

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالـس و البـحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieure et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider- Biskra

Faculté des sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الكيمياء الصناعية

**Mémoire présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Master en : Génie des procédés**

Option : Génie des procédés et Environnement

Titre :

**Synthèse et caractérisation des produits
issus des l'anilinesalicylidènes**

Présentée par :

ELFETNI NOUR EL HOUDA

Devant le jury composé de :

Président : M^{eme} ADJEL FATIMA

Encadreur : M^{eme} ALMI SANA

Examineur : M. MARZOUGUI ABEDLKRIM

Promotion JUIN 2017

Sommaire

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste d'abréviation	
Introduction générale	

Chapitre I

Rappelles bibliographiques sur les bases de Schiff

I-1) Définition de Base de Schiff.....	2
I-2) Mécanisme.....	2
I-3) Classification des bases de Schiff.....	3
I-4) Les application de bases de Schiff.....	5
I-4-1) en corrosion.....	5
I-4-2) en catalyse.....	7
I-4-3) importance biologique des bases Schiff.....	9
I-4-4) Extraction par des bases de Schiff.....	11

CHAPITRE II

Chapitre expérimentale

II) Technique d'analyse et procédure expérimentale.....	15
II-1) Techniques générales.....	15
II - 1-1- la chromatographie.....	15
II - 1-2- La spectroscopie.....	16
II-1-2.1) La spectroscopie infrarouge (I.R.).....	17
II-1-2.2) La Résonance Magnétique Nucléaire.....	17

II-2 Partie pratique

II-2-1 Les réactifs et produits utilisés.....	18
II -2-2 Les Solvants.....	18
II -3 Techniques et caractérisation physico-chimiques.....	19.
II -3-1 Chromatographie sur couche mince.....	19
II -3-2 Spectroscopie Infrarouge I.R.....	19
II -3-3 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	19
II -3-4 Détermination du point de fusion.....	19
II-4 Mode opératoires.....	20
II-5 La purification par recristallisation.....	21
II-5-1 choix du solvant.....	21

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1 Caractéristiques physico-chimiques.....	24
III-2 Chromatographie sur couche mince.....	25
III-3 Solubilité des produits syntetisé.....	27
III-4 Caractérisation par IR.....	27
III-5 Caractérisation par RMN.....	31

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Rappels bibliographiques sur les bases de schiff

Figure I-1: Synthèse base de Schiff.....	2
Figure I-2: Mécanisme synthèse le base de schiff.....	3
Figure I-3: Bases de Schiff polydentates.....	4
Figure I-4: Les bases de Schiff inhibitrices de corrosion d'acier doux.....	6
Figure I-5: Structure et activité catalytique du catalyseur de Jacobsen.(a) Catalyseur de Jacobsen; (b) Epoxydation des cis-oléfines.....	8
Figure I-6: L'activité pharmacologique de base de Schiff.....	10
Figure I-7: Structure des anilinesalicylidènes.....	11
Figure I-8: Ligand L utilisé en extraction du nickel (II).....	12

CHAPITRE II

Chapitre expérimentale

Figure II-1: Dessin représentatif de plaque CCM.....	16
Figure II-2: Montage de synthèse base de Schiff.....	18
Figure II-3 : L'appareil de point de la fusion.....	20
Figure II-4: les bases de Schiff synthésé.....	21
Figure II-5: Structures chimiques des cinq bases de Schiff synthésésé.....	23

Chapitre III

Résultats et discussions

Figure III-1: Processus thermo-chromique et photochromique réversible des anils.....	25
Figure III-2: Les plaques CCM des bases de Schiff obtenues.....	26

Figure III-3 : Les spectrent IR des différents produits synthétisés.....	31
Figure III-4:les figures montrent les spectrent RMN des différents produits synthétisés.....	37
Figure III-5 : Rendement d'extraction du cuivre (II), cobalt (II) et nickel (II) par les base de Schiff o, m et p-substitué par un groupement méthyle.....	38
Figure III-6: influence du pH sur l'extraction des métaux de transition par la SAPAN.....	39
Figure III-7 : Effet de fongicide sur la croissance du Penicillium, Rhizopus, Fusarium.....	40

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Rappels bibliographiques sur les bases de schiff

Tableau I-1: Différents types des sites chelatants.....	3
Tableau I-2: Influence de la température et le temps d'immersion sur l'IE.....	7
Tableau I-3: Comparaison d'efficacité d'inhibition de la base de Schiff avec les produits de départ et un inhibiteur commerciale.....	8
Tableau I-4: L'extraction des picrates métalliques par les bases de Schiff macrocycliques (II) et (III).....	14
Tableau III-1: Caractéristiques physico-chimiques des cinq bases de Schiff élaborées.....	24
Tableau III-2: Rassemble les valeurs de l'Rf de chaque molécule, l'éluant utilisé et la couleur de tache dans chaque cas.....	26
Tableau III-3: La solubilité des produits obtenues dans différents solvants.....	27
Tableau III-4: Les bandes de vibration expérimentales caractéristiques des bases de Schiff synthétisées (cm ⁻¹).....	28

Tableau III-5: Les raies caractéristiques par RMN des bases de Schiff synthétisés.....	32
---	----

Liste d'abréviation

SAL: salicylealdéhyde.

OAN: ortho-anisidine.

PAN: para-anisidine.

MAN: metha-anisidine.

MT: metha-toluidine.

HD: hexane diamine.

SAPAN: salicylidéne-para-anisidine.

SAOAN: salicylidéne –ortho-anisidine.

SAMAN: salicylidéne –metha-anisidine.

SAMT: salicylidéne –metha-toluidine.

SAHD: salicylidéne hexane diamine.

*Introduction
générale*

Introduction Générale

L'essor spectaculaire que connaissaient les méthodes d'analyse durant ces dernières années a contribué directement au développement qualitatif et quantitatif de plusieurs disciplines relevant de la synthèse organique. La chimie de coordination [F. Mathey, 1993] en est un exemple.

La recherche de nouveaux matériaux synthétiques est l'un des axes de recherche fondamentaux en la matière. Les bases de Schiff qui attiré de plus en plus l'attention des chercheurs [Dr. T. Mahmud 2010]. Ceci reviendrait essentiellement à la simplicité de leur synthèse et la diversité de leurs applications particulièrement en catalyse, en biotechnologie [Sh. Kumar, 2009] et en corrosion [G. Boisier 2008] et extraction. [Almi.sana]

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. Il s'agit de :

- ❖ La réalisation du procédé des produits issus de l'anilinesalicylidène.
- ❖ La purification, l'analyse et la caractérisation des produits obtenus.
- ❖ La recherché du domaine d'application.

Ce contexte est divisé donc en deux chapitres. Le premier chapitre est une recherche bibliographique sur les bases de Schiff.

Et le deuxième chapitre nous présentons la synthèse des cinq produits issus de l'anilinesalicylidène qui ont été caractérisés par spectroscopies infrarouge, RMN et CCM ainsi que le point de fusion.

Le troisième chapitre abordera les différents résultats et leurs discussions. Et enfin, une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I :
Rappelle
Bibliographiques
sur les bases de
Schiff

I-1 Définition de Base de Schiff

Les produits de la condensation des amines primaires avec les aldéhydes ou les cétones sont Appelé **Base de Schiff** ou imines.

Ces composés ont été synthétisés pour la première fois en 1864 par Hugo Schiff .Ils sont obtenus par action d'une amine primaire sur un groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone) en donnant amino alcools. (I. Stronski 1976).

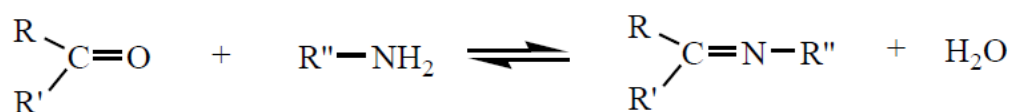


Figure I-1: synthèse base de Schiff.

I-2 Mécanisme

La formation d'une base de Schiff à partir d'aldéhydes (ou) acétones est une réaction réversible et se déroule généralement sous catalyse acide (ou) basique, ou par chauffage.

La formation est généralement conduite à l'achèvement par séparation du produit ou élimination de l'eau, ou les deux. de nombreuses bases de Schiff peuvent être hydrolysées Aldéhydes ou cétones et amines par un acide ou une base aqueuse. [A.Solankee, 2004.]

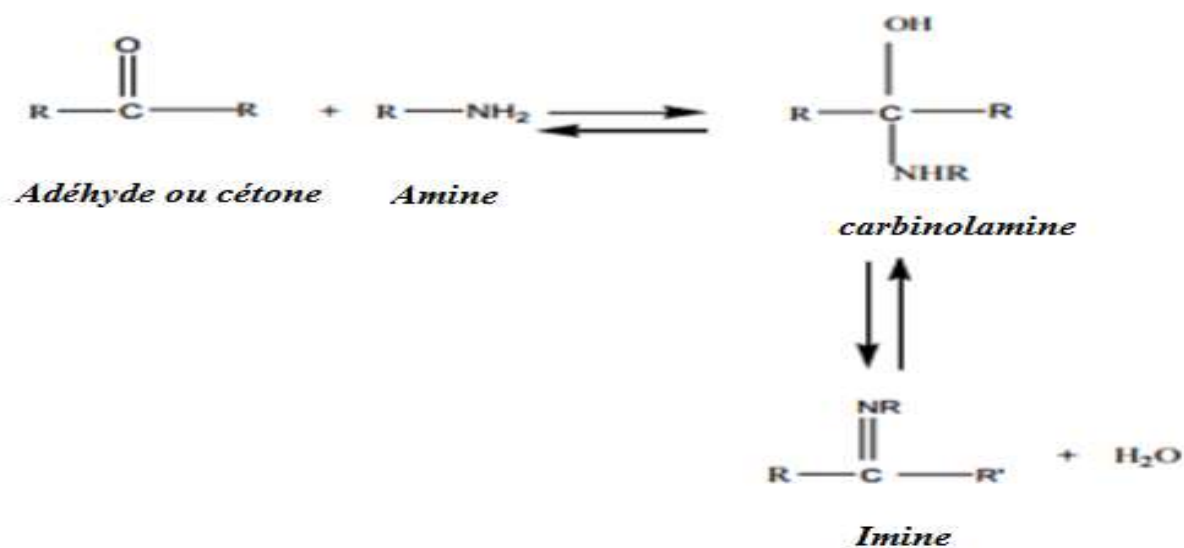


Figure-I-2 : Mécanisme synthèse base de Schiff.

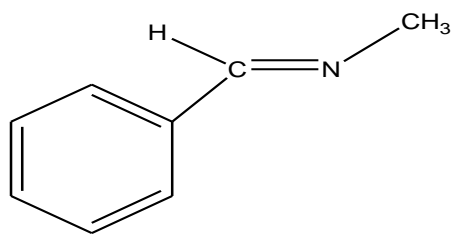
I-3 Classification des bases de Schiff

Compte tenu de l'aptitude de ces composés à former des liaisons de coordination avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon leur nombre de sites de coordination comme est montré dans le tableau suivant [B.M. Hocine, 2007]:

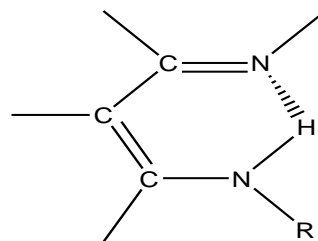
Tableau I-1 : Différents types des sites chelatants.

Type	Nature du site de coordination
N	site coordination monodentate 1 N
NN	sites coordinations bidentates 2 N
NON	sites coordinations mixtes tridentates 2N et 1O
NONO	sites coordinations mixtes tétradentates 2N et 2O
NONON	sites coordinations mixtes pentadentates 3N et 2O
OONNNO	sites coordinations mixtes hexadentates 3N et 3O
NONONON	sites coordinations mixtes pentadentates 4N et 3O

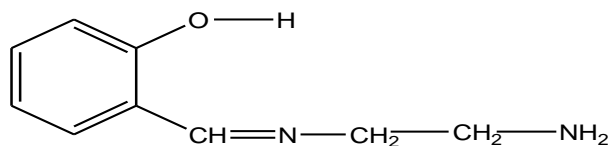
Un exemple typique, que l'on peut citer dans ce cas, est celui des bases de Schiff dérivées du salicylaldéhyde comme est représenté sur la figure suivante :



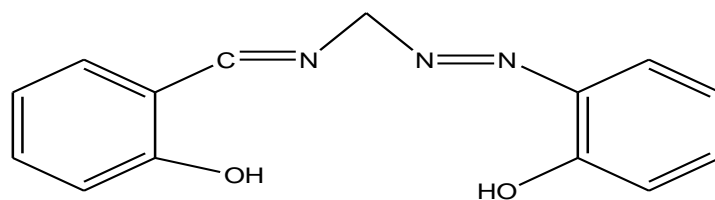
Monodentate



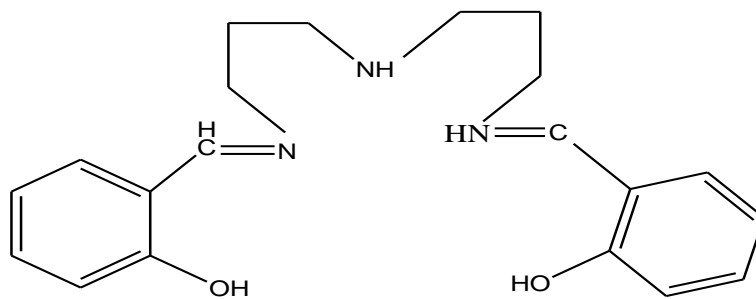
Bidentate



Tridentate



Tétradentate



Pentadentate

Figure-I- 3: Bases de Schiff polydentate.

