

## O3 : Etude structurale d'amide N-phényl-N-éthanoyl ferrocénylméthylamine

A .Khelef<sup>a</sup>, T. Lanez<sup>a</sup> et B.Terki<sup>b</sup>.

<sup>a</sup> Laboratoire de Valorisation et Technologie des Ressources Sahariennes VTRS,  
centre universitaire d'El-oued

<sup>b</sup> Laboratoire de Valorisation et Promotion des Ressources Sahariennes VPRS  
[khelef2008@gmail.com](mailto:khelef2008@gmail.com)

### Résumé :

La découverte du ferrocène faite par Pauson et Kealy en 1951[1], et la correction de sa structure sandwich par Wilkinson et Woodward ont marqué une grande révolution dans le domaine de la chimie organique et organométallique [2].

Au court de ces dernières années, les applications du ferrocène et ses dérivés dans le domaine industriel sont devenus vastes, et les chercheurs se sont penchés à leurs synthèses et à l'étude de leurs propriétés [3,4,5].

Dans ce travail le dérivé N-phényl-N-éthanoyl ferrocénylméthylamine a été synthétisé par la réaction du sel quaternaire de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium avec l'aniline suivi par acylation avec l'anhydride propanoïque, cet amide se recristallise dans un mélange eau/éthanol en produisant des monocristaux plus ou moins stable.

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction, à l'aide de la chaîne de programmes WingX[6] , où le modèle structural a été proposé par le programme Sir 92 [7].

Les atomes lourds ont été localisés par la méthode de Patterson les autres atomes ont été localisés en appliquant des séries de Fourier différences tridimensionnelles.

L'affinement des coordonnées de tous les atomes en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes a donné les valeurs suivantes ( $R = 0.0345$ ,  $R_w = 0.0958$ ,  $GOOF = 1.0800$ ).

**Mots-clés:** synthèse, amide ferrocénique, cristallisation, étude cristallographique.

## **Abstract:**

Reaction of ferrocenylmethyltrimethylammonium iodide with aniline and acide propanoïque anhydre afforded a ferrocenic amide N-phenyl-N- ethanoyl ferrocenylmethylamine which was characterised by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, mass spectroscopy and X-ray crystallography. This product crystallizes in the monoclinic space group P21/n. The molecular structure of the amide is carried out as follows:

Single crystals of N-phenyl-N-ethanoyl ferrocenylmethylamine suitable for x-ray analysis was grown by slow cooling of a solution of in mixture ethanol/water. An orange yellow crystal was mounted on a glass fibre and transferred to an Enraf Nonius MACH3 diffractometre.

The molecular structure of the N-phenyl-N-ethanoyl ferrocenylmethylamine was then established

**Keywords:** synthesis, ferrocenic amides, crystallization, crystallographic study.

## **1-Introduction:**

La cristallographie est la science des cristaux, elle étudie la formation, la morphologie ainsi que la structure interne et les propriétés physiques de la matière cristallisée. Pendant longtemps, elle faisait partie de la minéralogie, mais elle se dégagea progressivement, et se rapprocha de la physique et de la chimie en devenant une science indépendante depuis la fin du 19<sup>ième</sup> siècle. Elle constitue à l'heure actuelle le moyen le plus sophistiqué de l'étude de la matière à l'état solide.

La détermination des structures cristallines par rayons X est un problème délicat, dont la résolution est maintenant facilitée grâce à l'invention de nouvelles techniques expérimentales et les outils informatiques pour le traitement des données obtenues dans les expériences de diffraction par des cristaux.

Pour cela nous avons synthétisé dans le laboratoire de *Valorisation et de Promotion des Ressources Sahariennes VPRS à l'université de Ouargla* un amide ferrocénique de type N-éthanoyl-N-phénylferrocénylméthylamines ; cet amide obtenu est des solides thermodynamiquement et thermiquement très stable, il peuvent être recristallisés dans différents solvant organique pour produire des monocristaux.

