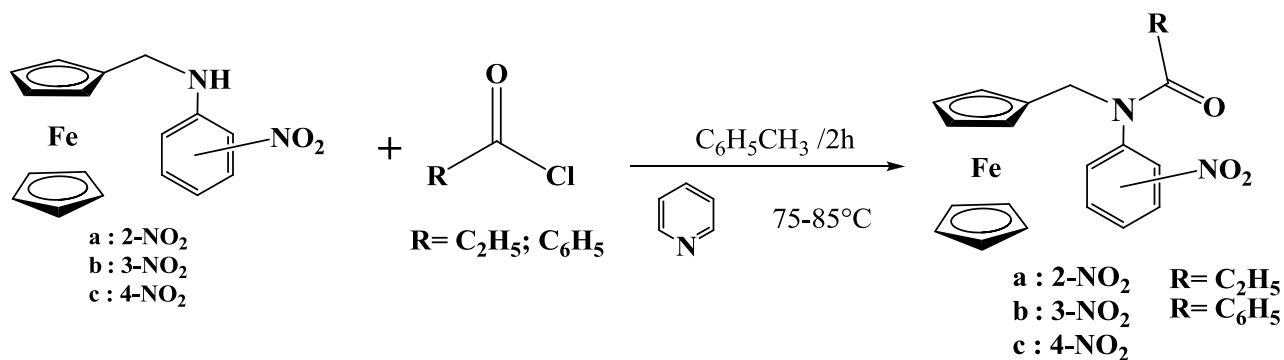
Réaction entre une amine ferrocénique substituée N-(ferrocénylméthyl)-2, 3, 4-nitroaniline et un anhydride, le schéma III.1. résume la procédure 1.



Procédure 1

Schéma III.1 : Procédure 1 de synthèse

❖ **Procédure 2 :** Réaction entre une amine ferrocénique (N-ferrocénylméthylaniline) et des halogénures d'acides carboxyliques le schéma III.2 resume la procedure 2.



Procédure 2

Schema III.2 : Procédure 2 de synthese

### III.3. Mode opératoire de synthèse des amides ferrocéniques :

#### III.3.1. Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)acetamide (c 01)

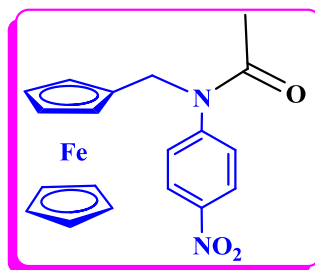


Figure. III.1 : structure de composé (c 01)

Dans un bicol de 250 ml, muni d'un réfrigérant sous azote (système ferme) avec l'agitation magnétique, on y introduit le N-(ferrocénylméthyl)-4-nitroaniline (3g, 7.4mmol) et l'anhydride acétique (1.776, 17,4mmol) avec agitation et chauffage entre 60-70°C, pendant 45



minutes. On verse l'eau distillée dans le mélange réactionnel pour éliminer l'excès d'anhydride avec une forte agitation. Après 10 minutes on ajoute 10 ml de carbonate de sodium (2.5g/250ml) au but d'éliminer l'acide formé et on l'extrait la phase organique avec le chloroforme et séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après filtration et l'évaporation du solvant, on obtient un produit solide qui est cristallisé dans le méthanol pour donner 2,629 g des cristaux d'une couleur cramoisi avec un rendement de 73.21 %, le point de fusion est 159 °C, et de R<sub>f</sub>=0.23 avec le chloroforme comme phase mobile. .

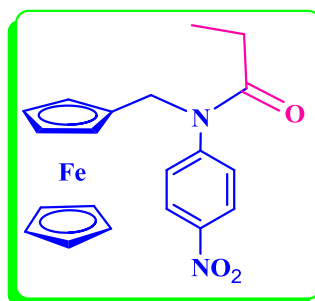
**IR (KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ ) :** 823, 999 et 1105 (Fc).1664 (C= O).1340 (C-NO<sub>2</sub>).823 (phenyl-1,4-bisubstitué)

1593 (C=C Ar). 3076 (C-H Ar).

