

UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA

Faculté des Sciences et de la Technologie et Science de la matière

Département de Génie des Procédés



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine Sciences et Technologie

Filière Génie des Procédés

Spécialité Génie de l'environnement

Présenté Par : ZERARI Abdelghafour

Thème

**SYNTHESE, SEPARATION ET IDENTIFICATION
DE M-NITROPHENYLFERROCENE MONO ET
BIS-SUBSTITUE**

Devant le jury :

M^{elle} SOUAD. ZIGHMI

Présidente

UKM Ouargla

M^{me} SOULEF. BENABDESSALAM

Encadreur

UKM Ouargla

M^{me} ZAOUIA. KENDEUR

Examineur

UKM Ouargla

Année Universitaire : 2012 /2013

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le cadre d'un stage de fin d'études pour l'obtention du diplôme de master en génie de procédés option Génie de l'environnement sous la direction du Madame Ben Abdessalam Soulef, à qui je tiens à adresser mes plus vifs remerciements pour m'avoir encadré. Je lui exprime ma sincère gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail.

Je dois une reconnaissance particulière au membre de juré qu'ils puissent trouver ici l'expression de ma reconnaissance, de mes respects et de mes plus vifs remerciements pour ses conseils.

Je remercie également tous les enseignants du département de génie de l'environnement pour la bonne formation.

Des grands remerciements à monsieur Segni A, pour l'aide et leurs conseils.

Enfin, que tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la bonne marche de ce travail et la réalisation de ce mémoire trouvent ici l'expression de mes reconnaissances et de mes remerciements les plus profonds.

A mes parents.

A mes frères et ma soeur

Vous vous êtes dépensés pour moi sans compter.

En reconnaissance de tous les sacrifices consentis par tous
et chacun pour me permettre d'atteindre cette étape de ma
vie.

Avec toute ma tendresse.

A mes oncles, tantes, cousins et cousines.

Vous avez de près ou de loin contribué à ma formation.

Affectueuse reconnaissance

A mes camarades d'auditoires et tous ceux de la faculté des sciences de l'Université
d'ouargla.

Je dédie ce travail.

ABDELGHAFOUR

Liste de figure

Figure 1: Ferrocène sous forme poudre.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 2 : représentation du ferrocène.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3 : diagramme d'énergie des orbitales moléculaires d'un ferrocène	Erreur ! Signet non défini.
Figure 4 : les deux conformations principales du ferrocène.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 5 : potentiels d'oxydo-réduction de couples de ferrocène (Fe^{2+})/ferrocénium (Fe^{3+}) diversement substitués	Erreur ! Signet non défini.
Figure 6 : intermédiaires du ferrocène utilisés pour l'incorporation des hétéroatomes.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 7 : formation des lithioferrocènes en utilisant le n- ou le t-BuLi	Erreur ! Signet non défini.
Figure 8 : sel d'aryldiazonium.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 9 : Synthèse de sels de diazonium aromatiques	Erreur ! Signet non défini.
Figure 10: Mécanisme d'obtention de sel de diazonium aromatique	Erreur ! Signet non défini.
Figure 11: Mécanisme de transfert d'électron dans la dédiazotation homolytique	Erreur ! Signet non défini.
Figure 12 : réaction de synthèse des sels de diazonium	Erreur ! Signet non défini.
Figure 13 : stabilité d'aryle diazonium.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 14 : stabilité d'aryldiazonium substitué	Erreur ! Signet non défini.
Figure 15 : préparation de m-nitroaniline.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 16 : réaction de m-nitroaniline avec nitrite de sodium.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 17 : Produit final.	Erreur ! Signet non défini.
Figure 18 : Réactions de synthèse m-nitrophénylferrocène mono et bis-substitués...	Erreur ! Signet non défini.
Figure 19 : Les étapes de chromatographie sur couche mince.	Erreur ! Signet non défini.
Figure 20: séparation par colonne chromatographique	Erreur ! Signet non défini.
Figure 21: spectre infrarouge de m-nitrophénylferrocène mono substitué.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 22: spectre infrarouge de m-nitrophénylferrocène bis-substitué.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 23 : spectre UV de ferrocène.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 24 : spectre UV de m-nitrophénylferrocène monosubstitué	Erreur ! Signet non défini.
Figure 25 : spectre UV de m-nitrophénylferrocène bis-substitué.....	Erreur ! Signet non défini.

Liste de tableau

Tableau 1 : réactifs et solvants	Erreur ! Signet non défini.
--	------------------------------------

Liste des abréviations

B	Bore
Br	brome
Bu	groupement Butyle
Cu	cuivre
Et	groupement éthyle
Fe	fer
F	fluore
G	adduit
Hg(OAC) ₂	Diacétate de mercure
I	iode
Li	lithium
IR	infrarouge
NBS	bromosuccinimide
Sn	étain
TMEDA	tétraméthyléthylènediamine
<i>t</i> -BuLi	tert-butyllithium
UV	ultraviolet

Table de matière

Introduction :	Erreur ! Signet non défini.
CHAPITRE I : CHIMIE DE FERROCENE	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
I.1. Généralités :	Erreur ! Signet non défini.
I.1.2. Propriétés :	Erreur ! Signet non défini.
I.1.2.1. Substitution :	Erreur ! Signet non défini.
I.2. L'arylation par sel diazonium :	Erreur ! Signet non défini.
I.2.1. Synthèse :	Erreur ! Signet non défini.
I.2.2. Réactivité :	Erreur ! Signet non défini.
I.3. Génération de radicaux aryles à partir de sels de diazonium aromatiques :	Erreur ! Signet non défini.
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
II.1. La synthèse de 3-nitrophénylferrocène mono et bis-substitué :	Erreur ! Signet non défini.
II.1.1. Condition générale de travail :	Erreur ! Signet non défini.
II.1.2. La Diazotation et synthèse des sels de diazonium :	Erreur ! Signet non défini.
II.1.2.1. Mode opératoire :	Erreur ! Signet non défini.
II.1.2.2. Arylation de ferrocène :	Erreur ! Signet non défini.
II.2. Techniques analytiques et identification :	Erreur ! Signet non défini.
II.2.1. Séparation de produit par voie chromatographique:	Erreur ! Signet non défini.
II.2.1.1. Définition :	Erreur ! Signet non défini.
II.2.1.1.1. Chromatographie sur couche mince :	Erreur ! Signet non défini.
II.2.1.1.2. Chromatographie sur colonne	Erreur ! Signet non défini.
II.3. Les analyses spectrales :	Erreur ! Signet non défini.
II.3.1. Spectroscopie IR :	Erreur ! Signet non défini.
II.3.2. Spectroscopie UV-visible :	Erreur ! Signet non défini.
II.3.2.1. Principe :	Erreur ! Signet non défini.
II.4. Interprétation et discussion des résultats :	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion :	Erreur ! Signet non défini.

Introduction :

Un volet de la recherche en chimie organique consiste à s'intéresser aux réactions chimiques. Cette approche s'appelle la méthodologie de synthèse et elle a pour but de développer ou d'améliorer des réactions de manière à les rendre plus simples, plus efficaces, plus propres ou moins coûteuses. *In fine*, cela permet de préparer facilement des molécules présentant des structures de plus en plus complexes dont les propriétés pourront être étudiées.

L'étude méthodologique nécessite un important travail de paillasse pour, à la fois, déterminer les meilleures conditions dans lesquelles réaliser une réaction, et aussi pour comprendre le mécanisme de cette réaction afin d'avoir des clés d'amélioration.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à l'arylation de ferrocène par les sels de diazonium pour former et synthétiser de m-nitrophénylferrocène mono et bis-substitué, et ce travail est l'un de plusieurs travaux dans le domaine de synthèse des produits à base de ferrocène qui n'a cessé de susciter l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs.

Le ferrocène c'est un composé très intéressant du fait de sa grande stabilité mais également de sa grande versatilité. Une chimie extrêmement riche s'est particulièrement développée dans le domaine de la synthèse organique mais également en catalyse homogène asymétrique.

Le ferrocène se comporte comme un composé aromatique activé : les cycles cyclopentadiényles peuvent ainsi subir des substitutions électrophiles avec une vitesse 3×10^6 fois supérieure à celle du benzène. Ainsi, l'acylation de Friedel-Craft conduit à des cétones ferrocéniques qui peuvent être réduites en alcools secondaires comportant un carbone asymétrique.

Dans notre travail, on s'intéresse à la synthèse de m-nitrophénylferrocène mono et bis-substitué, ainsi que son identification par les différentes techniques analytiques : spectroscopie infrarouge, spectroscopie ultraviolet.