Pour la caractérisation de la structure de cet amide nous avons utilisé RMN  $C^{13}$ ,  $H^1$  et RX pour cela nous disposons dans le laboratoire de *Chimie Moléculaire du Contrôle de l'Environnement et des Mesures Physico-chimiques*, du département de chimie de l'Université Mentouri de Constantine, de l'une des techniques les plus sophistiquées : Le diffractomètre à quatre cercles ENRAF-NONIUS MACH3 lié à un ordinateur via une interface, dans lequel est implanté un programme permettant la mesure des intensités diffractées.

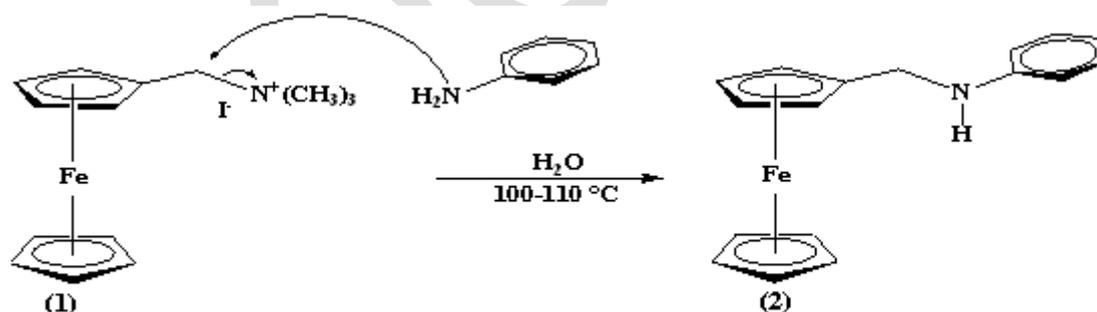
## 2-Résultats et interprétations :

### 2-1-Synthèses:

L'acylation de l'amine N-ferrocénylméthylaniline (2) par d'acide propanoïque anhydre est réalisée dans le toluène avec un chauffage doux en donnant le N-phényl-N-éthanoyl ferrocénylméthylamine (3).

#### - Synthèse de N-ferrocénylméthylaniline (2)

Dans la première étape, la synthèse de N-ferrocénylméthylaniline (2) est réalisée par le traitement du sel quaternaire (1) avec un excès d'aniline dans l'eau distillée, à une température comprise entre 100 à 110°C en émergeant le réacteur dans un bain d'eau bouillante [8].



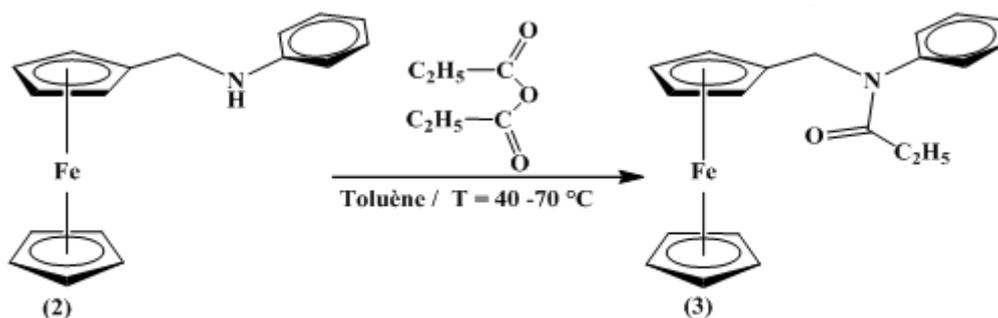
SCHEMA.1

Le spectre RMN  $C^{13}$  montre clairement la disparition du pic caractéristique aux trois méthyles du sel quaternaire à 52.68 ppm, et l'apparition des pics caractéristiques au groupement phényle (pic de carbone lié à l'azote C-N à 148.42 ppm, et les pics des trois autres carbones à 112.97, 117.68, 129,44 ppm). Le spectre RMN  $H^1$  confirme la disparition du pic singulet caractéristique aux neuf hydrogènes des trois groupements méthyle du sel quaternaire à 3.26ppm, et l'apparition des pics caractéristiques aux cinq hydrogènes du groupement phényle

sur l'intervalle 6.71-7.28 ppm, et le pic caractéristique de l'hydrogène lié à l'atome d'azote à 7.31 ppm. Par conséquent, la structure du composé (2) est confirmée.