I-4 Application de base de Schiff

I-4-1 En corrosion

De nombreuses études récemment réalisées sur les bases de Schiff ont mis en exergue pour ces systèmes, d'excellentes propriétés inhibitrices de corrosion, vis-à-vis de matériaux divers tels, l'acier [K. Materna, 2002; A. S. Sadaghiana, 1991], le cuivre [S. K. GOEL 1999], l'aluminium [L. J. N. Duarte 2005, Y. Diaz-fernandez, 2002] et le zinc [T. GU 2002].

L'activité d'inhibition de ces molécules est imputée à la fonction azométhine (C=N) et c'est par le biais des doublets électroniques qui assurent le ralentissement de la vitesse de corrosion.

La flexibilité de ces substances et la possibilité de modifier systématiquement leurs structures sont les principales propriétés de choix [G. BOISIER 2008]. La quantification de l'effet inhibiteur de ce genre d'activité se réalise souvent en appliquant les isothermes d'adsorptions.

Dans le but d'étudier l'effet des bases de Schiff sur la corrosion d'acier doux dans l'acide chlorhydrique, Y. B. Zemedede et al [Y. B. Zemedede, 2015] ont utilisé la méthode des mesures gravimétriques en absence et en présence des bases de Schiff synthétisés comme des inhibiteurs. Le pourcentage d'inhibition efficace IE et le taux de corrosion CR ont été mesurés par les équations suivantes :

$$CR = \frac{87.6 W}{D.A.t} \text{ (Eq. 1)}$$

$$IE = \frac{\Delta W_1 - \Delta W_2}{\Delta W_1} \text{ (Eq. 2)}$$

Toutes les bases de Schiff utilisés dans cette étude, ont montré une bonne aptitude d'inhiber la corrosion d'acier doux dans un milieu acide. Cela a été interprété par la coordination entre le doublet électronique libre de l'atome donneur de la base de Schiff et le métal de l'acier [K.S. Jacob, 2010, H. Shokry, 1998].

La présence des groupements méthoxy et hydroxyle ont une influence positive sur le pouvoir d'inhibition des bases de Schiff. Ces groupes ont un effet mésomère donneur qui augmente la densité électronique et active le cycle aromatique, cela se traduit par une meilleure adsorption du type chemisorptions par le cycle aromatique et confère une meilleure

protection. En outre, L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. Ceci confirme que l'inhibition de la corrosion d'acier résulte de l'adsorption d'inhibiteur sur la surface métallique. [M. Mahdavian, 2009].

La température et le temps d'immersion influent sur l'efficacité d'inhibition d'acier au carbone par les bases de Schiff asymétrique M1 [C. K. Bhkakh, 2015].

D'après les résultats présentés dans le tableau 2, l'efficacité d'inhibition augmente avec le temps et prend une valeur maximale à 40 °C. Cela a été expliqué par la formation d'un film d'inhibiteur sur l'acier qui s'épaissit avec le temps et donne une meilleure protection, mais il se dégrade partiellement en augmentant la température et se sépare de la surface de l'acier. [N. Thamaraiselvi, 2007].

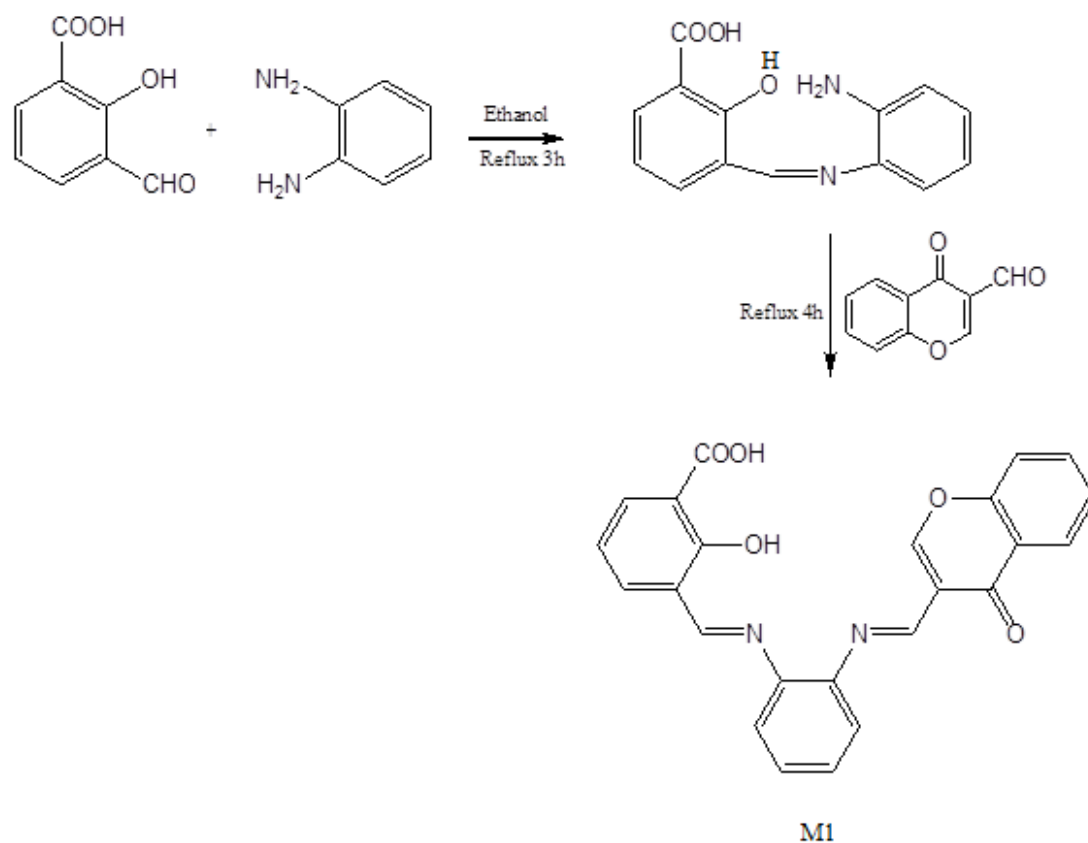


Figure I-4 : Les bases de Schiff inhibitrices de corrosion d'acier.

Tableau I- 2: influence de la température et le temps d'immersion sur l'IE.

Temperature	Efficacité			
	Temps 1h	Temps 2h	Temps 3h	Temps 4h
30°C	63.75 %	67.11 %	73.53 %	81.96 %
40°C	65.20 %	70.87 %	78.37 %	85.47 %
50°C	60.02 %	65.32 %	72.77 %	80.13 %

L'IE de la base de Schiff M1 a été comparé avec l'inhibition des produits de départ de sa synthèse et un inhibiteur commerciale utilisé dans l'industrie des huiles : le dichromate de potassium (tableau I-3).

Les résultats montrent que M1 est plus efficace que les autres produits, cela est dû à l'augmentation du nombre des groupements fonctionnels (C=O, C=N, hétéro atomes et les noyaux benzéniques) [M.S. Abdel-Aal ,2001].

Tableau I-3: Comparaison d'efficacité d'inhibition de la base de Schiff avec les produits de départ et un inhibiteur commerciale.

Objet	M1	1,2-phenylène diamine	3- chromo formyl	Acide 3- formylsalcylique	Dichromate de potassium
Efficacité	85.47 %	79.73 %	73.08	69.74 %	80.11 %

I-4-2) En catalyse

Les complexes chiraux à base de Schiff sont largement exploitées comme catalyseurs en synthèse organique (exemple : synthèse en antioselective à des composés pharmaceutiques). Parmi les avantages des catalyseurs organométalliques, on peut citer :

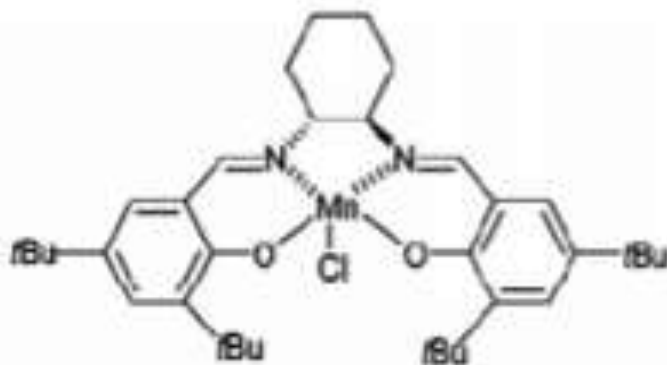
- ❖ Une efficacité importante.

- ❖ Une bonne sélectivité ;

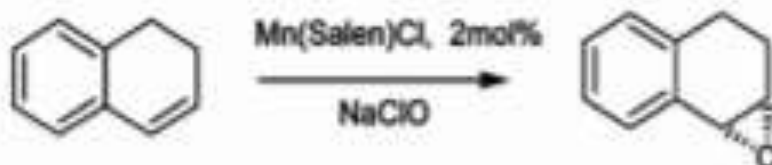
Parmi les applications courantes, vingt procédés industriels sont actuellement mis en œuvre, entre autres l'hydrogénation catalytique, l'oxydation des oléfines. Grossièrement, le rôle d'un catalyseur est de minimiser l'énergie d'activation de la réaction. Dans ce cas, trois étapes essentielles sont à distinguer lors de la mise en jeu d'une réaction [Dominique Commereuc 2004] :

- ❖ Activation simultanée par coordination du substrat et du réactif.
- ❖ Réaction entre espèces activées au sein de la sphère de coordination.
- ❖ Décoordination des produits formés .

Les premières tentatives d'utilisation des complexes issus du Salen comme catalyseurs ont été réalisées par Kochi et coll. en 1985 (figure I-5) [A.G.MASSEY1973]. Le complexe (*R,R*)-*N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-1,2-cyclohexanediaminomanganèse(III), dit catalyseur de Jacobsen, s'est avéré être doté d'une efficacité remarquable dans les réactions d'époxydation des *cis*-oléfines.



(a)



(b)

Figure I-5: Structure et activité catalytique du catalyseur de Jacobsen.(a) Catalyseur de Jacobsen; (b) époxydation des cis-oléfines.

Les complexes de bases de Schiff ont enfin révélé une activité catalytique remarquable dans les réactions d'oxydation des alcools à basse pression en acides arylpropioniques et en esters, ces derniers ayant été utilisés comme agents anti-inflammatoires [W.B. Q 1981].

Outre les réactions d'oxydation déjà citées, l'activité catalytique des complexes de bases de Schiff polydentées a été testée dans de nombreuses autres réactions en chimie organique.

Jacobsen et Coll. ont en effet établi une énantioselectivité dans les réactions d'ouverture des cycloalcanes, catalysées par des complexes de type bases de Schiff Polydentées-cobalt (II) [M.E.F. Laespeda, 1993] et bases de Schiff polydentées-chrome (III) [A. Perez-gramatges 2012], réactions difficilement réalisables avec d'autres agents catalytiques.

Les bases de Schiff utilisées aussi comme catalyseur chimique ;

Les complexes base de Schiff de (vanadyde) sont surtout utilisés en chimie comme catalyseur dans la transformation de divers composés [T. Hirao.2000], et notamment :

- L'électroréduction de O₂ en H₂O [Y. N. Belokon, 2001, Z. Liu .2001].
- L'époxydation des oléfines [K. Nakajima, 1989]
- L'oxydation énantiosélective de sulfure en sulfoxyde [C.J. Chans, 1997, J. Halpern, 2003].
- L'addition asymétrique de cyanure de triméthylesilyle sur des aldéhydes [H.B.Gray 2003].

I-4-3) Importance biologique des bases Schiff

Les bases de Schiff ont signalés des activités importantes vis-à-vis une large gamme de médicaments pharmacologiques et elles sont utilisées comme agents antimicrobiens antibactérien, anti-fongique, des agents anti-paludéens et antiviraux ainsi que des agents Anti-inflammatoire, antioxydant et anti-cancéreux [Adams M.2013, Bhat M.A. 2013.]. L'activité pharmacologique attribuée aux bases de Schiff est principalement due à la caractéristique de la fonction C = N (Figure I- 6).