Le manuscrit est subdivisé en deux parties : une partie théorique dans laquelle on rassemble quelques généralités sur le ferrocène, et une deuxième partie qui consiste en un travail expérimental (les réactifs utilisés....), une interprétation et discussion des résultats, et enfin une conclusion.

I.1. Généralités sur le ferrocène [1] :

Le ferrocène est un composé organométallique de formule $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Il se présente sous forme d'un solide orange avec une odeur caractéristique (**figure 1**). Il fait partie de la famille des métallocènes.



Figure 1: Ferrocène sous forme poudre

Ils sont aussi appelés composés « sandwich ». Comme pour beaucoup de produits, la première synthèse du ferrocène fut accidentelle. En 1951, Pauson et Kealy obtinrent une poudre orangée, d'une remarquable stabilité au lieu du fulvalène désiré (**figure2**). Puis, grâce aux résultats d'analyses aux rayons-X, Fischer proposa en 1952 une structure en double cône, alors que Wilkinson et Woodward proposèrent la structure « sandwich ».



Figure 2 : représentation du ferrocène.

Ces nouveaux résultats générèrent un engouement sans précédent pour la chimie des métaux de transition. En 1973, Fischer et Wilkinson reçurent le prix Nobel pour leurs travaux réalisés indépendamment sur les composés organométalliques.

I.1.1. Synthèse de ferrocène :

Les ferrocènes sont facilement obtenus par réaction du cyclopentadiényle de sodium sur le chlorure de fer anhydre, en milieu étheré.



Ils sont constitués de deux anions cyclopentadiényles parallèles complexant un ion Fe^{2+} . Les deux cyclopentadiényles donnent chacun 6 électrons, ce qui confère une grande stabilité au complexe. En plus, le fer fournit 6 électrons, ce qui donne lieu à un complexe à 18 électrons (**Figure 3**).

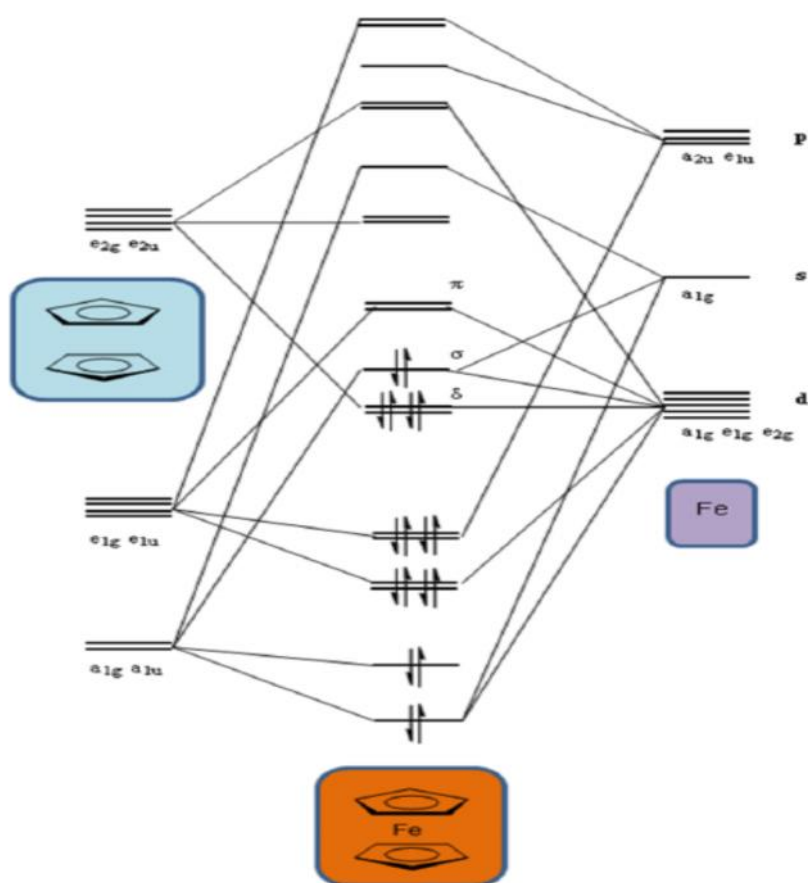


Figure 3 : diagramme d'énergie des orbitales moléculaires d'un ferrocène

I.1.2. Propriétés de ferrocène :

Le ferrocène possède une masse molaire de 186,04 g/mol, un point de fusion de 174 °C et un point d'ébullition de 249 °C. Il sublime dès une température supérieure à 100 °C. Il a une densité de 2,69 g/cm³ (20 °C). Au niveau des distances entre les atomes, il a été observé : $D_{(Cp-Cp)}$: 3,40 Å ; $D_{(Fe-C)}$: 2,07 Å ; $D_{(C-C)}$: 1,40 Å. Les deux cycles peuvent tourner librement et par conséquent une barrière énergétique très basse de rotation est trouvée. Elle vaut environ 4-8 kJ/mol selon la substitution. Deux conformations peuvent être adoptées, décalées (D_{5d}) et éclipsée (D_{5h}) (**Figure 4**).

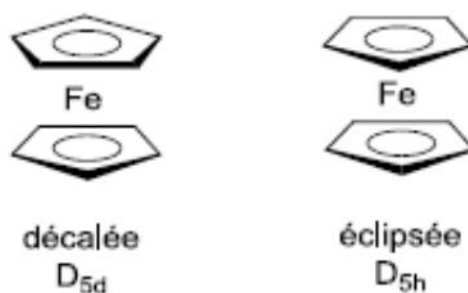


Figure 4 : les deux conformations principales du ferrocène.

Le ferrocène est insoluble dans l'eau et soluble dans la plupart des solvants organiques. Il est très stable thermiquement et peut être facilement fonctionnalisé de manière très variée. Dès lors, ces nouveaux dérivés organométalliques ont trouvé des applications pratiques en catalyse, science des matériaux et plus récemment en chimie biomédicale. En effet, ses propriétés d'oxydo-réduction font du ferrocène un bon donneur d'électrons, caractère qui s'amplifie avec l'alkylation du cyclopentadiène, faisant du ferrocène perméthylé une espèce très sensible à l'oxydation, propriété que nous exploiterons dans ce travail (**Figure 5**).

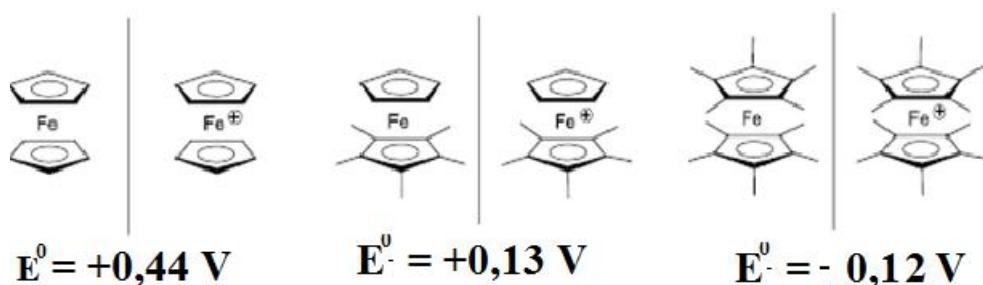


Figure 5 : potentiels d'oxydo-réduction de couples de ferrocène (Fe^{2+})/ferrocénium (Fe^{3+}) diversément substitués

I.1.2.1. Substitution de ferrocène :

Il existe plusieurs voies de synthèse pour obtenir des ferrocènes mono- ou polysubstitués. Cependant, l'isolement des dérivés monosubstitués n'est pas toujours trivial. La grande difficulté consiste à séparer les monosubstitués des polysubstitués. Deux réactions sont souvent utilisées pour obtenir les dérivés de base, la substitution électrophile et la mercuration. Toutefois, le ferrocène est sensible à l'oxydation et ainsi des réactions telles que l'halogénéation et la nitration ne peuvent pas être employées pour la synthèse des ferrocènes substitués.

La métallation du ferrocène a longtemps été la meilleure méthode pour obtenir les dérivés halogénés et ces espèces sont les intermédiaires essentiels dans la synthèse des hétéroatomes-substitués du ferrocène. Les intermédiaires utiles dans la synthèse des ferrocènes monosubstitués sont brièvement résumés dans la (**Figure6**). La lithiation est probablement la méthode la plus commode dans la préparation des dérivés du ferrocène. La lithiation avec le *n*-butyle lithium (*n*-BuLi) mène généralement au mélange des espèces mono- et 1,1'-dilithiées (**Figure7**), bien que le dilithioferrocène puisse être formé exclusivement quand le *n*-BuLi est employé avec du tmeda dans l'hexane. Pour obtenir exclusivement le monolithioferrocène, le *t*-BuLi doit être employé dans une solution de diéther.