### - Réactions d'acylation :

L'acylation de l'amine N-ferrocénylméthylaniline (2) par d'acide propanoïque anhydre est réalisée dans le toluène en donnant le N-phényl-N-éthanoyl ferrocénylméthylamine (3), comme indiqué dans le schéma.2.



SCHEMA.2

La figure.1 représente une comparaison entre les spectres RMN <sup>13</sup>C du produit de départ (2) et celui de produit d'acylation (3) . Cette comparaison montre l'apparition du pic caractéristique du groupement carbonyle des dérivés (3), à 173.17. Cette comparaison montre aussi l'apparition un pic de groupement méthyle à 9.67 ppm .

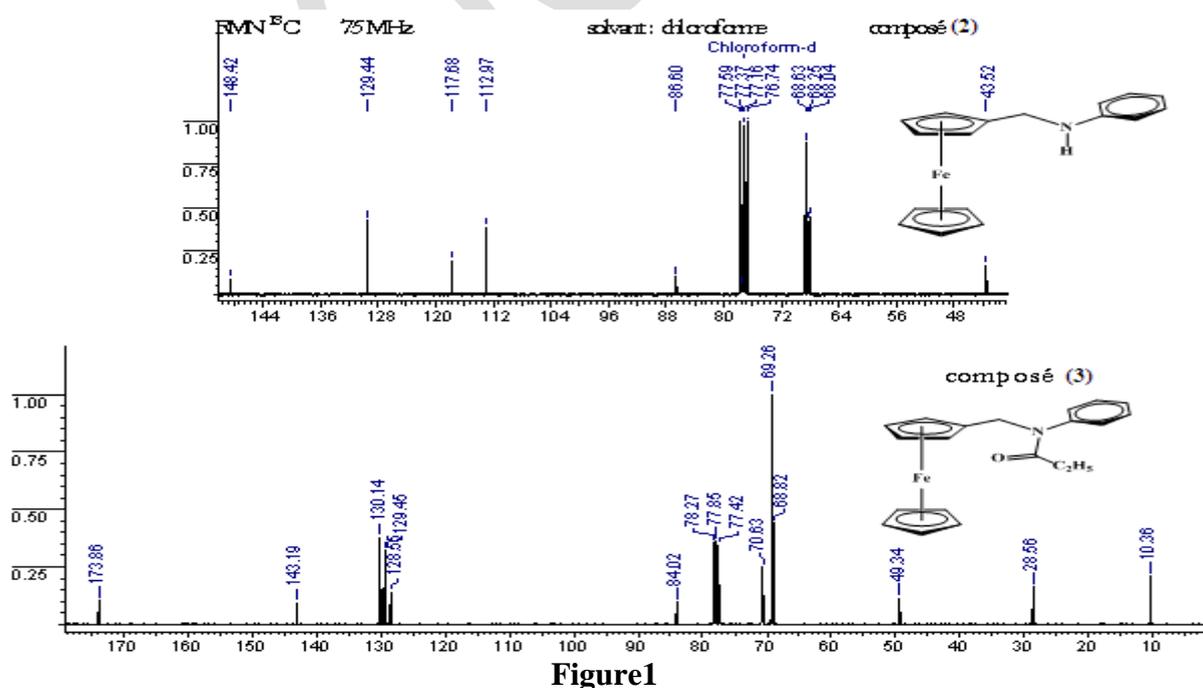


Figure1

La figure.2 illustre les spectres RMN <sup>1</sup>H du produit de départ (2) et celle de produit acylé(3).