Le spectre UV –VIS dans (EtOH,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=212.91$   $\lambda_{\text{max}2}=300.73$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}3}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$ (NO<sub>2</sub>, CO)

Le spectre UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=243.46$   $\lambda_{\text{max}2}=251.09$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}3}=571.43$ ,  $\lambda_{\text{max}4} =784.76$  sont la transitions  $n \rightarrow \pi^*$ (NO<sub>2</sub>, CO).

### III.3.2.Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)propionamide (c02)



**Figure. III.2 :** structure de composé (c 02)

Dans un bicol de 250 ml, muni d'un réfrigérant sous azote (système ferme) avec l'agitation magnétique, on y introduit le N-(ferrocenylmethyl)-4-nitroaniline (3g, 7.4mmol) et l'anhydride propionique (2,264g, 17.399mmol) avec agitation et chauffage entre 60 et70 °C pendant 45 minutes. On verse l'eau distillée dans le mélange réactionnel pour éliminer l'excès d'anhydride avec une forte agitation. Après 10 minutes on ajoute 10 ml de carbonate de sodium (2.5g/250ml) au but d'éliminer l'acide formé et on l'extrait la phase organique avec le chloroforme et séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après filtration et l'évaporation du solvant, on obtient un produit solide qui est cristallisé dans le méthanol pour donner 2.482g des cristaux d'une

couleur café au lait avec un rendement de 66.97 %, de point de fusion 169°C, et de  $R_f = 0.34$  avec le chloroforme comme phase mobile.

**IR (KBr,  $\text{vcm}^{-1}$ ) :** 819 et 1110  $\text{cm}^{-1}$  (Fc).1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).1340 et 1298  $\text{cm}^{-1}$  (C-NO<sub>2</sub>).752  $\text{cm}^{-1}$  (phényl-1,4-bisubstitué).3090  $\text{cm}^{-1}$  (C-H Ar).1595 (C=C Ar).

Le spectre UV-VIS (EtOH,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=209.09$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=377.09$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$ (NO<sub>2</sub>, CO)

Le spectre UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda$  (nm)) : représente les :  $\lambda_{\text{max}1}=243.64$ ,  $\lambda_{\text{max}1}=251.09$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=567.62$ ,  $\lambda_{\text{max}2}=777.14$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$ (NO<sub>2</sub>, CO).

### III.3.3.Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)benzamide (c03)

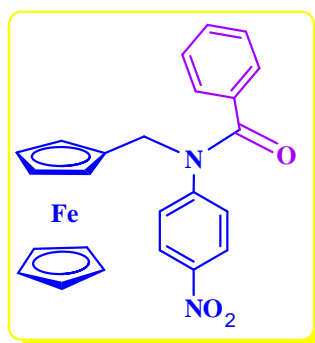


Figure. III.3 : structure de composé (c 03)

#### Procédure 1 :

Dans un bicol de 250 ml, muni d'un réfrigérant sous azote (système ferme) avec l'agitation magnétique, on y introduit le N-(ferrocenylmethyl)-4-nitroaniline (0.5, 1,364mmol) et d'anhydride benzoïque (0,656g, 2.9mmol) dans 10ml du toluène avec l'agitation et chauffage entre 60 et 70 °C, pendant 45-120 minutes. Ne réagit pas

#### Procédure 2 :

Une quantité de (2.5g, 6.82 mmol) de N-(ferrocenylmethyl)-4-nitroaniline,(1.146g, 14,5mmol) de benzoyle chloride et (1,146g, 14.5mmol) de pyridine sont placées dans un ballon de 250 ml, équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique avec chauffage a 80-85°C pendant 120 minutes, le système est sous azote .on ajoute l'eau distillé avec l'agitation à chaud pendant 15 minutes.

Après l'extraction avec le chloroforme, séchage avec  $\text{MgSO}_4$ , filtration et l'évaporation du solvant on obtient un solide cristallisé dans le méthanol pour donner 2,433 g des cristaux d'une couleur bistre avec un rendement de 71.22 %, la point de fusion  $152\text{ }^\circ\text{C}$  est et  $R_f=0.28$  avec le chloroforme comme phase mobile.