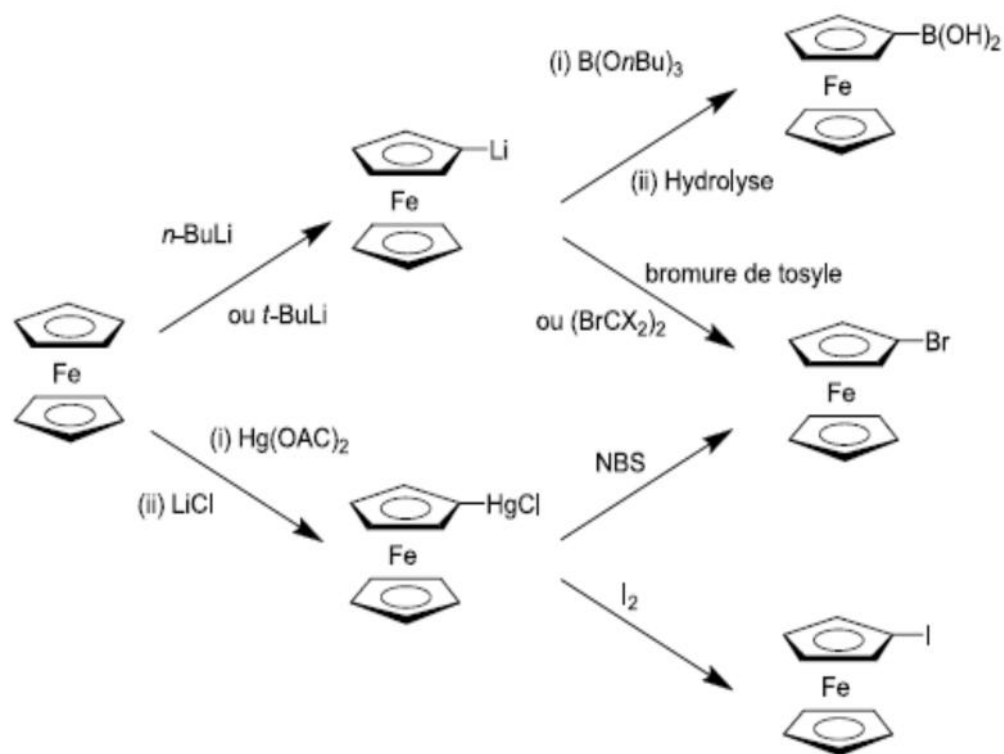


Figure 6 : intermédiaires du ferrocène utilisés pour l'incorporation des hétéroatomes

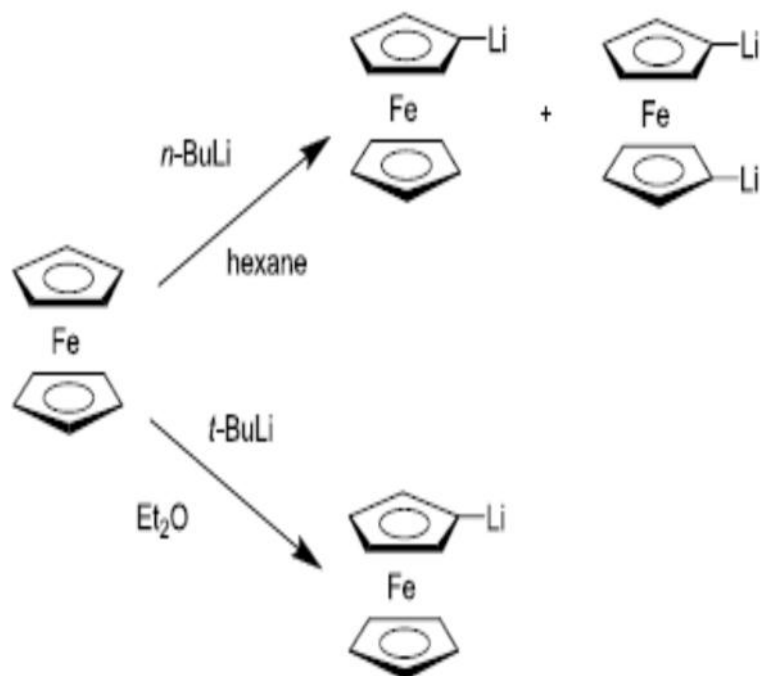


Figure 7 : formation des lithioferrocènes en utilisant le n- ou le t-BuLi

I.2. L'arylation de ferrocène par sel diazonium [2]:

Les sels d'aryldiazonium (**figure 8**) stabilisés par résonance mais comportant un bon groupe partant, possèdent un large éventail de réactivité qui suscite l'intérêt de nombreux chimistes.

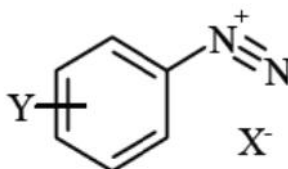


Figure 8 : sel d'aryldiazonium

I.2.1. Synthèse de sel diazonium:

Les sels de diazonium aromatiques sont obtenus par l'action de l'acide nitreux sur les amines aromatiques (**figure9**).

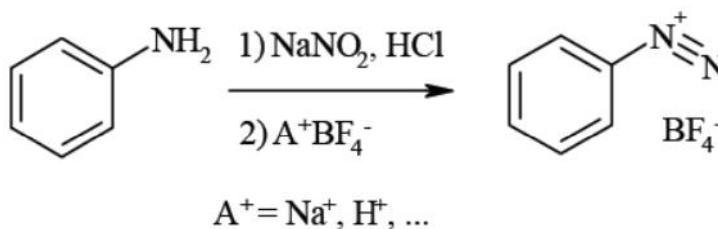


Figure 9 : Synthèse de sels de diazonium aromatiques

Le mécanisme classique permettant de rationaliser cette réaction est celui proposé par Rüchardt(**figure10**).

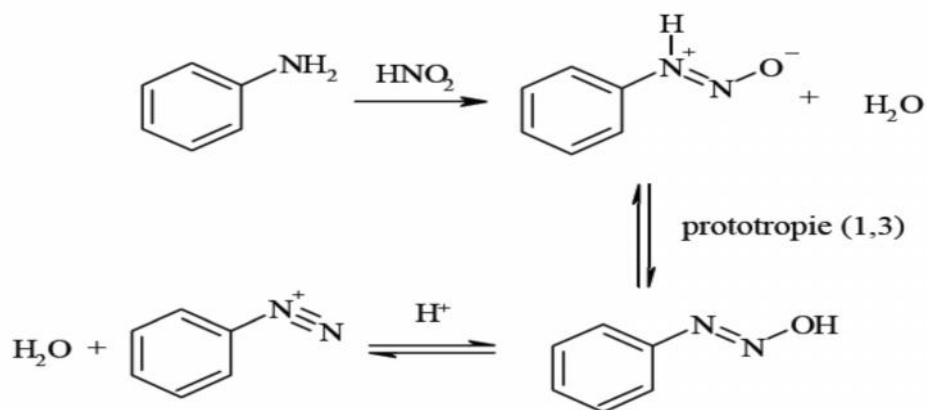


Figure 10: Mécanisme d'obtention de sel de diazonium aromatique

Les contre-ions utilisés sont BF_4^- , PF_6^- et Cl^- pour leur faible nucléophilie permettant de stabiliser les aryldiazonium en solution. Il faut préciser toutefois que les sels ayant comme contre-ion Cl^- sont peu stables ($T < 5^\circ\text{C}$) et peuvent être explosifs. Par contre, ceux ayant BF_4^- comme contre-ion sont isolables, purifiables et stables jusqu'à 100°C . C'est pourquoi ces derniers sont préférés et très largement utilisés.

I.2.2. Réactivité de sel diazonium :

De même que les triflates, le groupement diazonium est très électro attracteur et constitue un très bon groupement partant. En effet, la dédiazotation libère une molécule de N_2 qui est un processus thermodynamiquement très favorable. Cette dédiazotation peut se faire selon deux mécanismes principaux, soit de façon hétérolytique, soit homolytique.

Ces deux processus diffèrent peu au niveau énergétique et leur force motrice est la libération d'azote moléculaire. C'est pourquoi, il peut y avoir interférence entre les deux mécanismes et il est parfois difficile de savoir quel processus gouverne la réaction. Le processus homolytique suppose un transfert d'électron qui sera étudié plus loin.

Il est également intéressant de noter que les diazonium aromatiques sont relativement stables en solution (contrairement aux diazonium aliphatiques) car la charge (+) est délocalisée sur le cycle aromatique et ceci d'autant plus qu'il y a un groupement électro attracteur sur le cycle.

I.3. Génération de radicaux aryles à partir de sels de diazonium aromatiques [2]:

La dédiazotation de type homolytique suggère un transfert d'électron qui peut se réaliser soit de façon directe entre le donneur et l'accepteur (ici l'ion diazonium aromatique), on parlera de transfert par une sphère externe ; soit après formation d'un adduit entre le donneur d'électrons et l'accepteur, on parlera alors d'un transfert dans la sphère interne (**figure 11**).