Synthétiquement, la condensation d'un amine avec un composé carbonyle se présente sous conditions de reflux avec élimination complète de l'eau formée dans le système en utilisant des molécules Tamis; l'élimination de l'eau peut également être effectuée en utilisant Des solvants déshydratants bien connus, c'est-à-dire, l'orthoformiate de triméthyle ou l'orthosilicate de tétraméthyle[da Silva C.M.,2012].D'autres méthodes ont également été rapportées pour la synthèse des bases de Schiff, qui impliquent l'utilisation de des acides Lewis ou de Bronsted-Lowry.Certains communs comme le $ZnCl_2$, $TiCl_4$, $MgSO_4$ -PPTS, $Ti(OR)_4$, alumine, H_2SO_4 , $NaHCO_3$, MgS_4 , $Mg(ClO_4)_2$, H_3CCOOH , $Er(OTf)_3$, P_2O_5 / Al_2O_3 et HCl , en tant que catalyseur [da Silva C.M., 2012, Adams M., 2013, Bhat M.A., 2013, Klemkait-Ramanausk K 2014, Naeimi H, 2006]. De nouvelles méthodes rentables et efficaces, y compris, hyperfréquence, synthèse sans solvant et la synthèse à l'état solide est également utilisée et signalée, pour la synthèse des bases de Schiff et leur complexes metal [da Silva C.M., 2012, et Thaker B.T., 2011.,et Degirmencioglu I.2009] . Ce bref résumé présente l'importance pharmacologie de différents base de Schiff synthétiquesdérivées de certains produits naturels ou de précurseurs disponibles dans le commerce et suggèrent également les perspectives d'avenir des domaines de recherche potentiels.

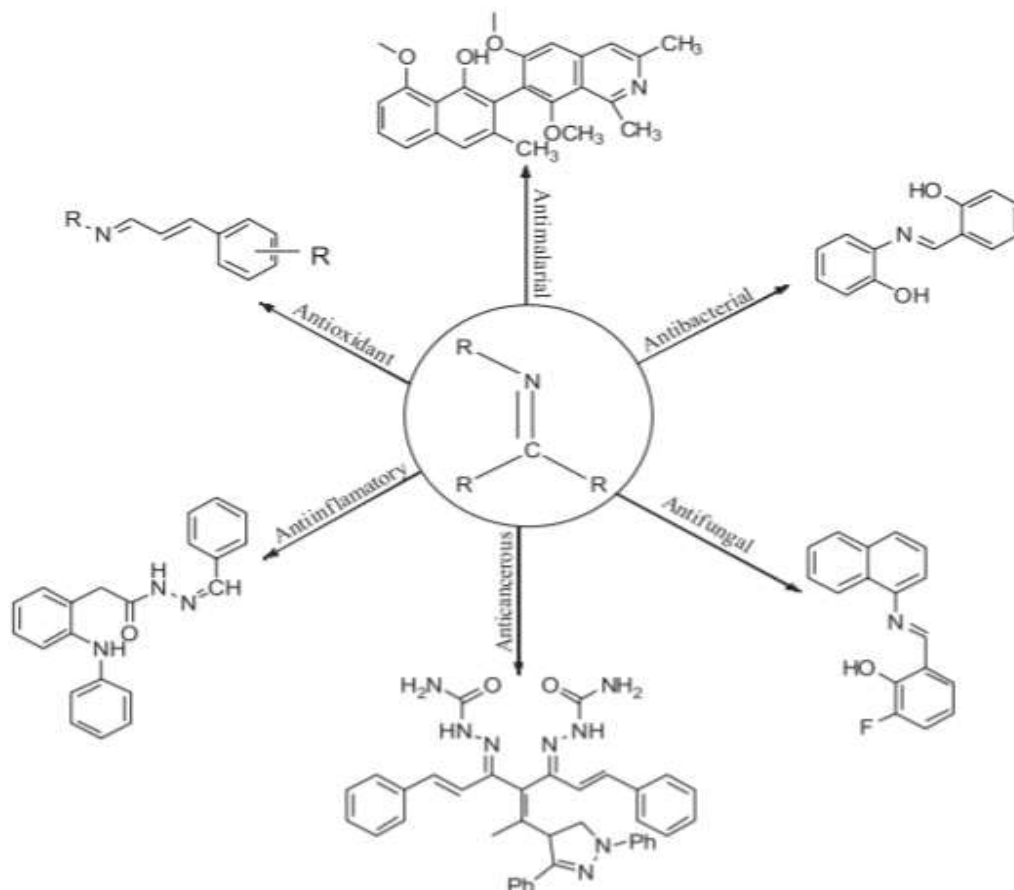
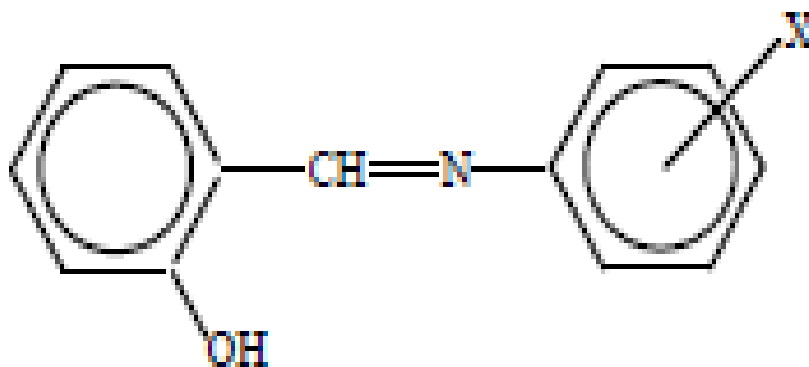


Figure-I-6: L'activité pharmacologique de base de Schiff.**I-4-4) Extraction des métaux par des bases de Schiff**

L'utilisation de la technique d'extraction liquide-liquide impliquant les bases de Schiff, reçoit une attention croissante. Elles ont été utilisées pour l'extraction d'ions métalliques à partir des solutions aqueuses vers les solutions organiques.

L'anilinesalicylidène (SAN) est un excellent extractant du cuivre (II), du cobalt (II) du nickel (II) en milieu sulfate. Les substituants augmentent l'hydrophobicité des ligands, et l'extractibilité peut être contrôlée par l'introduction de substituants près d'imine-N donneur [Y. Boukraa, 2011].



Avec X le substituant.

Figure I-7: Structure des anilinesalicylidènes.

Barkat et Kameche [D. Barkat, 2007.] ont étudié l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) (10-4M) par les bases de Schiff (0.005, 0.01 et 0.02M) à partir de salicyaldéhyde et l'aniline et ces dérivés dans le chloroforme en milieu sulfate de sodium (0.33M), leur objectif est d'étudier l'effet de la position de substituant: o-OCH₃, m-OCH₃, p-OCH₃ et o-CH₃ présentés dans le cycle d'aniline sur l'extraction du cuivre(II). La meilleure extraction est observée avec HAS (l'anilinesalicylidène) non substitué. Le complexe est de type CuL₂HL.

Une étude similaire est effectuée par Boukraa et Benabdallah [Y. Boukraa, 2011], qui décrit l'effet de substituant sur l'extraction. Ils ont trouvé qu'avec l'anilinesalicylidène, le cuivre(II) (1.575×10⁻³ M) est extrait comme un complexe chélate mixte, CuL₂HL. En

présence de substituants, le cuivre est extrait comme chélate simple, CuL_2 . Après la détermination des constants d'extraction, l'efficacité de l'extraction suit l'ordre suivant:



L'effet de température sur l'extraction par solvant a été étudié par Boukraa et al. [Y. Boukraa, 2009] avec le cuivre (II) (1.575×10^{-3} M), cobalt (II) (1.88×10^{-3} M) et le nickel (II) (6.81×10^{-3} M) par l'anilinesalicylidène (SAN) (0.2 M) dans le chloroforme en milieu sulfate de sodium, Na_2SO_4 (0.33 M) de force ionique constante ($I = 1$). Ils ont constaté que l'extraction de chaque métal augmente avec l'augmentation de la température.

En 1970, R. A. Richardson et coll. ont par ailleurs extrait le cuivre(II) par utilisation d'une série de bases de Schiff tétradentées dont, la bis(acétylacétone)éthylènediimine (Acac) $_2$ en, la bis(benzoylacétone)-propylènediimine (Bzac) $_2$ pn, la bis(salicylaldéhyde)-éthylènediimine (sal) $_2$ en et la bis(salicylaldéhyde)-o-phénylediimine (sal) $_2$ phen. L'extraction a été réalisée dans le chloroforme, le toluène, le benzène et MIBK, ce qui leur a permis d'établir les pH de demi-extraction ($\text{pH}_{1/2}$) ainsi que les stoechiométries des espèces extractibles [M. Hadj youcef 2014- H. Reffas 2014].

En 1981, J. Aggett et R.A. Richardson [J. Aggett .1980] ont extrait l'ion métallique de cuivre(II) en utilisant une série de bases de Schiff tétradentées. Parmi ces derniers, on peut citer: la bis(acétylacétone)-éthylènediimine, la bis(salicylaldehyde)-éthylènediimine, la bis(benzoyl-acétone)-propylènediimine et la bis(salicylaldehyde)-o-phénylènediimine.

L'extraction a été réalisée dans différents solvants tels : le chloroforme, le toluène et le MIBK, ce qui leur a permis d'établir les pH de demi-extraction et la stœchiométrie des espèces extraites. Ces mêmes auteurs ont utilisé ses bases de Schiff dans l'extraction liquide-liquide des cations métalliques tels que le Fe(III), Co(II) et Ni(II).

L'extraction du nickel (II) par une base de Schiff L ([2,2'-((1Z,1'E)-(3E,3'E)-3,3'((4-méthyl-1,2-phénylene)bis(azanylylidene)) bis(1,5-diméthyl-2-phényl-2,3-dihydro-1Hpyrazole-4-yl-3-ylidene))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))diphenol]) a été étudié suivant plusieurs paramètres [I. Jirjees, 2015] . L'effet de la durée d'agitation, de la température, du pH, de la concentration en ions métalliques, et du solvant organique. Cette méthode a été utilisée pour l'extraction du nickel à partir d'une eau d'épuration de la rivière, et le pourcentage d'extraction a été de 82 %.

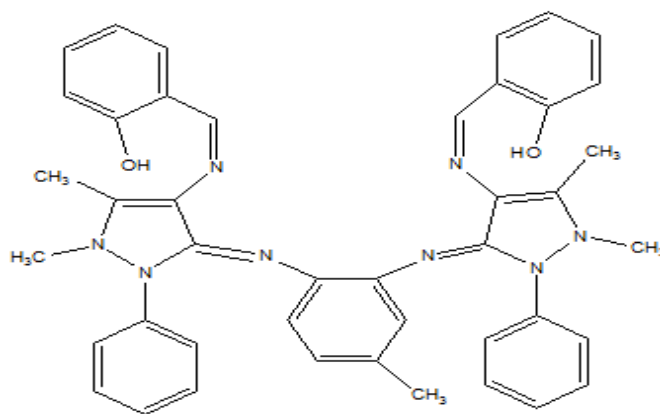
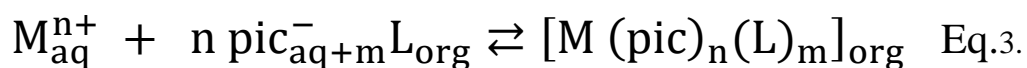


Figure I-8 : Ligand L utilisé en extraction du nickel (II).

Les bases de Schiff macrocycliques ont reçu récemment un intérêt considérable dû au fait qu'ils contiennent un grand nombre d'atomes donneurs et à leur flexibilité [W.Walkowiak, 1987], ils peuvent ainsi former des complexes très stables. L'extraction liquide-liquide des picrates métalliques tels que l' Ag^+ , le Cu^{2+} et le Ni^{2+} a été effectuée en utilisant deux nouvelles bases de Schiff macrocycliques [S. Kedy, 2015].

En générale, l'équilibre d'extraction est présenté par l'équation Eq. 3 suivantes :



La constante d'équilibre est donnée par l'expression suivante :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{M} (\text{pic})_n (\text{L})_m]_{\text{org}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}} [\text{pic}^-]_{\text{aq}}^n [\text{L}]^m} \quad \text{Eq.4.}$$

L'expression de log D est donné par :

$$\text{Log D} = n \log [\text{pic}] + \log K_{\text{ex}} + m \log [\text{L}] \quad \text{Eq.5.}$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau I-4 : L'extraction des picrates métalliques par les bases de Schiff macrocycliques (II) et (III).

Ion métallique	Extrabilité (%)		Extrabilité (%)	
	(II)	(III)	(II)	(III)
Ag ⁺	72.0 ± 0.3	84.2 ± 0.1	22.4 ± 0.1	42.2 ± 0.3
Cu ²⁺	18.1 ± 0.2	30.1 ± 0.3	6.1 ± 0.3	24.4 ± 0.2
Ni ²⁺	14.3 ± 0.2	17.0 ± 0.3	5.4 ± 0.3	23.5 ± 0.5

a température 25 ± 0.1 °C, phase aqueuse (5ml) ; [picrate]= 1.25×10^{-5} M, phase organique (5ml)
[L] = 1.25×10^{-4} M.

b phase organique : dichlorométhane.

c phase organique : chloroforme.