**IR (KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ ) :** 819 et  $1099\text{cm}^{-1}$  (Fc).  $1662\text{ cm}^{-1}$  (C=O).  $1358$  et  $1525\text{cm}^{-1}$  (C- $\text{NO}_2$ ).  $784\text{ cm}^{-1}$  (phényl-1,4-bisubstitué).  $707$  et  $734\text{ cm}^{-1}$  (phénylmono substitué).  $3080-3150\text{ cm}^{-1}$  (C-H Ar).  $1593$  (C=C Ar).

Le spectre UV-VIS (EtOH,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=190.01$ ,  $\lambda_{\text{max}2}=399.91$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}3}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  pour ( $\text{NO}_2$ , CO).

Le spectre UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=399.1$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  pour ( $\text{NO}_2$ , CO).

### III.3.4. Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)acetamide (b01)

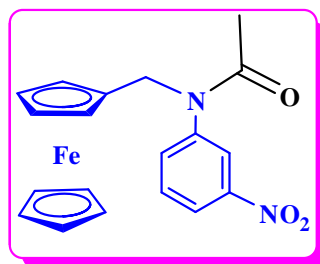


Figure.III.4 : structure de composé (b 01)

Dans un bicol de 250 ml, muni d'un réfrigérant sous azote (système ferme) avec l'agitation magnétique, on y introduit le N-(ferrocenylmethyl)-3-nitroaniline (3g, 7.4mmol) et l'anhydride acétique (1.776, 17,4mmol) avec agitation et chauffage entre  $60$  et  $70\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 45 minutes. On verse l'eau distillée dans le mélange réactionnel pour éliminer l'excès d'anhydride avec une forte agitation. Après 10 minutes on ajoute 10 ml de carbonate de sodium (2.5g/250ml) au but d'éliminer l'acide formé et on l'extrait la phase organique avec le chloroforme et séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après filtration et l'évaporation du solvant, on obtient un produit solide qui est cristallisé dans le méthanol pour donner 2,521g des cristaux avec un rendement de 70.91 %, point de fusion  $135\text{ }^\circ\text{C}$ , et de

$R_f=0.21$  avec le chloroforme comme phase mobile. .

**IR (KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ ) :** 819,999 et  $1105\text{ cm}^{-1}$  (Fc).  $1656\text{ cm}^{-1}$  (C= O).  $1350$  et  $1531\text{ cm}^{-1}$  (C- $\text{NO}_2$ ).  $694$  et  $819\text{ cm}^{-1}$  (phényl-1,3-bisubstitué).  $3058\text{ cm}^{-1}$  (C-H Ar).  $1612\text{ cm}^{-1}$  (C=C Ar).

Le spectre UV-VIS dans (EtOH,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\max 1}=232$   $\lambda_{\max 2}=242.45$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\max 4}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{NO}_2$ , CO)

Le spectre UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\max 1}=239.64$   $\lambda_{\max 2}=251.09$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\max 3}=571.43$ ,  $\lambda_{\max 4}=780.95$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{NO}_2$ , CO).

### III.3.5.Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)proionamide (b02)

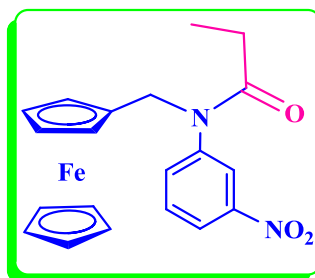


Figure. III.5 : structure de composé (b 02)

Dans un bicol de 250 ml, muni d'un réfrigérant sous azote (système ferme) avec l'agitation magnétique, on y introduit le N-(ferrocenylmethyl)-3-nitroaniline (3g, 7.4mmol) et l'anhydride propionique (2,264g, 17.399mmol) avec agitation et chauffage entre 60 et 70 °C pendant 45 minutes. On verse l'eau distillée dans le mélange réactionnel pour éliminer l'excès d'anhydride avec une forte agitation. Après 10 minutes on ajoute 10 ml de carbonate de sodium (2.5g/250ml) au but d'éliminer l'acide formé et on l'extrait la phase organique avec le chloroforme et séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après filtration et l'évaporation du solvant, on obtient un produit solide qui est cristallisé dans le méthanol pour donner 2,161g de cristaux d'une couleur brique avec un rendement de 58.32 %, point de fusion 118°C, et de  $R_f=0.16$  avec le chloroforme comme phase mobile.