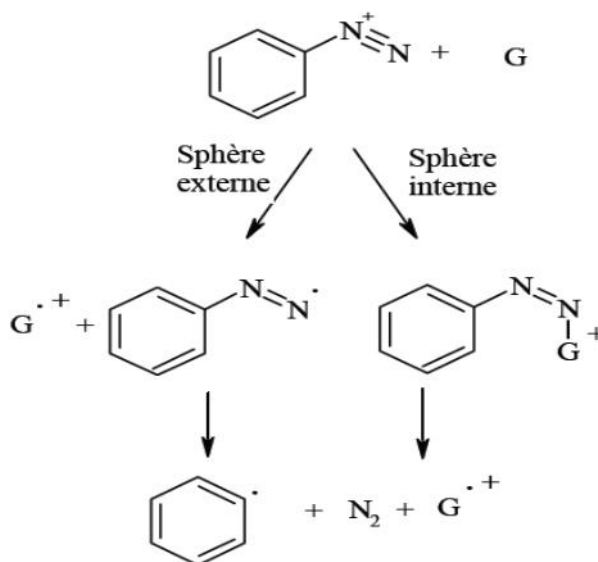


Figure 11: Mécanisme de transfert d'électron dans la dédiazotation homolytique

Il existe des méthodes pour engendrer des radicaux aryles à partir de sels de diazonium aromatiques :

- Réduction à la surface d'une électrode : il s'agit d'un transfert direct entre une électrode et l'ion diazonium.
- Approche radiolytique : la réduction se fait par l'apport d'un électron solvaté par l'eau. Ce dernier provient de l'irradiation de l'eau avec des rayons γ . La réduction se propage en chaîne si un autre réducteur est présent dans le milieu.
- Transfert d'électrons photoinduit : c'est une dédiazotation sous irradiation lumineuse.
- Réduction par un cation métallique : la réduction est assurée par un métal comme Cu(I), Sn(II), Ti(III), ferrocène, ... Le mécanisme de transfert d'électrons se fait de façon directe lorsque la sphère de coordination du métal est complète ou par formation d'un adduit dans le cas contraire (l'aryldiazonium jouant le rôle de ligand).
- Dédiazotation induite par un anion : l'anion peut être le contre-ion de l'aryldiazonium ou un anion ajouté dans le milieu réactionnel. Là encore, le transfert électronique dépend du

nucléophile et de la nature plus ou moins dissociant du solvant. En général, les anions I^- et $H_2PO_2^-$ qui sont de bons réducteurs effectuent plutôt des transferts électroniques directs. En revanche, les anions nucléophiles comme HO^- et NO_2^- forment des adduits préalablement au transfert d'électrons.

- Dédiazotation induite par le solvant : dans le cas de solvant électrodonneur mis en présence de sel d'aryldiazonium, le transfert électronique se fait par liaison covalente de l'adduit formé.

Pour conclure, il faut garder également à l'esprit que l'atmosphère inerte (N_2) ou oxydante (O_2) joue un rôle prépondérant dans le type de processus de dédiazotation (homolytique avec N_2 , hétérolytique sous O_2).

II.**II.1. La synthèse de m-nitrophénylferrocène mono et bis-substitué :**

Dans cette partie, les travaux sont réalisés dans le laboratoire de VPRS

II.1.1. Condition générale de travail :

- **Réactifs et solvant :**

Tous les réactifs et les solvants sont utilisés sans traitement préalable et ils sont récapitulés dans le tableau :

Tableau 1 : réactifs et solvants

Réactifs	Formule brute	propriétés
3-nitroaniline	$C_6H_6N_2O$	Pureté : 98% Compagnie : Alfa Aesar
Nitrite de sodium	$NaNO_2$	Pureté : 99% Compagnie : Merck
Acide sulfurique	H_2SO_4	Pureté : 96% Compagnie : Prolabo
Solvant		
Ether diéthylique	$C_4H_{10}O$	Pureté : 99% Compagnie : VWR International
Ether de pétrole		Température d'ébullition : 40-65 ⁰ C Compagnie : Biochem chemopharma

Pour le séchage On utilise $MgSO_4$ sous forme solide de compagnie Merck

La synthèse se déroule en deux étapes :

- La diazotation pour préparer des sels de diazonium.
- L'arylation de ferrocène par sel de diazonium.

II.1.2. La Diazotation et synthèse des sels de diazonium [3]:

Les sels de diazonium aromatiques ont été découverts en 1858 par Johann Peter Griess (1828-1886) et leur usage en synthèse s'est rapidement démocratisé. Ils sont communément préparés à partir de l'arylamine correspondante en présence d'une source de nitrite.

Lorsque la réaction est effectuée en milieu aqueux, le sel de diazonium est généralement préparé en employant le nitrite de sodium en milieu acide fort.

Dans les réactions de diazotation, deux molécules d'acide nitreux forment le trioxyde d'azote, N_2O_3 , à côté d'une molécule d'eau, ce composé réagit comme l'ensemble : $NO^+ + HNO_2^-$. Donc, finalement, c'est NO^+ qui est le vrai réactif de cette réaction (**Figure 12**).

Il attaque l'amine avec production d'anion nitrite et du composé A

Ce dernier élimine un proton pour former le composé B qui se tautomérisse en composé C. Le milieu acide le protonne sur l'oxygène. L'élimination d'une molécule d'eau donne naissance au sel de diazonium. Il faut remarquer que dans ces réactions, pourtant en milieu acide, c'est l'amine libre non encore salifiée qui réagit.

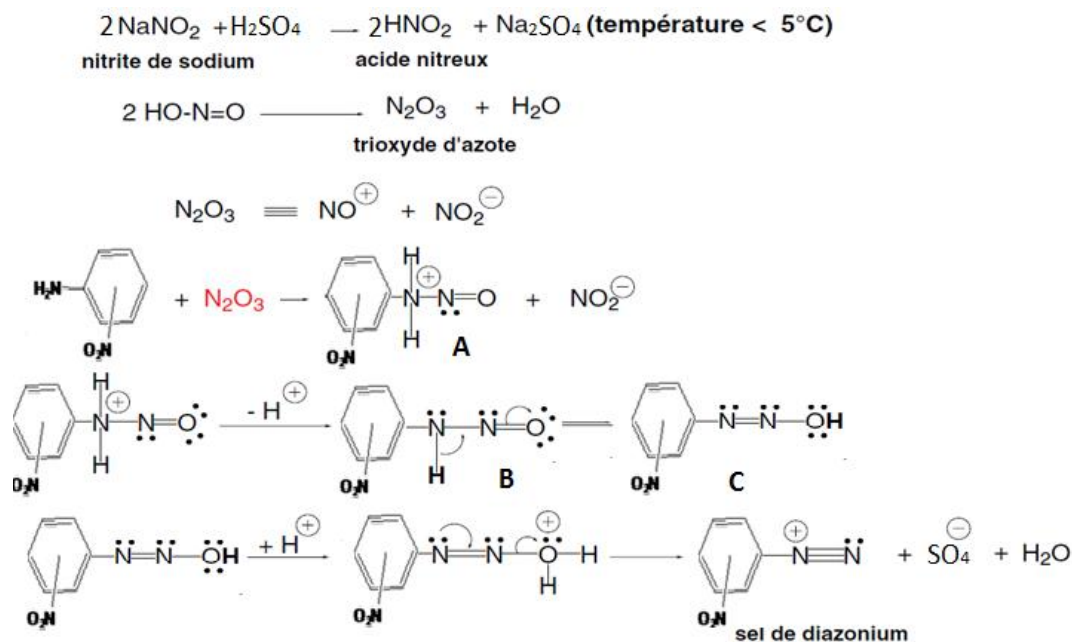


Figure 12 : réaction de synthèse des sels de diazonium

Les amines primaires aromatiques comme l'aniline forment des sels de diazonium à un pH de 1 en raison de leur plus faible basicité par rapport aux amines aliphatiques qui est le résultat de la résonance du groupe amino avec le cycle aromatique.