Chapitre II :
Chapitre Technique
d'analyse et procedure
experimentale

II-Techniques d'analyse

II-1 Techniques générales

II - 1-1 La chromatographie

La chromatographie est une technique de séparation très puissante, mais aussi considérablement complexe [J.M.Bobbit, 1972]. Historiquement, l'apparition de ces techniques remonte à 1903, date à laquelle le botaniste russe M.Tswett a réalisé la séparation de pigments végétaux de la chlorophylle [G.Burgot, 2002]. La période d'extension de la chromatographie d'absorption commença en 1931 [K .Randerath 1971].

Les séparations par chromatographie mettent en oeuvre des techniques basées sur des propriétés physiques générales des molécules. Ces propriétés sont :

- La tendance d'une molécule à se dissoudre dans un liquide (solubilité).
- La tendance d'une molécule à se lier à un solide finement divisé (adsorption).
- La tendance d'une molécule à passer à l'état vapeur ou à s'évaporer (volatilité).

II-1-1-1) Chromatographie sur couche mince (C.C.M)

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 (Ismailor et Shraiber) [K.Randerath 1971]. La pureté des produits a été vérifiée sur des plaques de gel de silice (Macherey-Nagel, couche 0,2 mm, gel de silice avec indication de fluorescence UV254), en utilisant le dichlorométhane comme éluant.

La C.C.M met essentiellement en jeu deux variables : la nature de la phase stationnaire (couche mince) et la nature de la phase mobile (mélange de solvants de développement).

La phase stationnaire est constituée d'une poudre, il y a quatre substances les plus utilisées : gel de silice (acide silique), alumine (oxyde d'aluminium), kieselguhr (terred'infusoire) et cellulose. La phase mobile est n'importe quel solvant ou mélange de solvants [J.M.Bobbit, 1972].

La loi de calcul de Rf

$$Rf = \frac{\text{hauteur de la tache}}{\text{hauteur du front du solvant}}$$

Chaque tache correspond à un constituant et on l'identifie par comparaison du Rf avec un témoin (une même substance migre à la même hauteur dans des conditions opératoires identiques; même Rf).

Le choix du solvant peu être délicat, même pour les expérimentateurs confirmés et il faut le plus souvent faire des essais de séparation avant de se lancer vraiment dans l'analyse chromatographique.

On retiendra tout de même qu'un solvant polaire entraînera facilement les substances polaires et peu les substances apolaires.

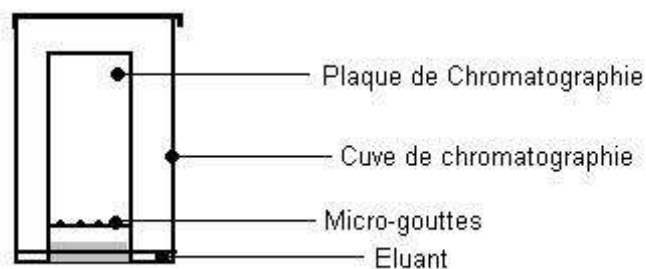


Figure I-1: Dessin représentatif de plaque CCM.

II - 1-2) La spectroscopie

La spectroscopie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Ces interactions sont nombreuses, les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'absorption, celui-ci peut être défini par sa fréquence, sa longueur d'onde et son nombre d'onde [M.Chavanne1991], les méthodes spectroscopiques dans la que lui est caractéristique [Encyclopaedia Universalis 2004].

Le domaine qui représente, le plus grand intérêt pour le chimiste, est très limité et s'étend de 4000 à 660 cm^{-1} . Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration [D.R.Browning, 2000].

Beaucoup d'informations utiles concernant ces complexes ont été utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques sont basées sur l'émission et l'absorption des rayonnements UV- Visible et infrarouge par espèces atomique et moléculaire [S.Westholler 1999].

II-1-2.1) La spectroscopie infrarouge (I.R)

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption réalisées [S.Westholler1999]. L'absorption de l'infrarouge s'observe pour des complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs une région infrarouge de grande longueur d'ondes.

II-1-2.2) La Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN de ligands et des complexes ont été obtenus en utilisant chloroforme comme solvant avec un appareil BRUKER (250 MHZ).

La RMN est une méthode d'étude de la matière qui a été utilisée dans de nombreux domaines. Elle concerne à la fois l'état liquide et l'état solide, et elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques.

La RMN est la plus performante des techniques spectroscopiques courantes. C'est la première méthode utilisée par les chimistes organiciens pour déterminer la structure des molécules.

Cette technique peut être utilisée pour les éléments possédant un nombre de protons et des nucléons simultanés impairs. Les atomes de ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P sont les plus étudiés.

L'absorption de l'énergie par le proton se traduit par un signal de résonance (le déplacement chimique, exprimé en p.p.m (partie par million)), est caractéristique de l'environnement du proton en question. Chaque zone de déplacement chimique correspond à

un type de proton bien précis, les intensités relatives des signaux sont proportionnelles au nombre de noyaux, ce qui facilite encore leur identification.

La spectroscopie R.M.N ne se remplace pas, et ne fait pas double usage avec les deux autres techniques UV-visible et infra rouge (UV-vis et IR), au contraire, elle apporte des renseignements structuraux sur l'enchaînement des groupements CH dans les molécules organique. L'ensemble des méthodes spectroscopiques d'analyse IR, UV et RMN aident à déterminer les structures de molécules même très compliquées [J.Mc.Murry 2000].

II-2 Partie pratique

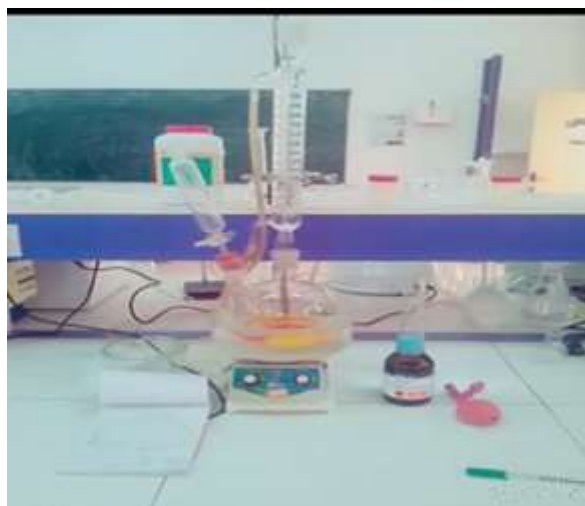


Figure II-2 : Montage de synthèse base de Schiff.

II-2-1 Les réactifs et produits utilisés

Le P-Anisidine, o-Anisidine, m-Anisidine, Hexane diamine, M-toluidine et la Salicylaldéhyde sont des produits commerciaux de la marque Fluka. Ces produits ont été utilisés sans purification comme des réactifs de départ dans la synthèse des bases de Schiff étudiés dans ce travail.

II -2-2 Les Solvants utilisé

Dans notre étude nous avons utilisé le solvant suivant :

* L'éthanol:c'est un solvant protique de formule brute $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ de masse molaire 46 g/mol. Son point d'ébullition est 78°C , sa densité à 25°C est $d = 0,79$, et de constante diélectrique 24, 6. Ce solvant a été utilisé, à l'état absolu (fluka), dans la synthèse de nos

bases de Schiff comme un milieu réactionnel, et il est utilisé, aussi, pour la purification par recristallisation des produits synthétisés.

II -3 Techniques et caractérisation physico-chimiques

II -3-1 Chromatographie sur couche mince

La pureté des produits synthétisés a été contrôlée sur couche mince en utilisant des plaques en gel de silice .l'éluant de la CCM : Dichlorométhane, hexane. (pourcentage en voir le tableau III-2)

Dichlorométhane: est un solvant, ses propriétés physicochimiques sont les suivantes:

- Point d'ébullition 40°C
- Densité à 25 °C 1, 33Masse molaire (g/mol) 84.93.
- Formule brute CH_2CL_2

Hexane : est un solvant, ses propriétés physicochimiques sont les suivantes:

- Point d'ébullition 68.73°C
- Densité à 25 °C 0.66
- Masse molaire (g/mol) 86.17
- Formule brute C_6H_{14}

II -3-2 Spectroscopie Infrarouge I.R

Les spectres IR des produits synthétisés on été réalisés sur un appareil SHIMADZU série 2000 (FTIR).Les échantillons solides ont été préparés sous forme de pastille en présence de KBr et en appliquant une pression de 05 tonnes.

II -3-3 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN):

Les spectres RMN ^1H a été réalisée sur un appareil BRUCKER 250MHz à l'université de Constantine utilisant le chloroforme comme solvant.

II -3-4 Point de fusion

Les températures de fusion des produits synthétisés on été évaluées à l'aide d'un appareil wangner and MunzHeizbark system Kofler type WME indiquant des valeurs de températures < 260°C. Cette mesure a été réalisée au Département de Science de Matière de l'Université de Biskra.



Figure II-3 : L'appareil de point de la fusion.

II -4 Mode opératoire

Les bases de Schiff utilisée dans ce travail ont été synthétisées selon la méthode opératoire classique, par condensation directe dans de l'éthanol à reflux, un mélange équimolaire (0,5 mole) d'aldéhyde salicylique sur l'aniline correspondante.

L'ensemble est maintenu à reflux et sous agitation magnétique pendant environ deux heures. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante, et lavé plusieurs fois par l'éthanol, puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif. Les produits finaux obtenus, ont été isolés sous forme de solide, est enfin purifiées par recristallisation dans l'éthanol absolu et leur pureté a été vérifiée par CCM.

Une fois élaborée, ces bases de Schiff ont été caractérisées par spectroscopies infra rouge et électronique par RMN du proton.



Figure II-4: Les bases de Schiff synthétisé.

II-5 Purification par recristallisation

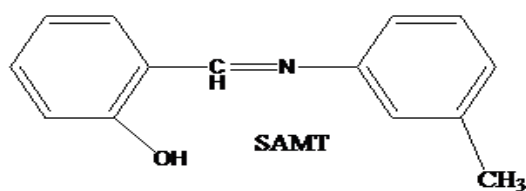
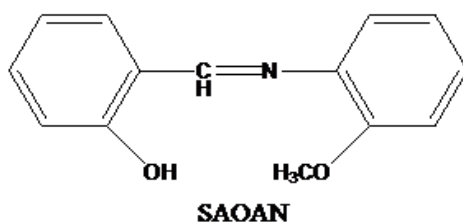
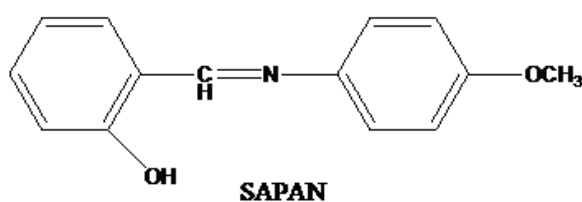
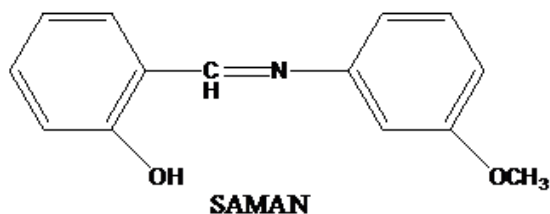
La purification des solides par recristallisation est basée sur leurs différences de solubilité dans un solvant judicieusement choisi. Le solvant de recristallisation idéal est celui pour lequel le produit à recristalliser est soluble à chaud et insoluble à froid, et les impuretés sont solubles aussi bien à chaud et à froid [J-Philippe tranchier.].

II-5-1 choix du solvant

Les solvants les plus usuellement utilisés sont le cyclohexane, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'eau, le chloroforme, le dichlorométhane ou un mélange de ceux-ci.

On fait des essais systématiques : dans un tube à essai quelques cristaux sont placés et environ 1 ml de l'un des solvants indiqués ci-dessus : si le composé se dissout, le solvant est évidemment sans valeur ; s'il ne se dissout pas, le tube est alors chauffé doucement ; lorsque le composé se solubilise partiellement, on ajoute quelques gouttes supplémentaires du solvant afin d'obtenir une dissolution totale. Si une solution homogène est obtenue, on refroidit le tube.

Si le choix du solvant est correct on doit observer l'apparition des cristaux. Si aucune solubilité n'est notée ou si aucun cristal n'est obtenu, le solvant n'est pas approprié et on en essaie un autre jusqu'à l'obtention de cristaux.



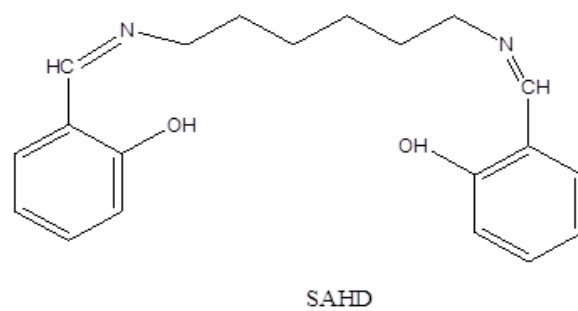


Figure II-5: Structures chimiques des cinq bases de Schiff synthésés.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Résultats et discussions

III-1 Caractéristiques physico-chimiques

Les bases de Schiff synthétisées ont été obtenues avec un très bon rendement, varié entre 70 et 80%. La SAOAN a été obtenue avec un rendement maximal de 93.75%. En générale, ces molécules n'ont pas une odeur caractéristique et elles sont toutes des solides de couleurs différentes, jaune orange ou verre à l'état normal.