**IR (KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ ) :** 806,1004 et 1103  $\text{cm}^{-1}$  (Fc).1651  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).1350 et 1529  $\text{cm}^{-1}$  (C- $\text{NO}_2$ ).690 et 769  $\text{cm}^{-1}$  (phényl-1,3-bisubstitué).3078 (C-H Ar).1616  $\text{cm}^{-1}$  (C=C Ar). 2939  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ). 2871( $\text{CH}_3$ ).

A partir de spectre UV-VIS dans (EtOH,  $\lambda$  (nm)) les  $\lambda_{\max 1}=209.0$ ,  $\lambda_{\max 2}=239.64$  et  $\lambda_{\max 3}=299.64$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\max 4}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{NO}_2$ , CO).

Le spectre UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda$  (nm)) représente les  $\lambda_{\max 1}=243.46$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\max 2}=567.6$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{NO}_2$ , CO).

### III.3.6.Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)benzamide (b03)

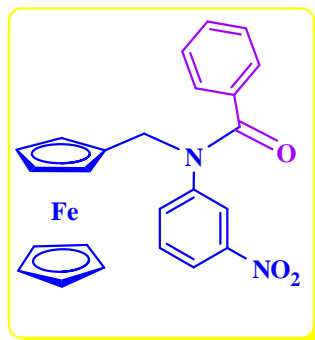


Figure. III.6 : structure de composé (b 03)

#### Procédure 1 :

Dans un bicol de 250 ml, muni d'un réfrigérant sous azote (système ferme) avec l'agitation magnétique, on y introduit le N-(ferrocénylméthyl)-3-nitroaniline (0.5g, 1,364mmol) et d'anhydride benzoïque (0,656g, 2.9mmol) dans 10ml du toluène avec l'agitation et chauffage entre 60 et 70 °C, pendant 45-120 minutes. Ne réagit pas

#### Procédure 2 :

Une quantité de (2.5g, 6.82 mmol) N-(ferrocénylméthyl)-3-nitroaniline, et (2,038g, 14,5mmol) de chlorure de benzoyle et (1.146g, 14,5mmol) de pyridine et 10 ml de toluène sont placées dans un ballon de 250 ml, équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique avec chauffage a 80-85°C pendant 120minutes, le système est sous azote .on ajoute l'eau distillé avec l'agitation à chaud pendant 10 minutes. Après l'extraction de la phase organique avec le chloroforme, séchage avec MgSO<sub>4</sub>, filtration et l'évaporation du solvant on obtient un solide cristallisé dans le méthanol pour donner 1.135g des cristaux d'une couleur brou de noix avec un rendement de 33.22 %, la point de fusion est 186°C et R<sub>f</sub> =0.29 avec le chloroforme comme phase mobile.

**IR (KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ ) :** 802,1000 et 1103  $\text{cm}^{-1}$  (Fc).1651 $\text{cm}^{-1}$  (C=O).1353 $\text{cm}^{-1}$  (C-NO<sub>2</sub>).710 et 802

$\text{cm}^{-1}$  (phényl-1,3-bisubstitué).736 et 802  $\text{cm}^{-1}$  (phénylmono substitué).3100 $\text{cm}^{-1}$  (C-H Ar).1596  $\text{cm}^{-1}$  (C=C Ar).

Le spectre UV –VIS (EtOH,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}$ =190.01,  $\lambda_{\text{max}2}$ =399.91 sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}$ =400 sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  (NO<sub>2</sub>, CO).

Le spectre UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=399.1$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=400$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$ ( $\text{NO}_2$ , CO)

### III.3.7.Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)acetamide (a01)

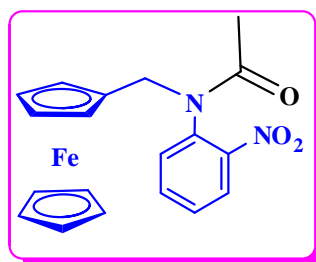


Figure. III.7 : structure de composé (a 01)

Dans un bicol de 250 ml, muni d'un réfrigérant sous azote (système ferme) avec l'agitation magnétique, on y introduit le N-(ferrocenylmethyl)-2-nitroaniline (0.5g, 1,364mmol) et l'anhydride acétique (0,296g, 2,9mmol) avec agitation et chauffage entre 60 et70 °C, pendant 45-180 minutes. Ne réagit pas.