Les sels de diazonium sont aussi stabilisés par résonance avec le cycle aromatique, mais ils ne peuvent être gardés, pour la plupart des cas, qu'à des températures inférieures à 5. (Figure 13)

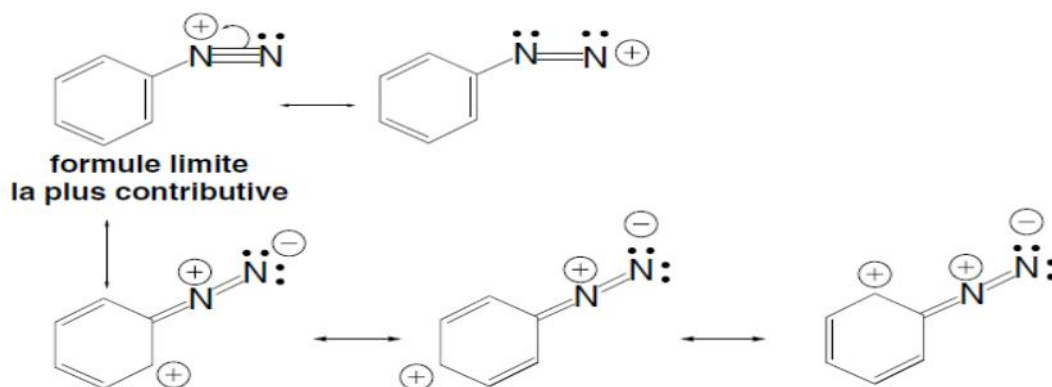


Figure 13 : stabilité d'aryle diazonium

La présence de groupes divers sur le cycle aromatique n'empêche pas la réaction. (Figure 14)

Les groupes électrodonneurs $+M$ comme $-N(R)_2$ stabilisent ces sels d'aryldiazonium.



Figure 14 : stabilité d'aryldiazonium substitué

II.1.2.1. Mode opératoire :

Dans ce travail on va préparer des aryldiazonium à partir de m- nitroaniline et la diazotation se déroule comme suit :

- Dans un ballon bicol de 500ml, on met une solution aqueuse de H_2SO_4 dans laquelle on dissout le méta-nitroaniline sous une agitation et température (la dissolution de nitroaniline): la couleur devient jaune orange. (figure 15)



Figure 15 : dissolution de m-nitroaniline

- On dissout le nitrite de sodium NaNO_2 dans l'eau, et on met cette solution dans une ampoule à décanter.
- On met le ballon Bicol qui contient la solution de m-nitroaniline dans un bain glacé (mélange d'eau, morceaux de glace broyé et de NaCl) pour favoriser une température inférieure à 5°C (**figure 16**).



Figure 16 : réaction de m-nitroaniline avec nitrite de sodium

- Après le maintien d'une température proche de 0°C (3°C) à l'intérieur du ballon bicol, on ajoute la solution de nitrite de sodium par portions tout en gardant la température proche de 0°C . Après l'ajout de solution de nitrite de sodium, la couleur de mélange devient marron.

- On laisse le mélange réactionnel sous une agitation à la température 3°C pendant 1h.
- On filtre la solution de sulfate de m-nitrobenzènediazonium .

II.1.2.2. Arylation de ferrocène :

Le ferrocène se réagit avec l'aryldiazonium pour fixer le groupement aryle et cette étape se fait comme suit :

- On dissout dans un ballon de 1 litre le ferrocène dans l'éther diéthylique.
- On ajoute brusquement la solution filtrée de sulfate de m-nitrobenzènediazonium à la solution de ferrocène - la couleur devient marron foncé- et on agite à la température de la salle pendant 3h
- On fait l'extraction du produit par l'éther Et₂O (séparer la phase aqueuse de couleur bleue, de la phase organique de couleur marron vers le grenad).
- On sèche la phase organique par le MgSO₄.
- On évapore la phase organique et on récupère le produit (**figure 17**), (**figure 18**).



Figure 17 : Produit final.

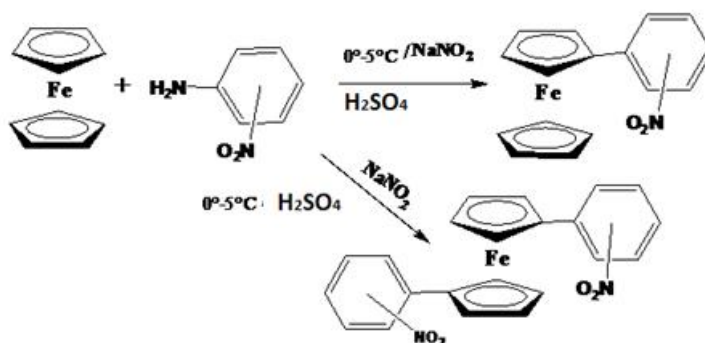


Figure 18 : Réactions de synthèse m-nitrophénylferrocène mono et bis-substitués.

II.2. Techniques analytiques et identification :

Pour déterminer les constituants des produits de réaction d'arylation de ferrocène on fait :

- La séparation de produit par voie chromatographique.
- L'analyse spectrale des constituants.

II.2.1. Séparation de produit par voie chromatographique:

II.2.1.1. Définition chromatographie [4]:

La chromatographie est une technique utilisée pour séparer les constituants d'un mélange et pour purifier des substances. Bien que cette technique ait été développée à l'origine pour séparer des substances colorées (d'où le nom, Chroma (grec signifie couleur)), la chromatographie est de nos jours utilisée pour séparer tous les types de substances, y compris celles qui sont incolores. Il faut donc employer une technique de révélation efficace pour observer les composés (UV, indice de réfraction, réactif complémentaire, masse après évaporation de l'éluant...).

Le principe de base de la technique de chromatographie d'affinité d'un soluté envers une phase stationnaire (l'adsorbant) et une phase mobile (l'éluant). Évidemment, ces phases ne doivent pas réagir chimiquement l'une avec l'autre. Au contact de ces deux phases, un soluté sera séparé des autres solutés selon sa plus ou moins grande affinité pour ces phases.

Il existe plusieurs méthodes de la chromatographie ; dans notre étude nous avons basé sur la chromatographie sur couche mince et sur colonne.

II.2.1.1.1. Chromatographie sur couche mince :

Le mélange est fixé sur un support appelé phase stationnaire (un gel de silice déposé en couche mince sur une plaque d'aluminium). Il est entraîné par un solvant approprié (phase mobile ou éluant) qui migre par capillarité sur la plaque. Les constituants du mélange se séparent par migration différentielle : chacun d'eux est d'autant plus entraîné par l'éluant qu'il est plus soluble dans celui-ci et moins adsorbé sur la phase stationnaire. (**Figure 19**)

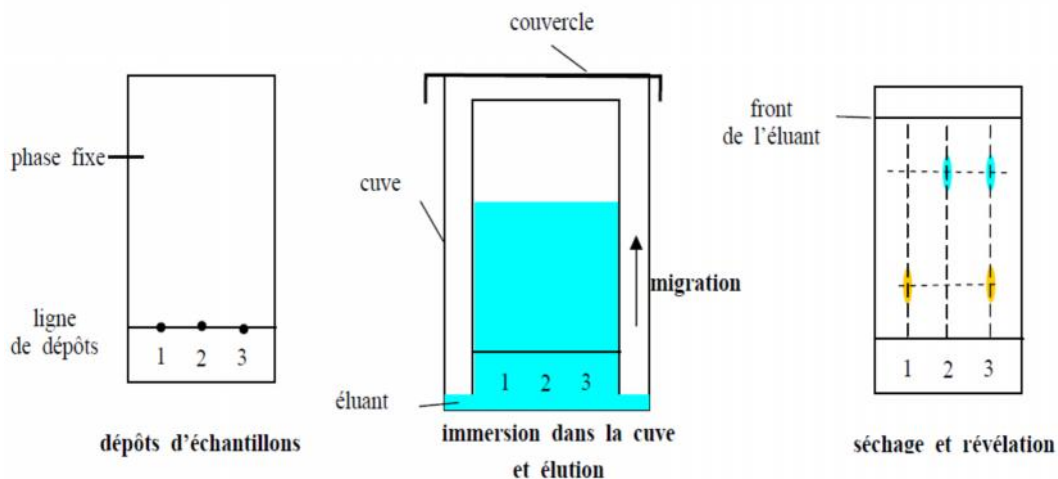


Figure 19 : Les étapes de chromatographie sur couche mince.

Après migration les taches doivent être révélées ; c'est la détection qui peut se faire par pulvérisation de vapeur de diiode

A la fin de cette opération on récupère les produits :

- ferrocène (produit de départ),
- m-nitrophénylferrocène
- m-dinitrophénylferrocène

II.2.1.1.2. Chromatographie sur colonne :

La chromatographie sur colonne est une méthode importante pour la séparation d'un produit contenant des impuretés difficiles à enlever par distillation ou cristallisation. Cette technique sert également à séparer des produits organiques d'un mélange. Il existe deux types de chromatographie :

La première est celle avec l'oxyde d'aluminium, tandis que la deuxième est celle avec le gel de silice (c'est la plus moderne des deux). Les deux ont le même principe d'utilisation,

cependant la première se fait avec plusieurs solvants allant du moins polaire au plus polaire. Dans notre étude on utilise la deuxième méthode pour faire cette expérience. Cette dernière nous permettra de travailler avec un seul mélange de solvant, ce qui est plus pratique ; avec cette méthode le rendement final est en général assez bon.