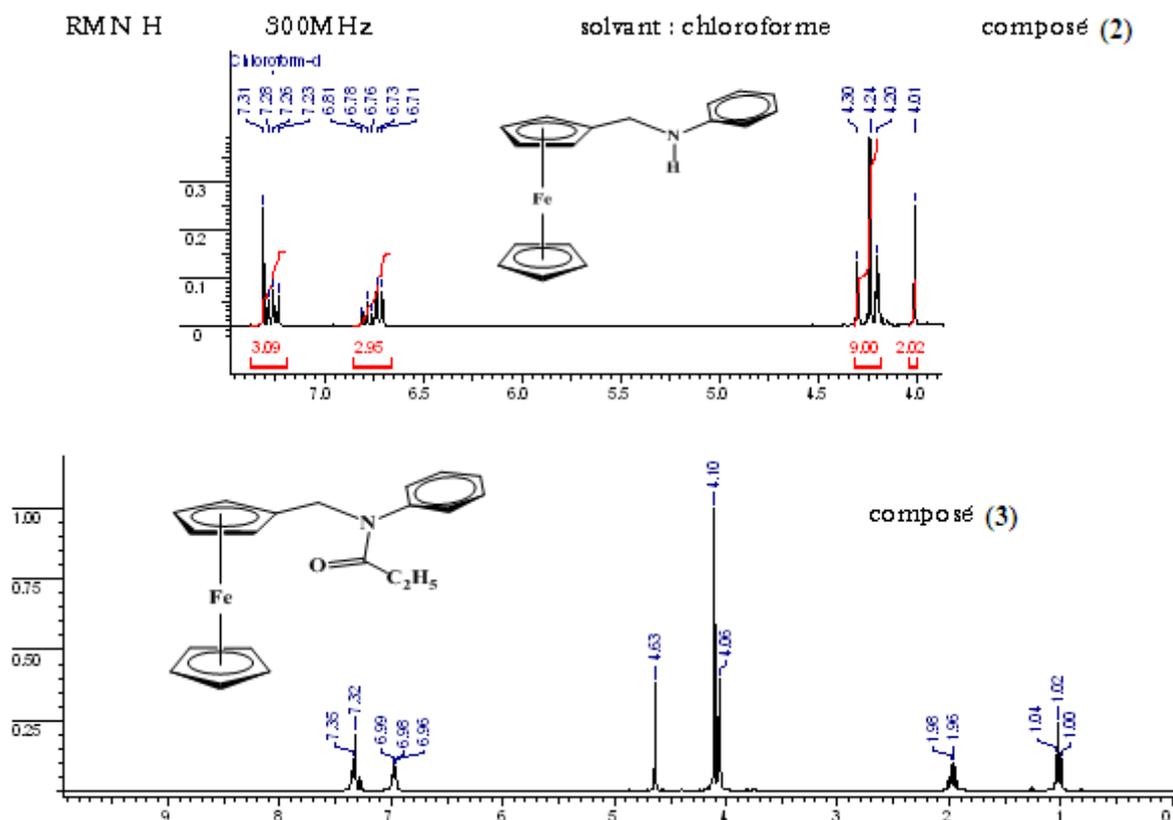


Figure2

Par comparaison des spectres, on peut tirer les remarques suivantes :

L'absence du pic situé à 7.31 ppm caractéristique de l'hydrogène lié à l'azote dans le dérivé (3). L'apparition de nouveaux pics caractéristiques du groupement méthyle relatifs au produit (3) à 1 ppm. L'apparition de méthylène en  $\alpha$  du carbonyle dans le produit (25b) caractérisé par un pic à 1.95 ppm. Les pics caractéristiques du phényle, ferrocényle et du méthylène ferrocénique apparaissent sans aucun changement.

## 2-2- Etudes structurale:

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à 4 cercles Enraf Nonius MACH3, utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  de Mo ( $\lambda = 0.71073$  Å) et un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ , dans un domaine angulaire en  $2\theta$  allant de  $3.4^{\circ}$  à  $30^{\circ}$  sur un monocristal de dimensions  $(0.1 \times 0.07 \times 0.05)$  mm<sup>3</sup>. Les paramètres cristallins ont été affinés à partir de 25 réflexions indépendantes.

La collection des données a été réalisée à température ambiante à l'aide du programme CAD4 [9]. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau 1.