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques des cinq produits élaborés sont résumée dans le tableau I.

Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques des cinq bases de Schiff élaborées.

Basse de Schiff	Rendement	Couleur	T ° point de fusion	RF	Mode de purification
SAPAN	84	poudre vert	92 C°	0.35	Recristallisation Dans l'éthanol
SAMAN	77,7	Cristaux jaune	68 C°	-	
SAOAN	93,75	Cristaux orange	88 C°	0.8	
SAHD	83	poudre jaune	154 C°	0.44	
SAMT	91,72	Cristaux jaune	60 C°	0.6	

Nous avons remarqué que ces produits stable stables mais certain d'entre eux changent de couleur en présence de la lumière.

Les bases de Schiff ont été connues par leur particularité de posséder un mécanisme chimique photo-induit réversible, c'est-à-dire, que ces molécules présentent un changement

de couleur sous irradiation [K. Johmoto, 2012- F. Arod, 2005]. Ce phénomène est appelé photochromisme.

N. Mouton [N. Mouton 2011] rapporte une étude détaillée sur le photochromisme de la salicylidéneaniline par spectroscopie d'absorption transitoire femto seconde de type pompe-sonde. Ce photochromisme faisant intervenir un transfert de proton intramoléculaire ultra-rapide, ce caractère trouve un grand champ d'application dans plusieurs domaines industriels tels que le traitement optique et les dispositifs de commutation [T. Fujiwara 2004.-Q. Fan, 2012].

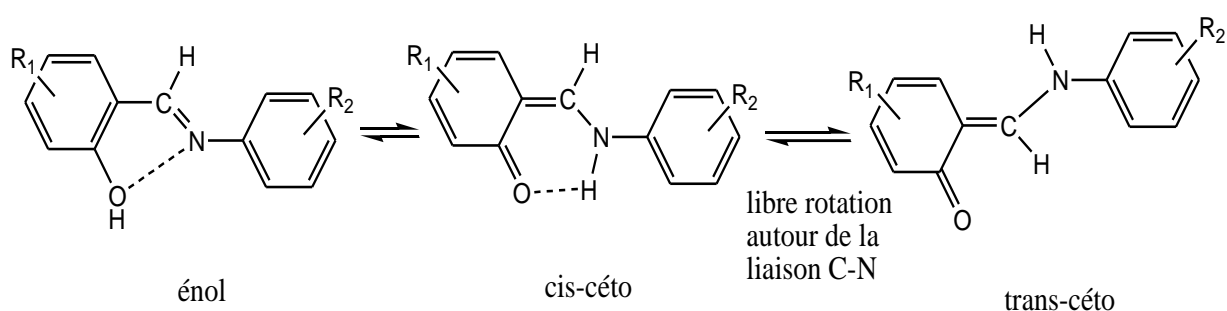


Figure III-1 : Processus thermo-chromique et photochromique réversible des anils.

III-2 Chromatographie sur couche mince

Les plaques CCM des produits synthétisés sont présentées sur la figure 1. Ces plaques montrent une seule tache jaune différente en R_f de celui des produits de départ. ce qui montre la pureté de ces produits.

Le tableau III-2: Rassemble les valeurs de l' R_f de chaque molécule, l'éluant utilisé et la couleur de tache dans chaque cas.

Produits	Rf	L'éluant	La couleur de la tache
SAPAN	0.35	(5hexane/5dichlorométhane)	tache jaune
SAOAN	0.8	(5hexane/5dichlorométhane)	
SAMT	0.6	(4hexane/6dichlorométhane)	
SAHD	0.44	(1hexane/9dichlorométhane)	

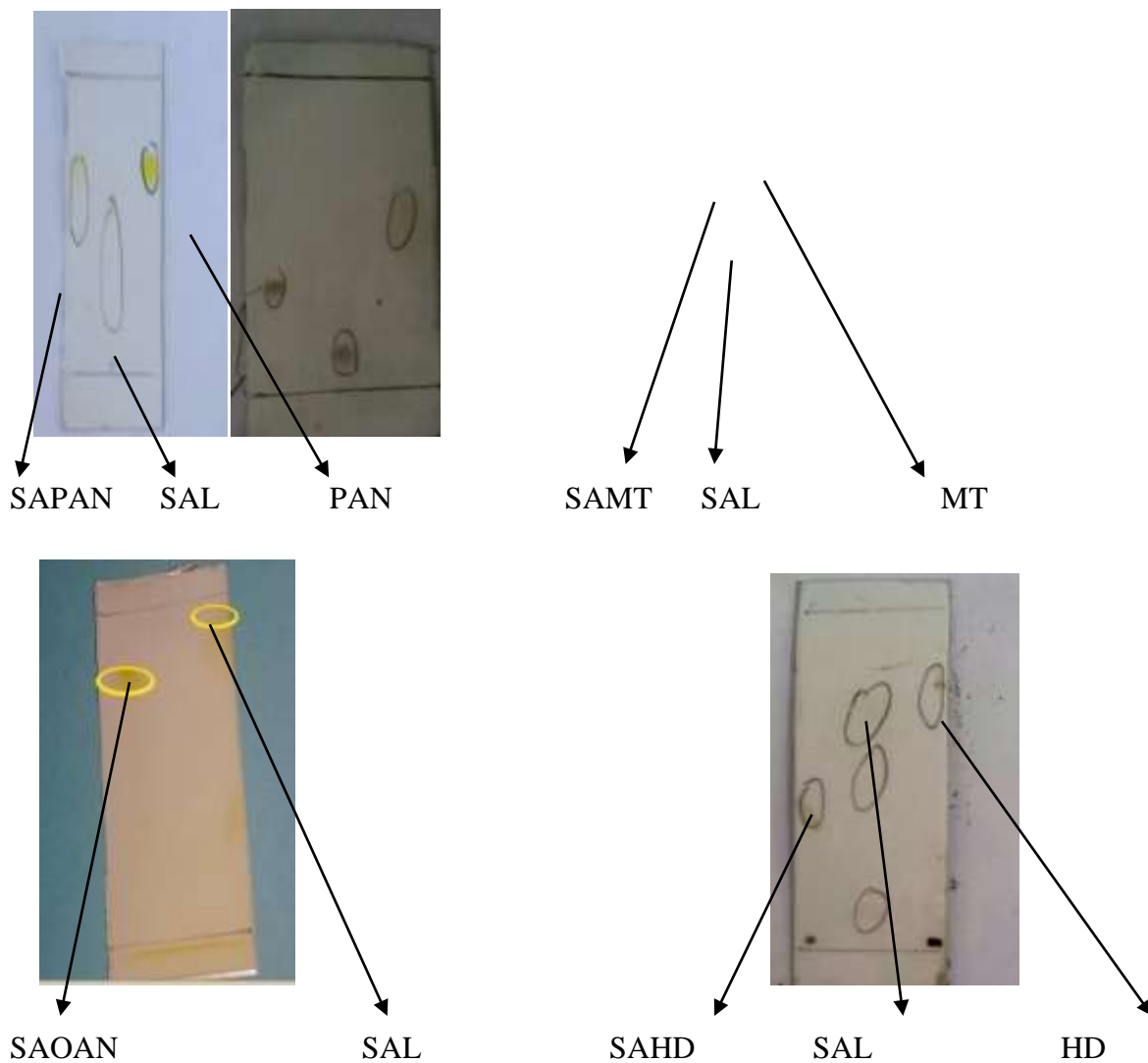


Figure III-2: Les plaques CCM des bases de Schiff obtenues.

III-3 Solubilité des produits synthétisés

Les bases de Schiff synthétisées sont solubles dans tous les solvants organiques. Dans l'eau distillée à froid ces molécules ne se dissolvent pas mais à chaud et en faible concentration ils sont solubles dans les milieux aqueux.

Le tableau III-3 présente la solubilité des molécules obtenues dans différents solvants.

Tableau III-3 : La solubilité des produits obtenues dans différents solvants.

Composé	SAPAN	SAMAN	SAOAN	SAHD	SAMT
Ether	*	*	*	*	*
Toluène	*	*	*	*	*
Chloroforme	*	*	*	*	*
Ethanol	*	*	*	*	*
Eau à chaud	*	*	*	*	*

III-4 Caractérisation par IR

Les spectres (IR) des bases de Schiff obtenues, ont été enregistrés à l'aide de disques de KBr, par le spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque IRTF SHIMADZU type FTIR-8400S dans le domaine 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Ces spectres représentent les bandes caractéristiques suivantes :

- Une large bande aux alentours de 3448.2 cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation du groupement phénolique OH associé, ce qui prouve la présence de la liaison hydrogène O-H....N.

- Une bande située à 1459 cm^{-1} correspondante à la vibration de cisaillement $\delta_{\text{O-H}}$, alors que celle située à 803.01 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation $\gamma_{\text{O-H}}$.

- La bande située à 1453 cm^{-1} correspondante à la vibration de valence de la liaison C-O.

- Une bande située à 3035.22 cm^{-1} présente la vibration de la valence $\nu_{\text{C-H}}$ aliphatique et celle située à 1427 cm^{-1} correspondante à la vibration de cisaillement $\delta_{\text{C-H}}$ aliphatique.

- La bande caractéristique à la vibration d'élongation de la liaison C=N, est apparue entre 1612 et 1620 cm^{-1} et celle de la vibration de valence $\nu_{\text{C-N}}$ est située à 1213 cm^{-1} .

- Les bandes caractéristiques des vibrations des liaisons des cycles aromatiques mono et ortho-substitué sont situées entre 3188 cm^{-1} et 3200 qui sont attribuées aux vibrations d'élongation $\nu_{\text{C-H}}$ aromatique symétrique ou asymétrique et les deux bandes situées à 1542 cm^{-1} et 1181 cm^{-1} qui sont assignées aux vibrations de cisaillement $\delta_{\text{C=C}}$ aromatique. L'absorption enregistrée à 781 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation $\gamma_{\text{C-H}}$ aromatique, alors que celle située à 739 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation $\gamma_{\text{C=C}}$ aromatique.

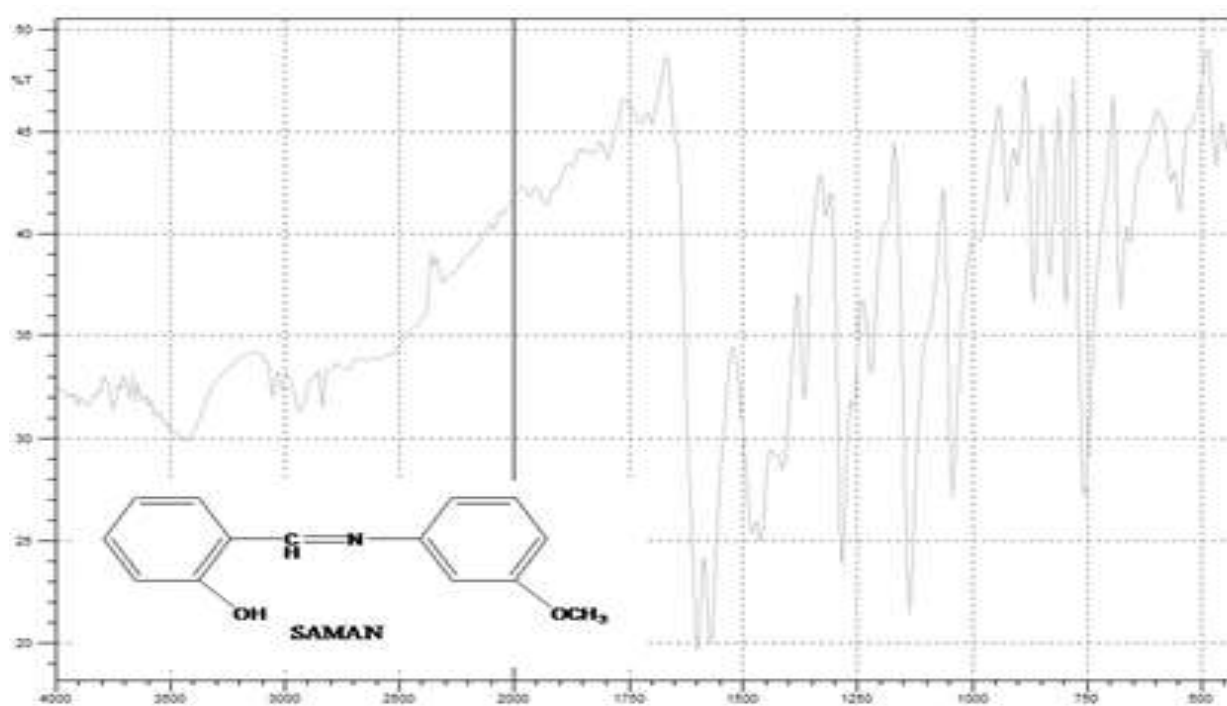
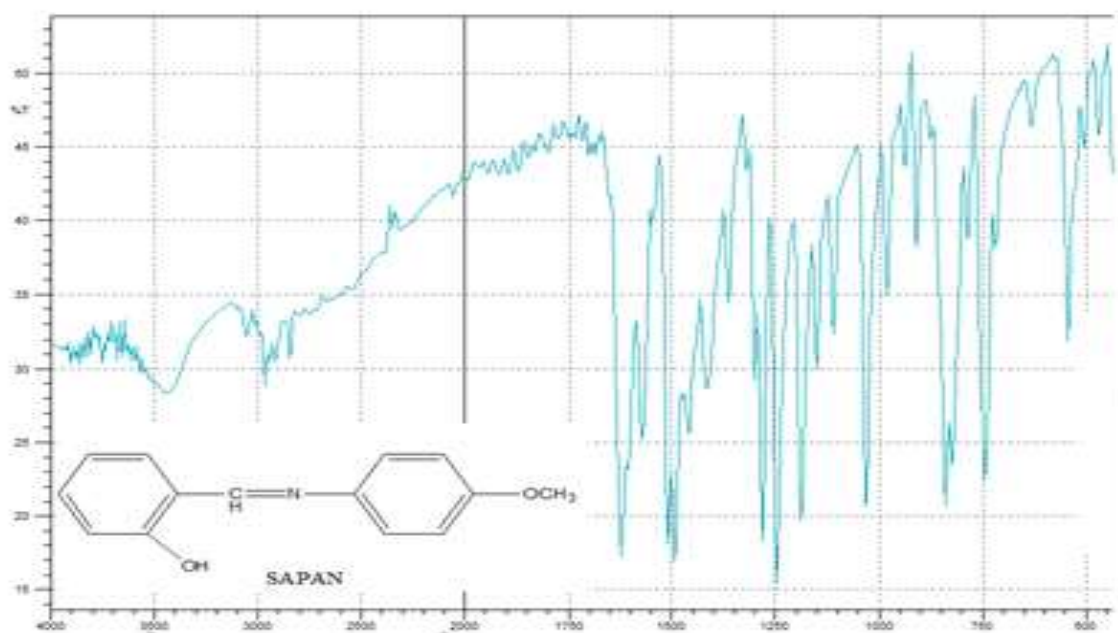
- La bande située à 2870 cm^{-1} correspondante à la vibration de valence de la liaison CH du groupement CH_2 .