Les diverses substances introduites au sommet de la colonne de gel de silice sont plus ou moins retenues à la surface du support, suivant leur polarité. Elles sont donc plus ou moins facilement entraînées par le solvant qui migre dans la colonne. Le plus polaire passera en premier et ainsi de suite. Pour la séparation des produits résultants de la synthèse:

- La phase stationnaire : Gel de silice O_2Si (0.063- 0.200 mm, Merck 70- 230 mesh ASTM).
- La phase mobile (éluant) : éther de pétrole /éther ; dans la proportion 8/2. (**Figure20**)

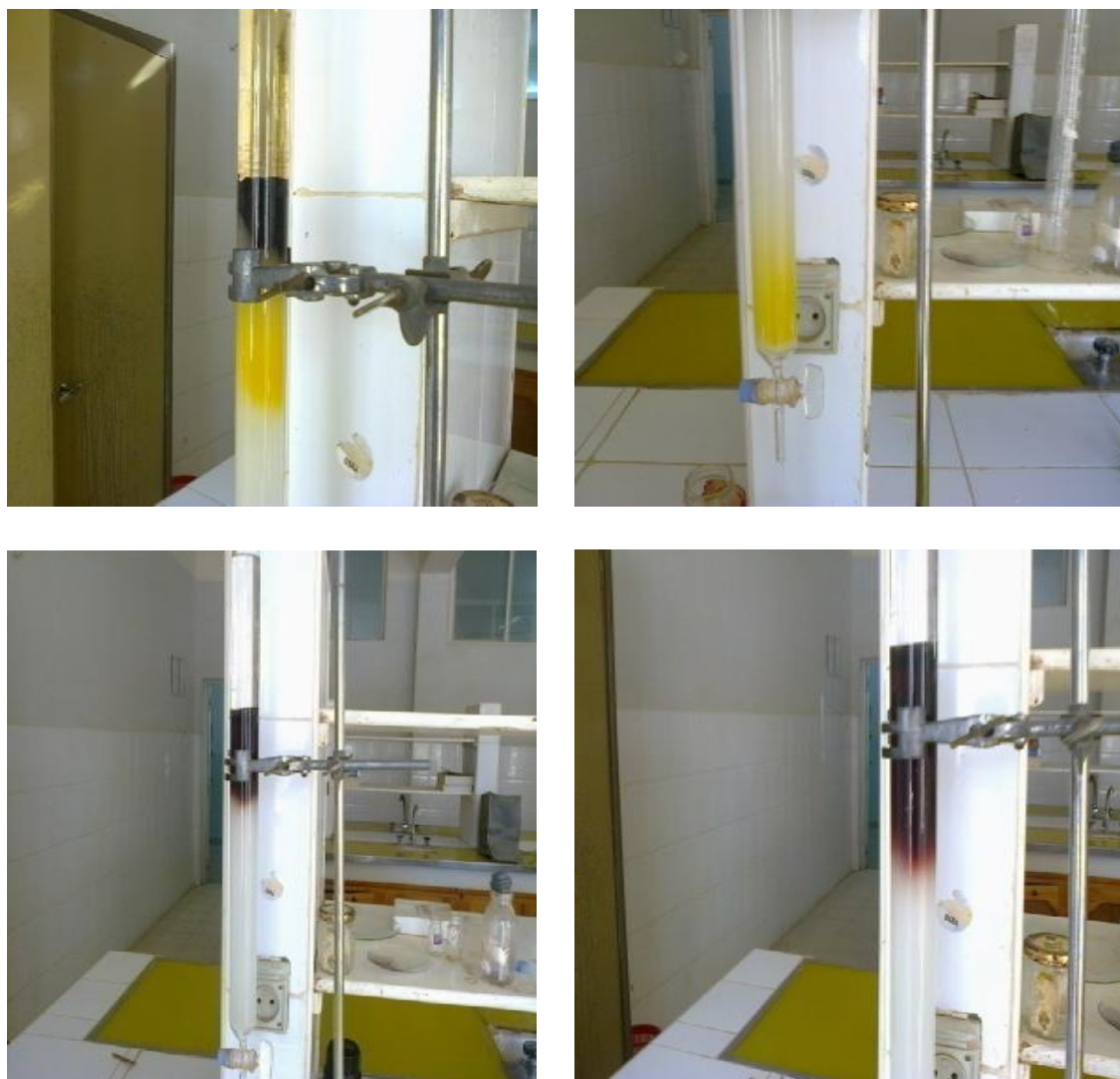


Figure 20: séparation par colonne chromatographique

II.3. Les analyses spectrales :

Dans cette partie, les analyses spectrales sont réalisées dans le laboratoire des analyses physicochimiques.

La spectroscopie est une technique d'analyse de la matière basée sur l'étude de ses interactions avec des radiations électromagnétiques. Selon les énergies des radiations mis en jeu, la spectroscopie fournit des informations sur la structure de l'espèce étudiée.

II.3.1. Spectroscopie de l'IR [5]:

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel.

Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible (400 à 900 nm) et des ondes hertziennes (1010 à 1011 nm). Le domaine infrarouge s'étend de 0,7 μm à 50 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,7 à 2,5 μm), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm) et le lointain infrarouge (25 à 50 μm).

L'interaction entre une molécule et un rayonnement infrarouge (IR) peut avoir lieu seulement dans le cas où la molécule forme un dipôle, c'est-à-dire la présence au niveau de la molécule des liaisons chimiques entre différents atomes de charges opposées. Dans ce cas on parle d'un dipôle permanent et d'une liaison chimique polaire. Le moment dipolaire μ est donné par la formule : $\mu = q \cdot d$

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle.

II.3.2. Spectroscopie de l'UV-visible:

II.3.2.1. Principe de l'UV-visible [6] :

La spectroscopie UV-visible étudie l'absorption par les espèces chimiques des radiations électromagnétiques de longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. Cette absorption

concerne les électrons formant les liaisons chimiques qui passent d'un niveau d'énergie plus faible à un niveau plus haut.

Quand il y a interaction entre la radiation et la matière, un certain nombre de processus peuvent se produire : réflexion, diffusion, absorbance, fluorescence/ phosphorescence (absorption et réémission), et réaction photochimique (absorbance et rupture de liaison). En général, quand nous mesurons des spectres UV-visible, nous ne recherchons que l'absorbance.

Quand la lumière traverse un échantillon ou est réfléchi par celui-ci, la quantité de lumière absorbée est la différence entre la radiation incidente (I_0) et la radiation transmise (I). La quantité de lumière absorbée est exprimée en transmittance ou en absorbance. La transmittance est généralement exprimée par une fraction de 1 ou par un pourcentage et elle est définie de la façon suivante : $T = I / I_0$.

L'absorbance est définie ainsi : $A = -\log T$

II.4. Interprétation et discussion des résultats [7] :

Les Spectres IR des composés A et B

• Spectre de composé A

IR (KBr disques) : 1521,7 et 1346,2 NO_2 , 1456,2-1635,5 $\text{C}=\text{C}$ aromatique, 1652,9 $\text{C}=\text{C}$,

D'après le spectre IR de composé A on observe :

- deux bandes fines et intenses se présentent à 1521,7 et 1346,2 correspondent à NO_2
- Des bandes moyennes à fortes caractéristiques des élongations de la liaison $\text{C}=\text{C}$ aromatique entre 1456,2 et 1635,5
- Une bande fine 1652,9 qui correspond à $\text{C}=\text{C}$
- La présence des bandes CH à gauche de 3000 $=\text{CH}$ confirme la présence d'une ou plusieurs insaturations.

• Spectre de composé B

IR (KBr disques) : 723,3 et 806,2 $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ aromatique m-disubstitué, 1625,9 $\text{C}=\text{C}$, 1523,7 et 1342,4 NO_2

D'après le spectre IR de composé B on observe :

- Deux bandes de déformation moyennes à fortes 723,3 et 806,2 correspondent à C_{sp2}-H aromatique m-disubstitué.
- Une bande moyenne de déformation 1625,9 correspond à la présence de C=C
- Deux bandes intenses 1523,7 et 1342,4 de NO₂
- La présence des bandes CH à gauche de 3000 =CH confirme la présence d'une ou plusieurs insaturations.

Les Spectres UV des composés A et B

On observe que tous les deux spectres présentent un $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$ correspond à transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et qui montre la présence des insaturations des molécules cyclique ou acyclique, la différence entre les deux spectres revient à l'effet de solvant qui provoque l'effet bathochrome pour le composé A et l'effet hypsochrome pour le composé B.