Tableau1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

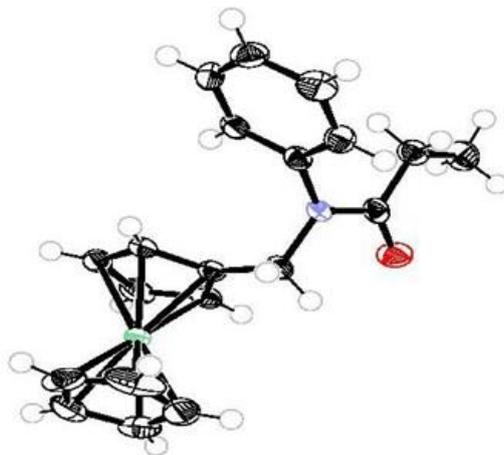
<u>Données cristallographique :</u>	<u>Conditions d'enregistrements :</u>
Formule : C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> Fe N O	Diffractomètre <u>Enraf</u> - Nonius CAD 4
Mr = 347.23	MACH3
Système : <u>Monoclinic</u>	Balayage w/2θ
Groupe d'espace : P21/n	<u>θ</u> <sub>max</sub> = 30°
a= 13.243(5) Å	Radiation <u>Kα</u> Mo <u>λKα</u> =0.71073 Å
b=7.983(5) Å	17305 réflexions mesurées
c=15.248(5) Å	F(000)= 728
α= 90°	
β= 94.873(5) °	<u>Affinement :</u>
γ= 90°	R=0.0345
Volume: v= 1606.2(13) Å <sup>3</sup>	<u>R</u> <sub>ω</sub> =0.0958
Nombre de motifs par maille : Z= 4	S=1.0800
Densité calculée : 1.436 g cm <sup>-3</sup>	
Coefficient d'absorption: 0.943 mm <sup>-1</sup>	
Dimension (mm <sup>3</sup> ) : 0.1 × 0.07 × 0.05	
Couleur : jaune orange	
Forme : aiguille	

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction du N-phényl-N-éthanoyl ferrocénylméthylamine (**3**), à l'aide de la chaîne de programmes WingX [6], où le modèle structural a été proposé par le programme Sir 2004[7].

Les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau 1.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programme WingX et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin MERCURY et DIAMOND .

La structure de N-phényl-N- éthanoyl ferrocénylméthylamine (**3**) de formule générale C<sub>20</sub> H<sub>21</sub> Fe N O, est composée d'une molécule de ferrocène qui est composé d'un atome de fer entouré par dix atomes de carbone , un atome d'azote est relié aux trois groupements ; éthylène , phényle et acyle (fig.3).



**Figure 3:** Ortep de la molécule de *N*-phényl-*N*-éthanoyl ferrocénylméthylamine

### 3- Conclusion:

Au cours de ce travail nous avons synthétisé un amide par la réaction de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (**1**) avec un excès d'aniline dans l'eau distillée, à une température comprise entre 100 à 110°C a produit le *N*-ferrocénylméthylaniline (**2**) l'acylation de ce dernier avec l'acide propanoïque anhydre a donné le correspond amide.

L'étude spectroscopique a permis de décrire en détail la structure de l'amide *N*-phényl-*N*-éthanoyl ferrocénylméthylamine. Le traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide de la chaîne de programmes WingX a permis de déterminer un certain nombre de paramètres tel que : le groupe d'espace, les paramètres de la maille...puis nous avons fait la présentation de la structure.

### Références :

- [1] T. J. Kealy et P. L. Pauson, Nature, (1951), **168**, 1039.
- [2] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, J. Am. Chem Soc. (1952), **74**, 2125.
- [3] Galow, H. Trent; Fluorocarbonylferrocene. A Versatile Intermediate for Ferrocene Esters and Amides. J. Org. Chem. (1999), **64**, 3745.
- [4] Borman, Stu. Ferrocene Derivatives Find Use as Chiral Catalysts. Chem. Eng. News (1996), **74**, 38.
- [5] Ahn, Kyo Han; Cho, Chang-Woo; Baek, Hyon-Ho; Park, Jaiwook; Lee Sunwoo. An Efficient Diastereoselective Synthesis of Chiral Oxazolinyferrocene Compounds. J. Org. Chem. (1996), **61**, 4937.
- [6] Largeau, E.; El-Ghozzi, M.; Metin, J.; Avignant, D. Acta Crystallographica C (39, 1983-). (1997), **53**, p, 530-532.

- [7]- G.S Brownlee, A.Walker, S.C Nyburg and J.T Szymanski, chem.Commun, (1971),1073.
- [8] Pusan, S. Korea. Bulletin of the Korean Chemical Society (1994), 15(2), 173.
- [9]- CAD4 express.ENRAF-NONIUS delf instruments X-Ray diffraction Delf ; Netherlands (1992).

JCOOC 2012