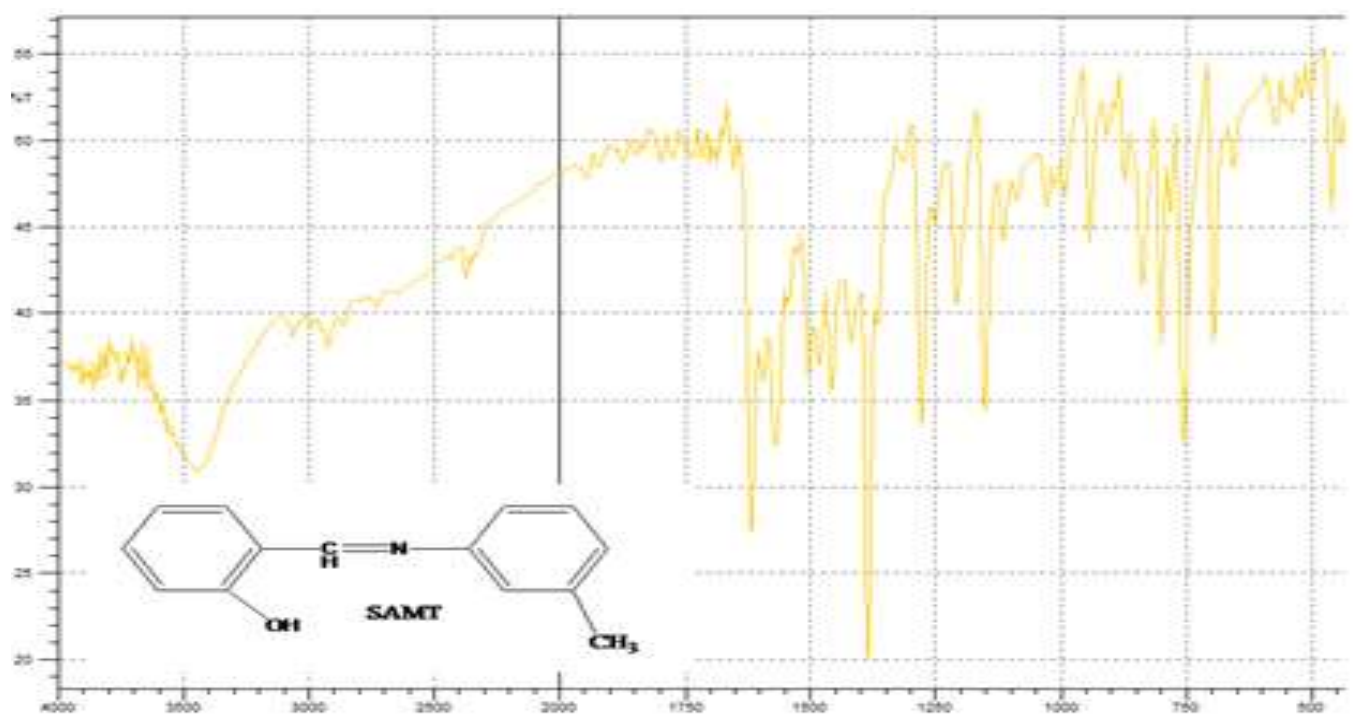
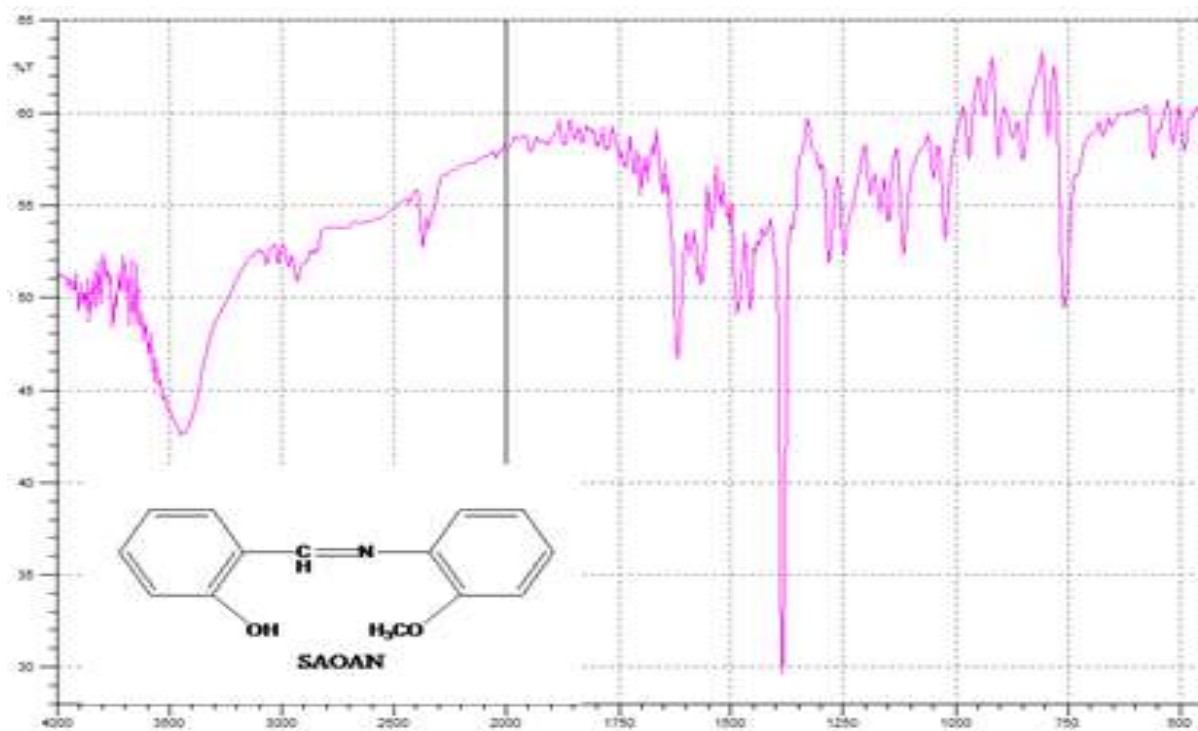
- La bande située à 1025 cm^{-1} correspondante à la vibration de du groupement OCH_3 .

Le tableau ci-dessous rassemble la totalité des bandes de vibration de ces composés, obtenues expérimentalement.

Tableau III- 4 : Les bandes de vibration expérimentales caractéristiques des bases de Schiff synthétisées (cm^{-1}).

Composé	SAMAN	SAPAN	SAOAN	SAHD	SAMT
$\nu_{\text{OH}} \text{cm}^{-1}$	3441.82	3426.25	3448.53	3342.25	3448.53
$\delta_{\text{OH}} \text{cm}^{-1}$	1699.34	1624.17	1618.82	1635.31	1613.03
$\nu_{\text{C=N}} \text{cm}^{-1}$	1600	1571.27	1565.71	1457.13	1565.71
$\nu_{\text{C-N}} \text{cm}^{-1}$	1284.53	1245.55	1278.96	1281.74	1276.18
$\delta_{\text{C-O}} \text{cm}^{-1}$	1462.71	1490.54	1384.75	1454.35	1384.75
$\nu_{\text{C-H}} \text{aliph} \text{cm}^{-1}$	3047.41	2969.4	2930.4	2930.4	2930.4
$\nu_{\text{CH}_3} \text{cm}^{-1}$	-	-	-	-	2800
$\nu_{\text{O-CH}_3}$	1 025	1 025	1 025	-	-
ν_{CH_2}	-	-	-	2870	-





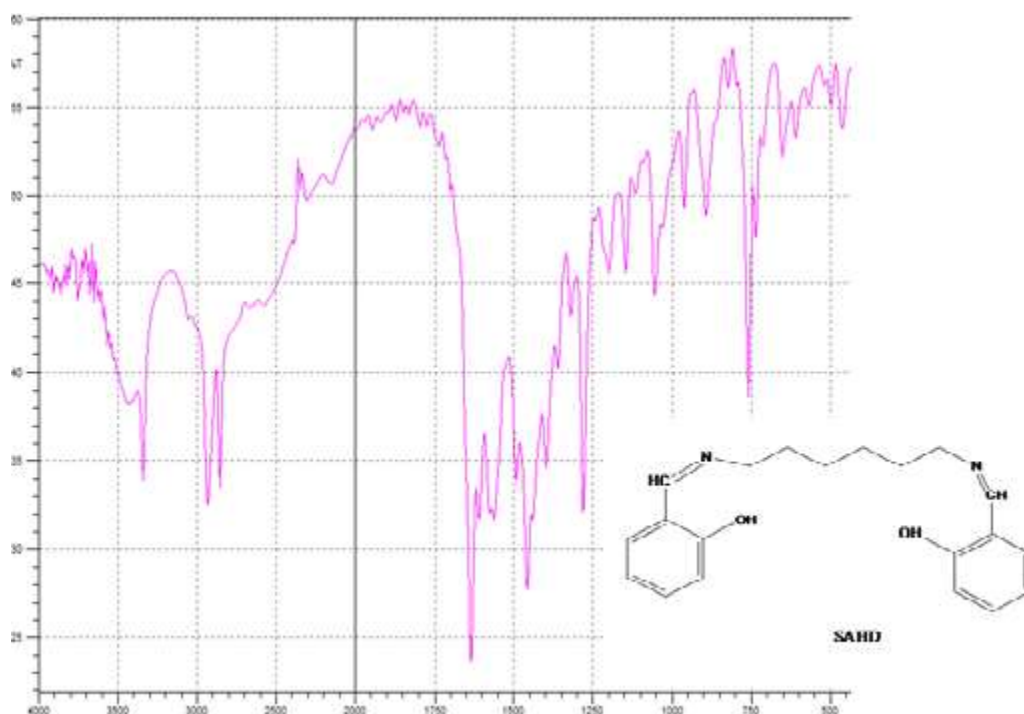


Figure III-3 : Les spectres IR des différents produits synthétisés.

III-5 Caractérisation par RMN

Les spectres RMN des différents produits synthétisés sont présentés par la figure 7.

Les spectres de la SAPAN, SAMAN et SAOAN présentent un pic singlet situé à 3.9 ppm correspond aux trois protons du groupement O-CH₃. Un multiplet situé aux alentours de 7 ppm correspond aux protons du cycle benzénique substitué en ortho, alors que le doublet-doublet situé à 7.6 ppm correspond aux protons du cycle benzénique substitué en para dans le cas de la SAPAN, pour les deux autres composés, on remarque un multiplet situé dans l'intervalle de 6.8-7.7 ppm correspond aux protons du cycle benzénique substitué en ortho et méta. La raie située en 8.6 ppm correspond au proton du groupement CH=N et celle située à 13.6 ppm correspond au groupement OH aromatique.