CONCLUSION

Conclusion :

Le travail rapporté concerne la synthèse des composées ferrocénique et leur identification.

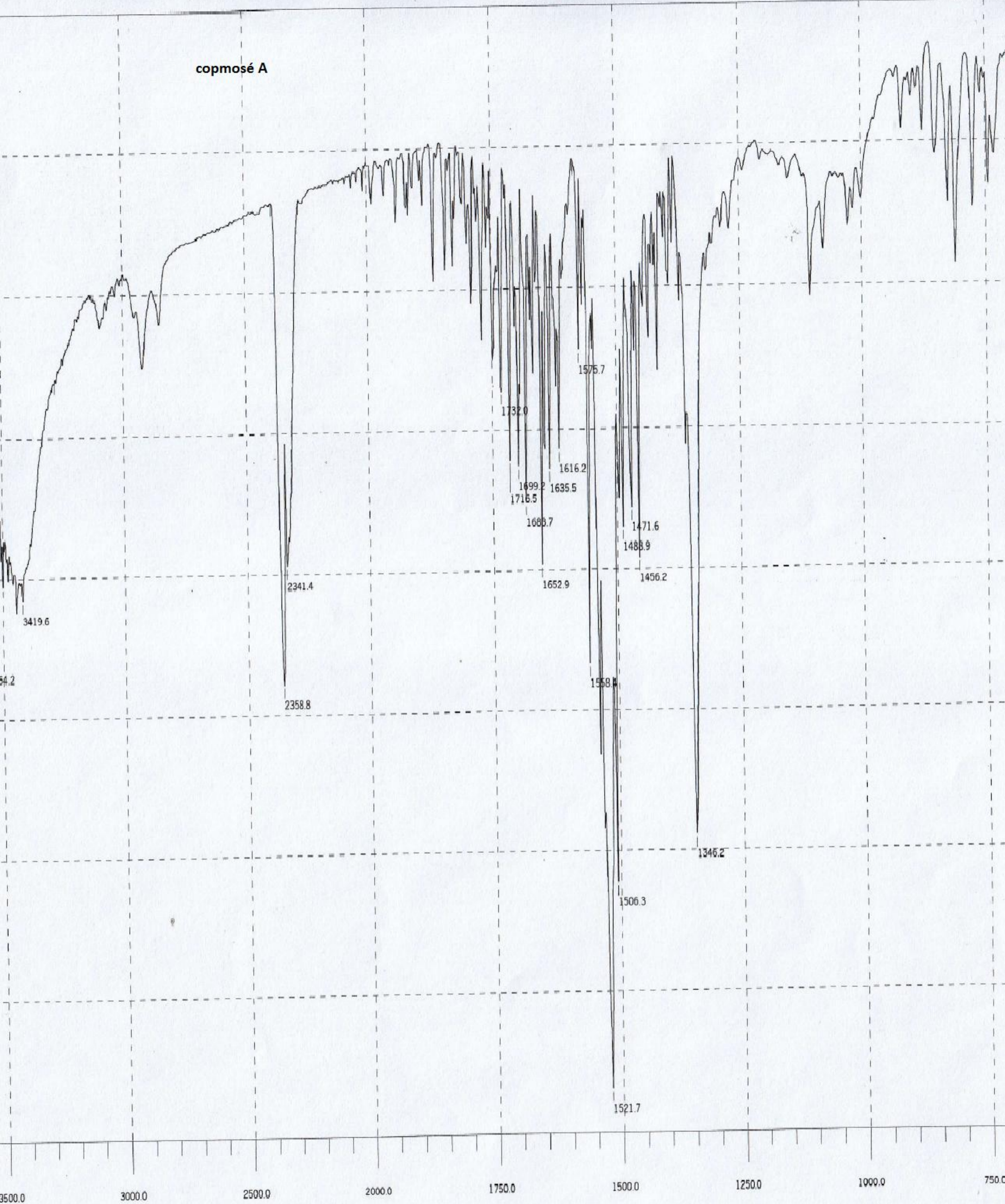
Pour mener à bien cette étude, deux dérivées de ferrocène ont été synthétisées et séparées par voie chromatographique.

Les deux composées subites à des analyses spectrales pour obtenir leurs spectres d'IR, d'UV dans le but de déterminera ces formules développés et pour identifier quelques propriétés physico-chimiques.

Mais les deux spectres d'IR et d'UV sont insuffisants pour la détermination des formules des composées synthétisées ; il faut faire autre analyse pour ramener notre but que nous souhaitons.