### III.3.8.Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)propionamide (a02)

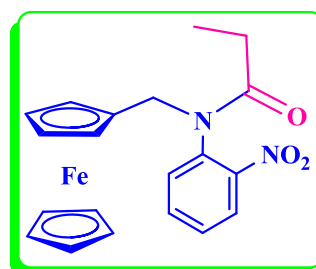


Figure. III.8 : structure de composé (a 02)

**Procédure 1 :** Dans un bicol de 250 ml, muni d'un réfrigérant sous azote (système ferme) avec l'agitation magnétique, on y introduit le N-(ferrocenylmethyl)-2-nitroaniline (2.5g, 6.82 mmol) et l'anhydride acétique (1.480g, 14,5 mmol) avec agitation et chauffage entre 60 et70 °C, pendant 45-180 minutes. Ne réagit pas.

#### **Procédure 2:**

Une quantité de (2.5g, 6.82 mmol) de N-(ferrocenylmethyl)-2-nitroaniline,(0.268g, 2.9mmol)de propionyle chloride et (2,683g, 14.5mmol)de pyridine sont placées dans un ballon de 250 ml, équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique avec chauffage à 80-85 °C pendant 120 minutes, le système est sous azote .on ajoute l'eau distillé avec l'agitation à chaud pendant 10 minutes.

Après l'extraction de la phase organique avec le chloroforme, séchage avec  $\text{MgSO}_4$ , filtration et l'évaporation du solvant on obtient un solide cristallisé dans le méthanol pour donner 0.156g des cristaux avec un rendement de 25.2 %, la point de fusion  $112^\circ\text{C}$  est et  $R_f = 0.35$  avec le chloroforme comme phase mobile.

**IR (KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ ) :** 999 et  $1103\text{cm}^{-1}$  (Fc).  $1620\text{cm}^{-1}$  (C=O).  $1332$  et  $1355\text{cm}^{-1}$  (C- $\text{NO}_2$ ).  $736\text{cm}^{-1}$  (phenyl-1,2-bisubstitué).  $1569\text{cm}^{-1}$  (C=C Ar).

Le spectre UV-VIS (EtOH,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=232$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=419.05$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{NO}_2$ , CO).

Le spectre UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\text{max}1}=239.64$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\text{max}2}=579.06$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{NO}_2$ , CO).

### III.3.9.Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)benzamide (a03)

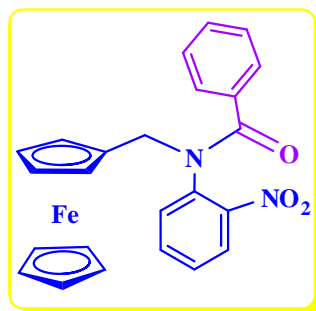


Figure. III.9 : structure de composé (a03)

Une quantité de (0.5g, 1,364mmol) N-(ferrocenylmethyl)-2-nitroaniline, (0,656g, 2.9mmol) benzoyle chloride et (1,146g,14.5mmol) de pyridine et 10 ml de toluène sont placées dans un ballon de 250 ml, équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique avec chauffage a  $80-85^\circ\text{C}$  pendant 120 minutes , le système est sous azote .on ajoute l'eau distillé avec l'agitation à chaud pendant 10 minutes.

Après l'extraction de la phase organique avec le chloroforme, séchage avec  $\text{MgSO}_4$ , filtration et l'évaporation du solvant on obtient un solide cristallisé dans le méthanol pour donner 4.002 g des cristaux d'une couleur rouge bourgogne avec un rendement de 97.64 %, point de fusion est  $145^\circ\text{C}$ .