Le spectre RMN de la SAMT montre les mêmes pics caractéristiques aux protons des deux systèmes aromatiques, du proton aliphatique et le proton du groupement OH. En plus, nous observant la présence d'une raie intense située à 2.5 ppm correspond aux protons du groupement CH₃.

Alors que, le spectre RMN de la SAHD montre en plus les raies correspondent aux protons du groupement CH₂ aliphatiques :

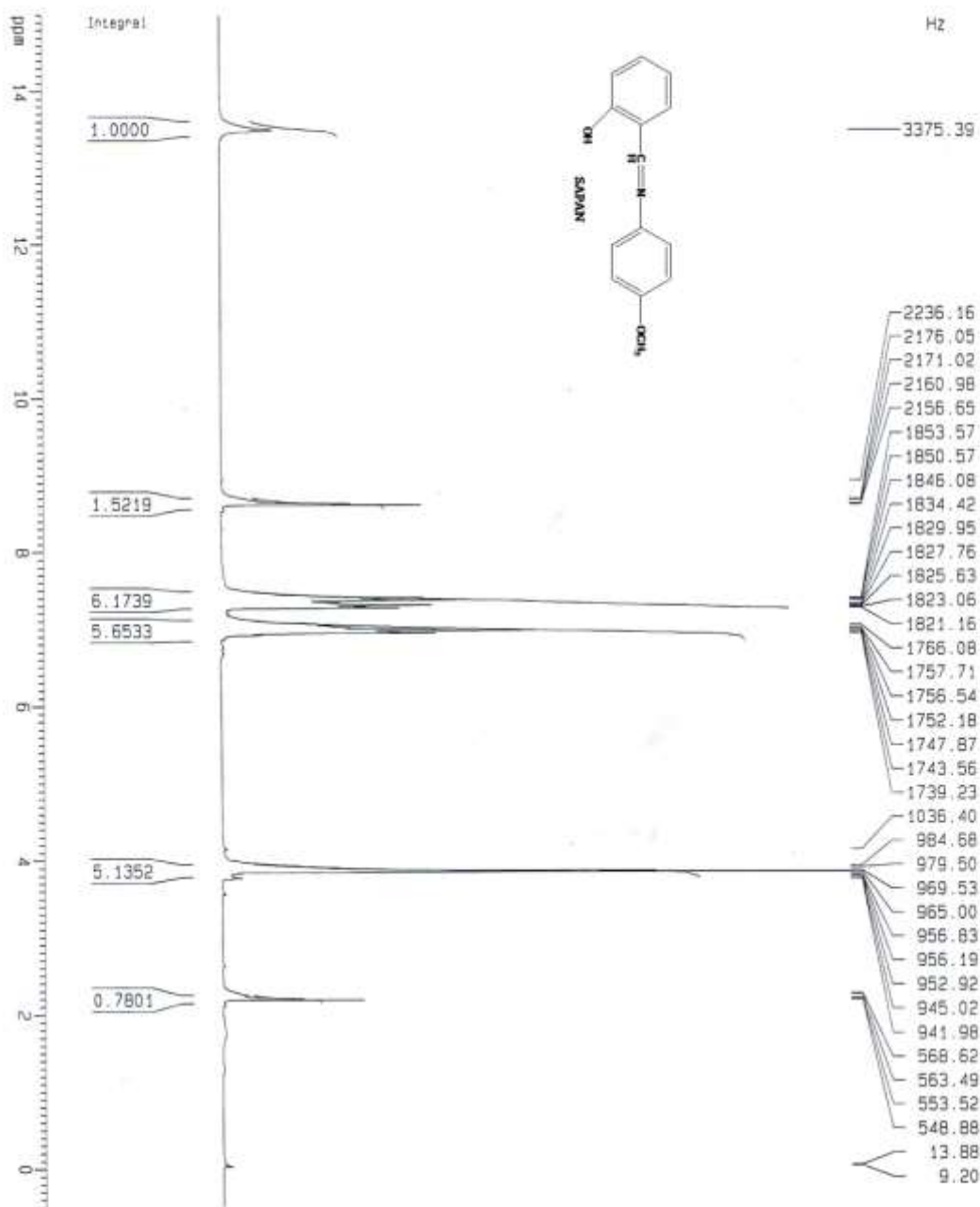
- un triplet situé à 3.6 ppm,
- un multiplet situé à 2.8 ppm et un autre situé à 1.6 ppm.

le tableau 4 rassemble les principaux raies caractéristiques à chaque composé synthétisé:

Tableau III-4: Les raies caractéristiques par RMN des bases de Schiff synthétisés.

Base de Schiff	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité
SAPAN	3.9	3	S
	7.1	4	m
	7.6	4	d-d
	8.6	1	s
	13.6	1	s
SAMAN	6.8-7.7	4	M
	3.9	4	d
	8.7	1	s
	13.4	1	s
SAOAN	6.8-7.7	4	m
	3.9	2	s
	8.7	6	s
	14	7	s
SAMT	2.5	2	m
	7.2-7.4	4	t
	8.6	1	d
	13.1	1	s
SAHD	1.3-2	9	m
	2.7	2	m
	3.6	3	m
	6.9	2	m
	7.3	2	m
	8.4	1	s
	13.8	1	s

SAPVAN 1H



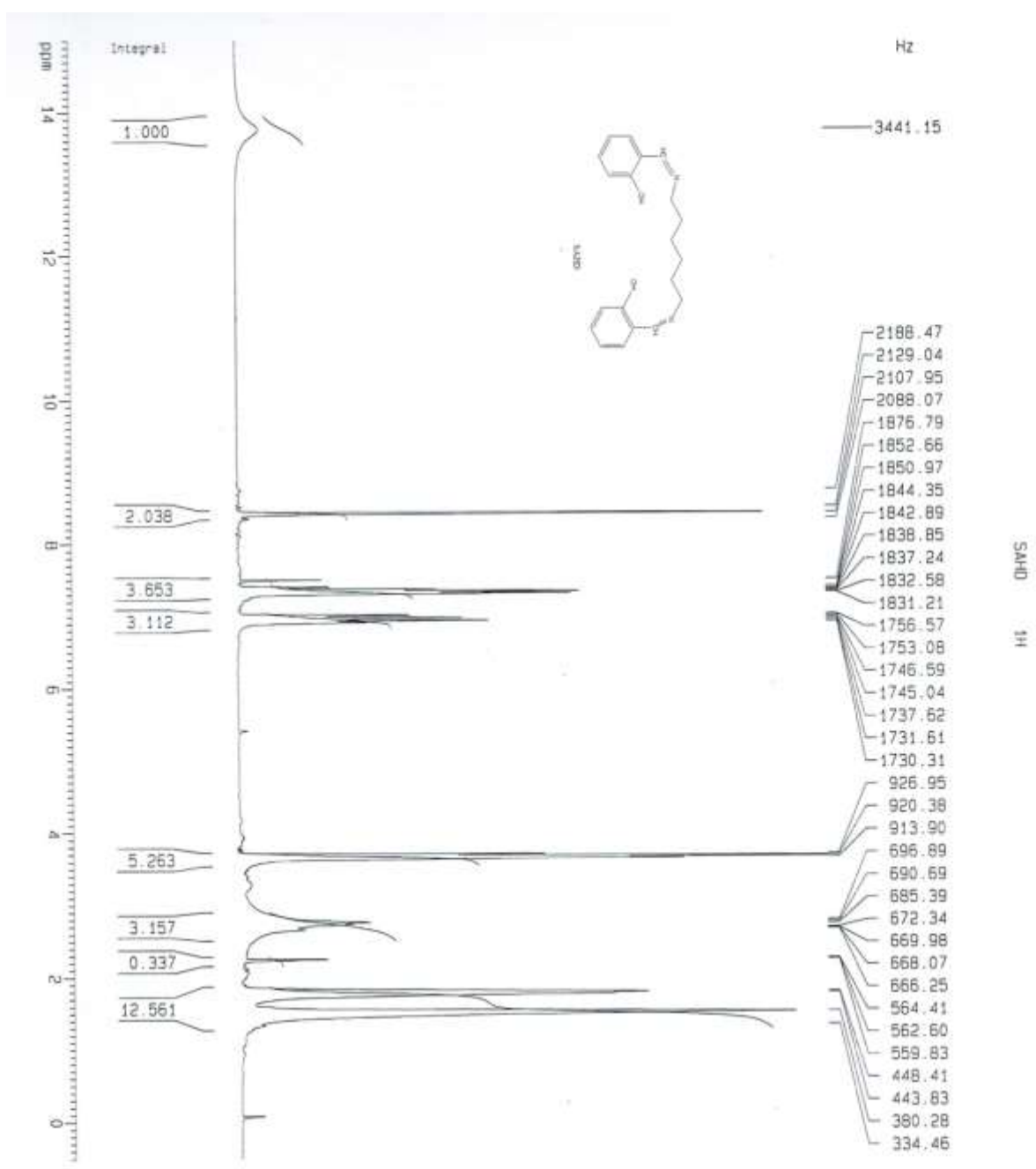
Current Data Parameters
 NAME SAPVAN
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20170427
 Time 10:47
 INSTRUM spect
 PROBR4 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 64
 DS 0
 SWH 12531.326 Hz
 FIDRES 0.382426 Hz
 AQ 1.3074932 sec
 RG 64
 DM 30.500 usec
 DE 7.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 35.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 250.1315447 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 250.1300000 MHz
 WDM EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1p 15.000 ppm
 F1 3751.95 Hz
 F2p -0.500 ppm
 F2 -125.07 Hz
 PRNCH 0.77500 ppm/cm
 HZCM 193.80075 Hz/cm



Current Data Parameters

NAME	VALUE
EXPNO	1
PROCNO	1

F2 - Acquisition Parameters

Date_	Time
20170426	8:26

INSTRUM spect

PROBHD 5 mm QNP 1H

PULPROG zg30

TD 32768

SOLVENT DMSO

NS 64

DS 0

SWH 12531.328 Hz

FIDRES 0.202426 Hz

AQ 1.3074932 sec

RG 64

DM 391.900 usec

DE 7.50 usec

TE 300.0 K

01 1.000000000 sec

***** CHANNEL f1 *****

MULT 1H

P1 35.00 usec

P1.1 -6.00 dB

SF01 250.1315447 MHz

F2 - Processing parameters

SI	SR
32768	250.1287591 MHz

WDW EM

SSB 0

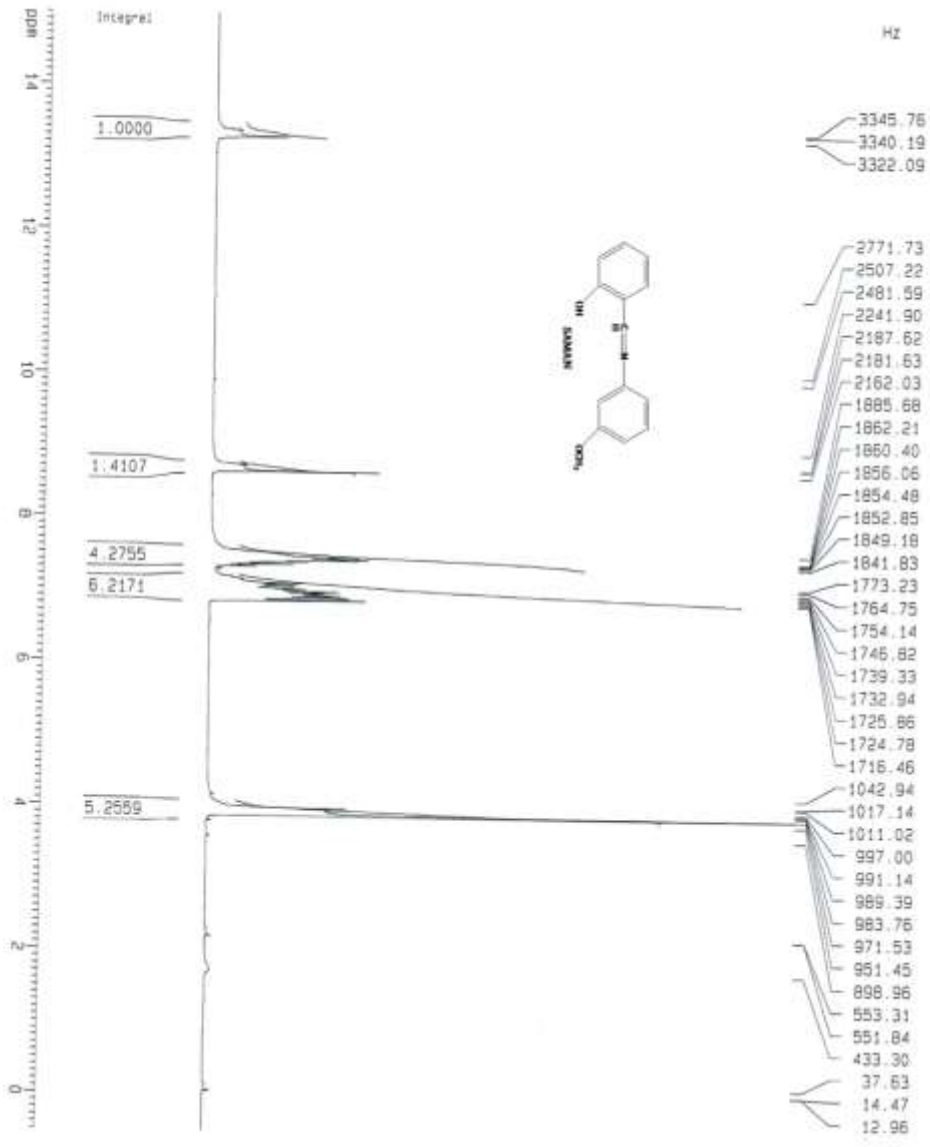
LB 0.30 Hz

GB 0

PC 1.00

1D NMR plot parameters

Parameter	Value
CX	20.00 cm
F1P	15.000 ppm
F1	3751.93 Hz
F2P	-0.500 ppm
F2	-125.00 Hz
PPM0N	0.77500 ppm/cm
HZ0N	193.84978 Hz/cm