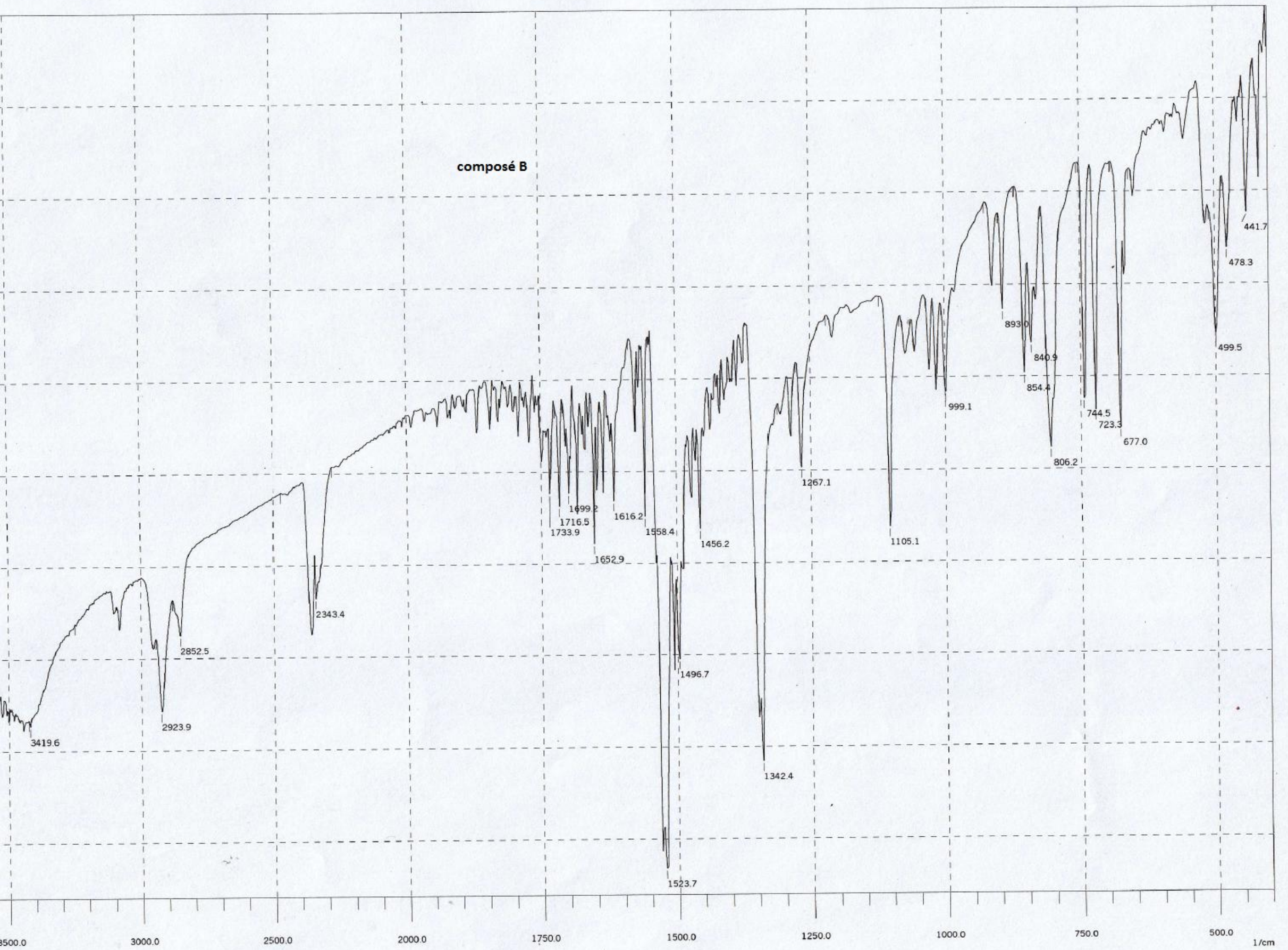
ANNEXE

copmosé A

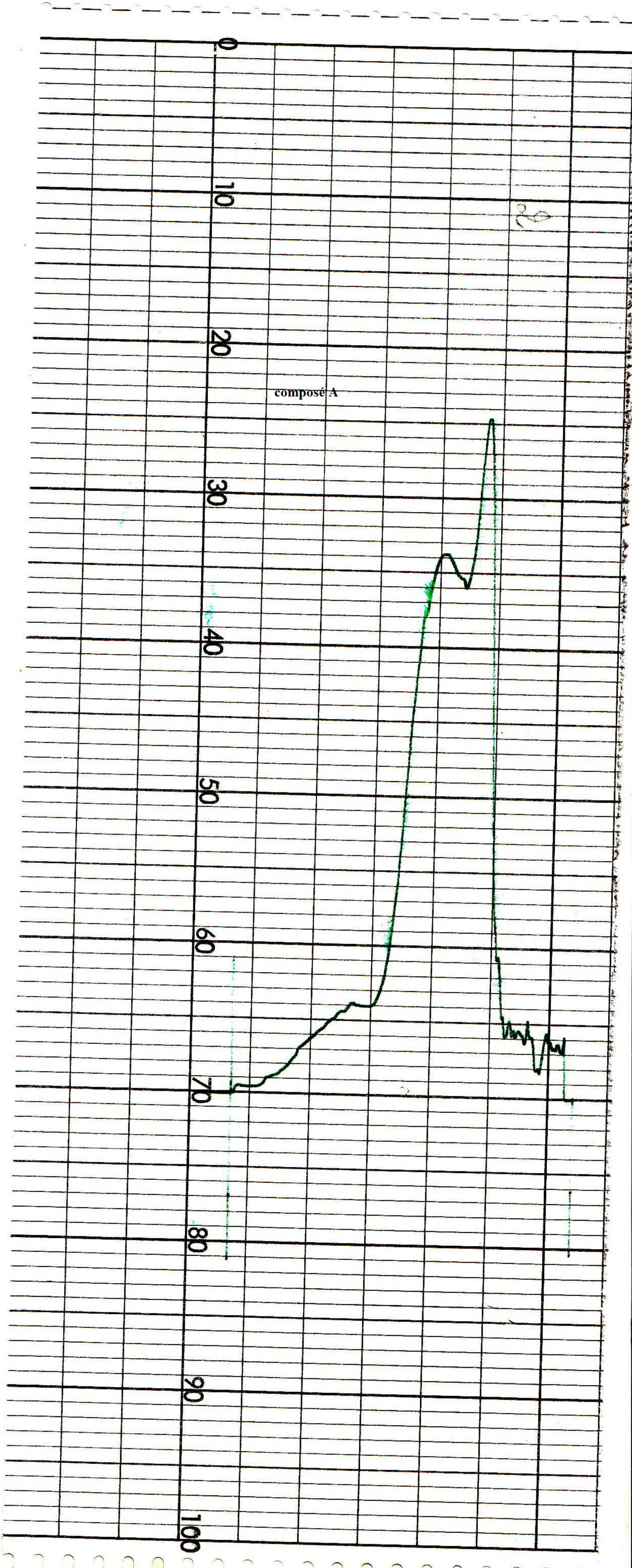


Time: 10:00:28 NScans: 10
User: A20913700919 Shimadzu Detector: standard
Ordinate: %T Apodization: Happ
Max: 3998.16 Range: 1/cm
Data Interval: 1.02868 Resolution: 4.0
Aperture: auto Mirror Speed: 2.8(low)

composé B



Time: 09:31:51 NScans: 10
User: A20913700919 Shimadzu Detector: standard
Ordinate: %T Apodization: Happ
Max: 3998.16 Range: 1/cm
Data Interval: 1.92868 Resolution: 4.0
Aperture: auto Mirror Speed: 2.8(low)



GRZ 195 5970 E 00

0

10

20

30

40

50

60

70

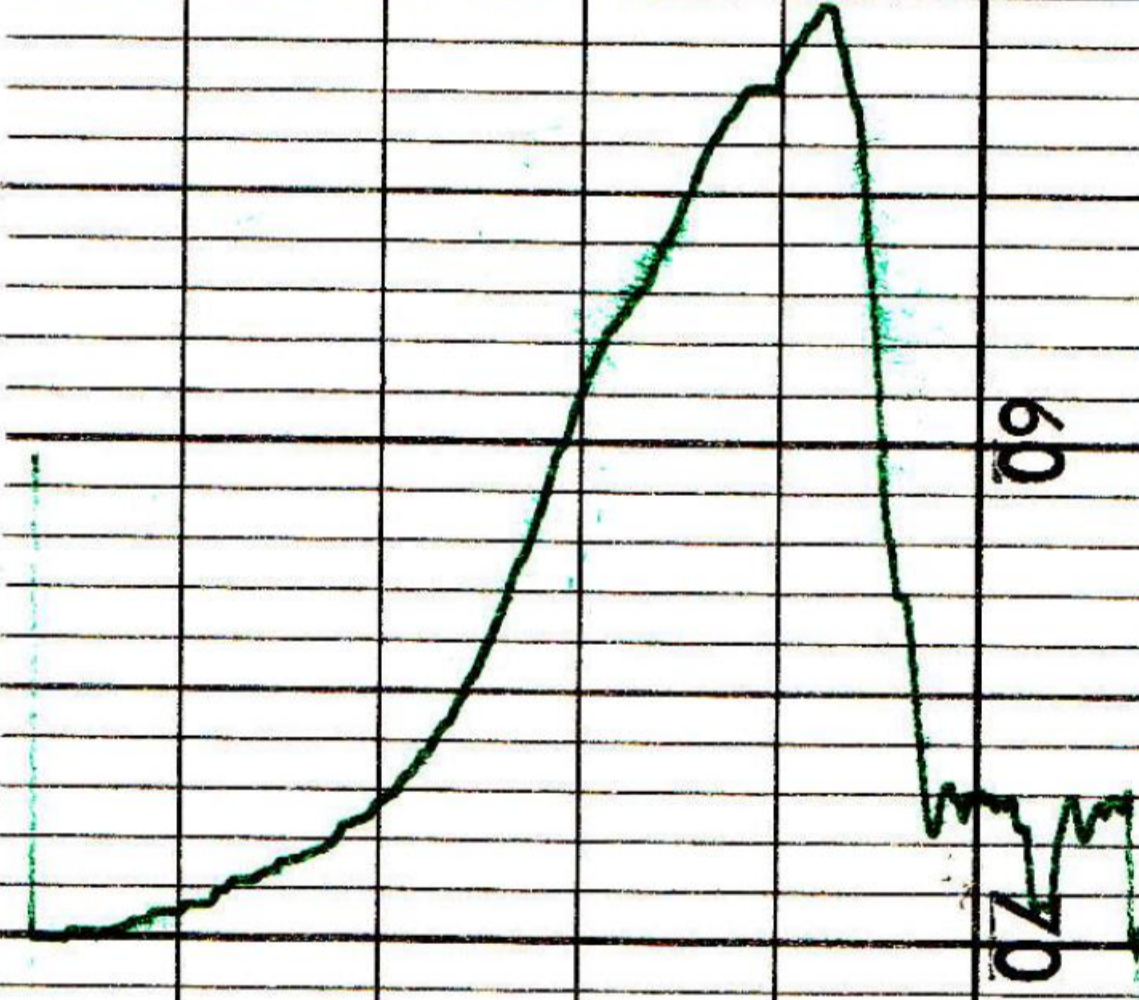
80

90

100

52

composé B



Résumé :

La découverte du ferrocène faite par Pauson et Kealy en 1951, et la correction de sa structure sandwich par Wilkinson et Woodward ont marqué une grande révolution dans le domaine de la chimie organométallique.

Vue l'importance du ferrocène, on a synthétisé deux dérivés ferrocéniques et ensuite on les a identifiés par diverses techniques analytiques : Infrarouge, ultraviolet, dans le but d'étudier prochainement ses propriétés électrochimiques.

Mots clés : Ferrocène, diazotation, arylation, chromatographie.

:

تم اكتشاف الفيروسين من بوسن و كيللي في عام 1951 تم تصحيح هيكله من ويلكينسون و وودورد .
ذان سجلا دوره الكبير في مجال الكيمياء العضوية المعدنية.
ونظرا لأهمية الفيروسين تصنيع اثنين من مشتقاته تم التعرف عليه
مختلف التقنيات التحليلية: أشعة الأشعة فوق البنفسجية بهدف الدراسة الكهروكيميائية لها .

الكلمات المفتاحية : Diazotation, arylation, chromatographie, ferrocène

Summary:

The discovery of ferrocene by Pauson and Kealy made in 1951, and the correction of the sandwich structure by Wilkinson and Woodward scored a great revolution in the field of organometallic chemistry.

Given the importance of ferrocene was synthesized two ferrocene derivatives and then they were identified by various analytical techniques: infrared and ultraviolet in the future to study its electrochemical properties.

Keywords: Ferrocene, diazotization, arylation, chromatography.