**IR (KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ ) :** 808, 999 et  $1103\text{cm}^{-1}$  (Fc).  $1618\text{cm}^{-1}$  (C=O).  $1332$  et  $1356\text{cm}^{-1}$  (C- $\text{NO}_2$ ).  $736\text{cm}^{-1}$  (phenyl-1,2-bisubstitué).  $698$  et  $736\text{cm}^{-1}$  (phenylmono substitué).  $1570\text{cm}^{-1}$  (C=C Ar).

Le spectre UV-VIS dans (EtOH,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\max 1}=332$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar) et  $\lambda_{\max 2}=419.05$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  (NO<sub>2</sub>, CO).

Le spectre UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda$  (nm)) : représente les  $\lambda_{\max 1}=235.82$  et  $\lambda_{\max 2}=243.46$  sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour (Fc, Ar),  $\lambda_{\max 3}=579.05$  sont les transitions  $n \rightarrow \pi^*$ (NO<sub>2</sub>, CO).



**ملخص :** تم انجاز هذا العمل في مخبر الكيمياء التحليلية بقسم الكيمياء بجامعة ورقلة حيث تم بنجاح تصنيع وتنقية والتعرف طيفيا على ثمانية أميدات فيروسينية أروماتية ذات الصيغة ( $C_{18}H_{15}FeN_2O_3R$ ,  $R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) انطلاقا من ثلاثة أمينات فيروسينية أروماتية ذات الصيغة ( $C_{17}H_{16}FeN_2O_2$ ). تم اجراء التفاعلات بطريقتين الأولى مفاعلة الأمينات الفيروسينية مع بلا ماء حيث تحصلنا من خلالها على أربعة أميدات. أما الطريقة الثانية فقمنا بمفاعلة الأمينات الفيروسينية مع مركب من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية الهالوجينية حيث تحصلنا على أربعة أميدات أيضا .

اعتمادا على الألية المقترحة للتفاعلات والتي تنفي وجود احتمالات لتكون نواتج اخرى و باستعمال التحليل الطيفي بتقنيتي IR و UV-VIS تم اثبات الوظائف الأساسية و الانتقالات الالكترونية للأميدات المصنعة.

**الكلمات المفتاحية:** أميدات فيروسينية أروماتية , أمينات فيروسينية أروماتية, الالية, التحليل الطيفي

**Résumé :** Ce travail a été effectués au sein du laboratoire de chimie analytique de département de chimie à l'université de Ouargla, où nous avons synthétisé, purifier et identifier huit amides ferrocéniques aromatiques de formule ( $C_{18}H_{15}FeN_2O_3R$ ,  $R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) à partir de trois amines ferrocénique de formules ( $C_{17}H_{16}FeN_2O_2$ ), les réactions sont faites avec deux méthodes, le première est une réaction entre l'amine ferrocénique et l'anhydride, cette méthode résulte quatre produits. La deuxième méthode est une réaction entre l'amine ferrocénique et un Dérivés halogénures d'acides carboxyliques, cette méthode résulte quatre produits aussi.

A partir du mécanisme proposé qu'éloigner les possibilités de formation des autres produit et avec l'utilisation d'analyse spectroscopique IR et UV-VIS nous avons déterminé les fonctions principales des amides et leurs transitions électroniques.

**Mots clés :** amides ferrocéniques aromatiques, amines ferrocénique aromatiques, mecanisme , analyse spectroscopique.

**Abstract:** This work was performed in the laboratory of Analytical Chemistry Department of Chemistry at the University of Ouargla, where we synthesize, purify and identify eight ferrocene aromatic amides of formula ( $C_{18}H_{15}FeN_2O_3R$ ,  $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) from three-ferrocene amines of formulas ( $C_{17}H_{16}FeN_2O_2$ ), reactions were done with two methods, the first is a reaction between the ferrocene amine and anhydride, this method results four products. The second method is a reaction between the ferrocene amine and the carboxylic halides of acids derivative this method results also four products.

From the proposed mechanism which denies training opportunities and other products with the use of IR spectroscopic analysis and UV-VIS we determined the main functions of amides and their electronic transitions.

**significant:** ferrocene aromatic amides, ferrocene aromatic amines, mecanisme, spectroscopic analys