HSMAN 1H

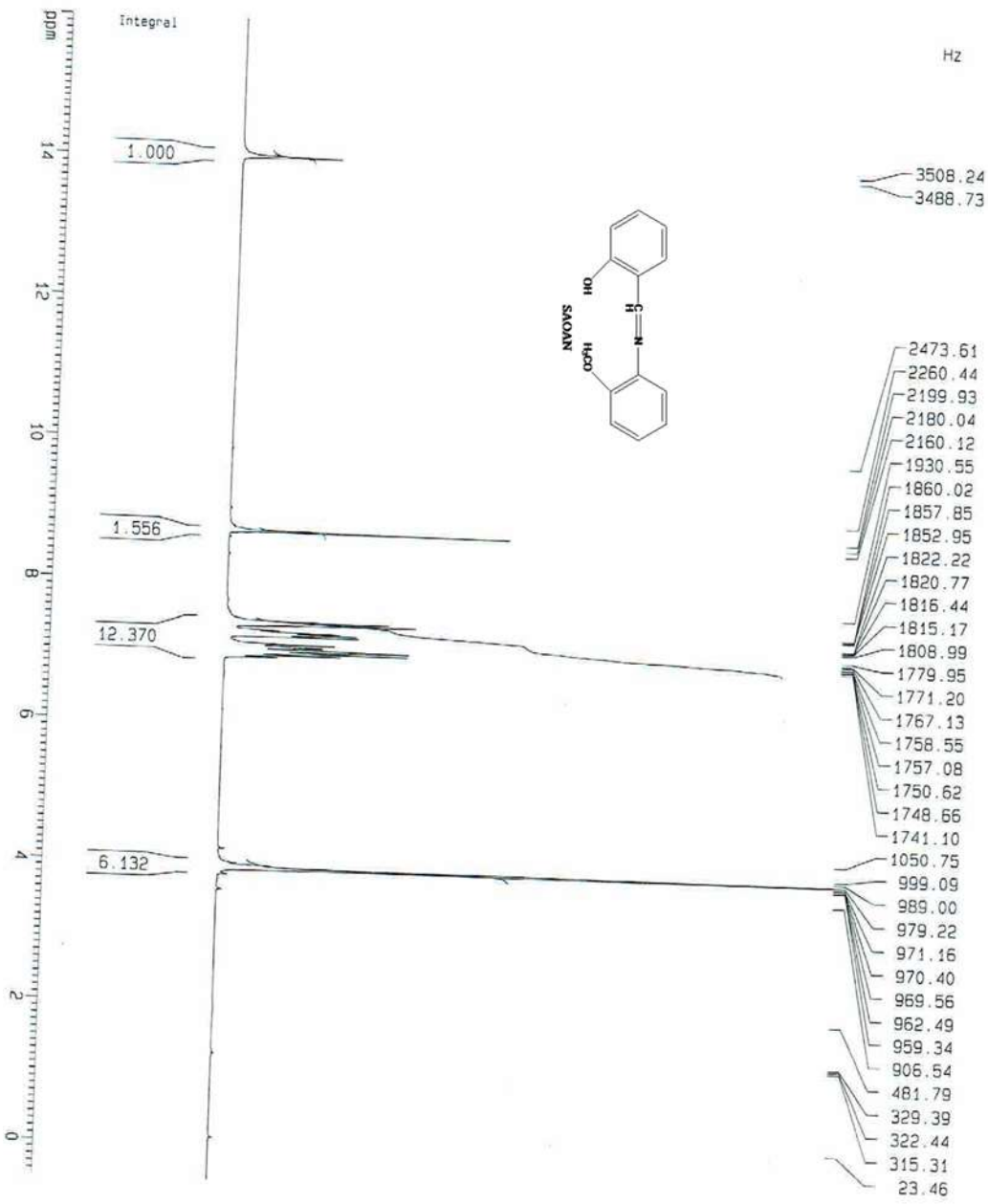
Current Data Parameters
 NAME: HSMAN
 EXPNO: 1
 PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 20170425
 Time: 13.46
 INDIRM: spect
 PROGNO: 5 pr gpr 1h
 PULPROG: zg30
 TD: 32768
 SFO: 500.136261
 DS: 4
 SWH: 1251.328 Hz
 FIDRES: 0.386426 Hz
 AQ: 1.807892 sec
 RG: 64
 DM: 39.800 us/cf
 DE: 7.50 us/cf
 TE: 300.0 K
 D1: 1.00000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1: 1H
 P1: 25.00 uS/cf
 PL1: -6.00 dB
 SF01: 500.136261 MHz

F2 - Processing parameters
 SI: 32768
 SF: 500.136261 MHz
 WDM: EM
 SSB: 0
 LB: 0.30 Hz
 GB: 0
 PC: 1.00

10 NMR data parameters
 CX: 20.00 cm
 F1P: 151.000 GHz
 F1: 3151.35 Hz
 F2P: -0.500 GHz
 F2: -125.07 Hz
 WINDM: 0.77500 GHz/cm
 WINDX: 193.85079 Hz/cm



SAOAN 1H

Current Data f

NAME

EXPNO

PROCNO

F2 - Acquisition

Date_

Time

INSTRUM

PROBHD

PULPROG

TD

SOLVENT

NS

DS

SM

FIDRES

AQ

RG

DM

DE

TE

D1

1.1

----- CH

NUC1

P1

PL1

SF01

250

F2 - Processing

SF

230

WDW

SSB

LB

GB

PC

1D NMR plot parcar

CX

F1P

F1

4

F2P

F2

0

PPMCKR

HZCK

205

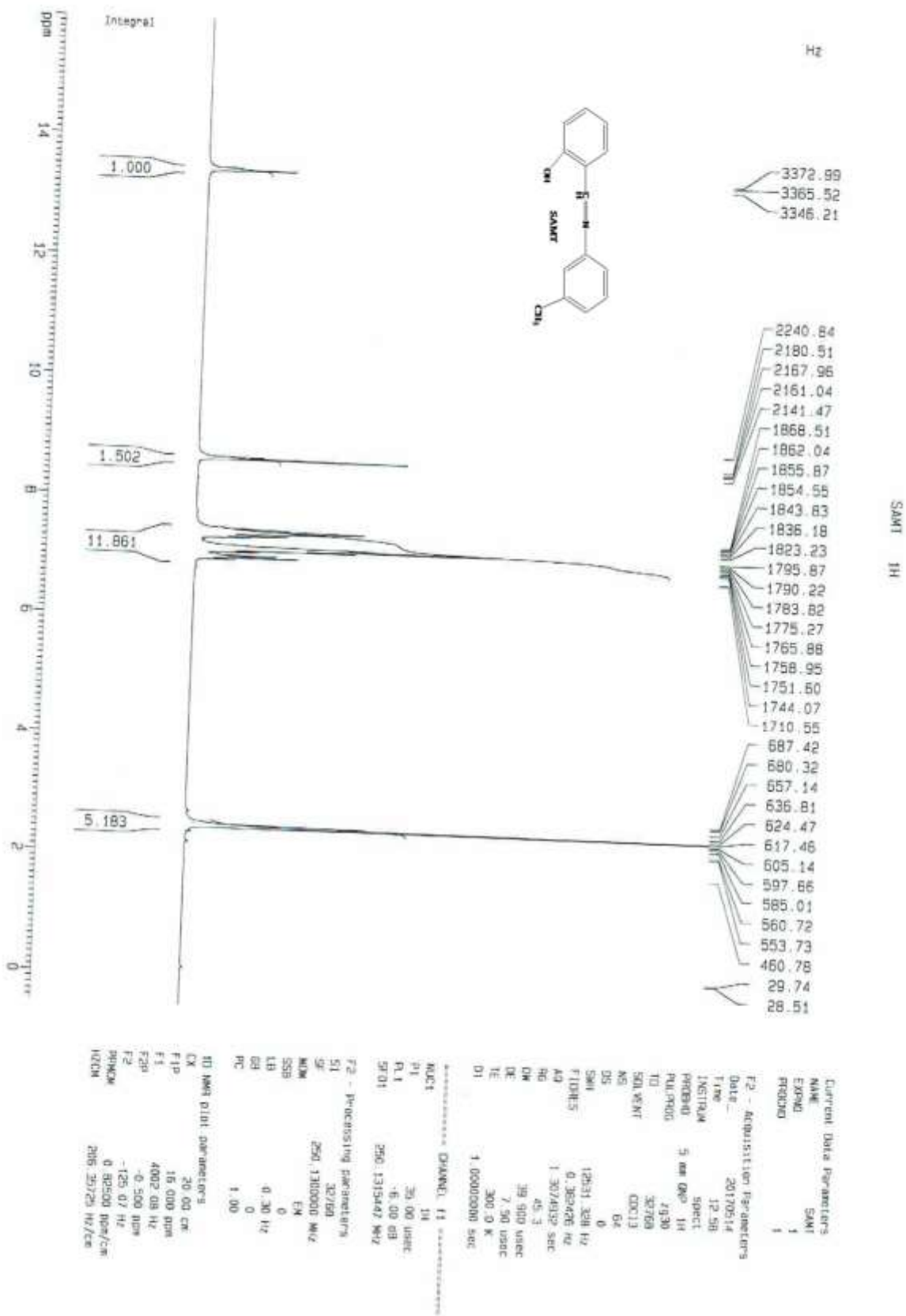


Figure III-4: Les figures montrent les spectres RMN des différents produits synthétisés.

Ces bases de Schiff ont été utilisées dans plusieurs études réalisées dans notre laboratoire. La HSMT a été utilisée comme un extractant dans le domaine d'extraction liquide-liquide du cuivre (II), nickel (II) et cobalt (II) à partir d'un milieu sulfate dans le chloroforme. Cet extractant a été le meilleur par rapport aux deux autres isomères para et ortho. [Sana .Almi , 2016].

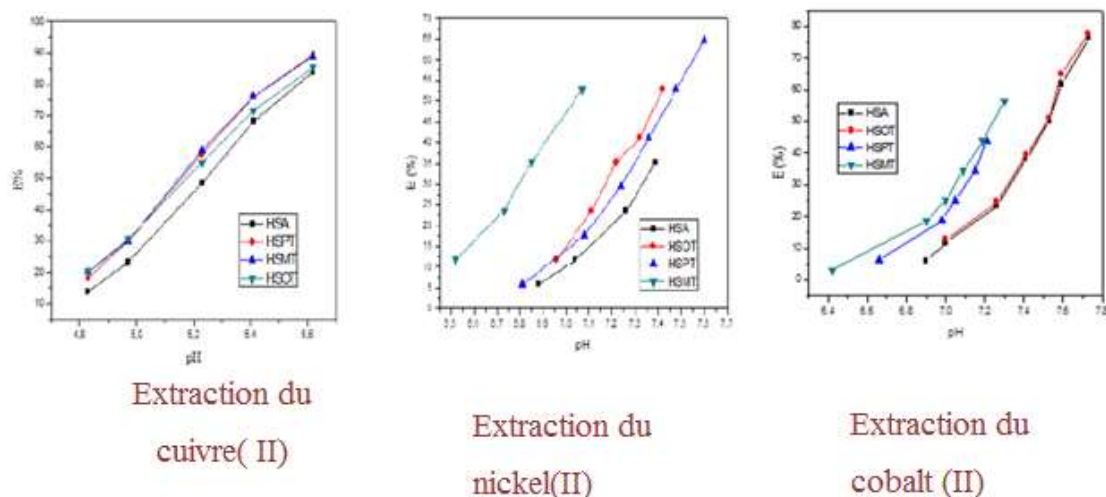


Figure III-5 : Rendement d'extraction du cuivre (II), cobalt (II) et nickel (II) par les bases de Schiff o, m et p-substituées par un groupement méthyle.

La salicylidène-para-anisidine (SAPAN) a été utilisée pour extraire un nombre de métaux de transition à partir d'un milieu sulfate dans le toluène à 25°C. Cette molécule a montré un pouvoir extractif important vis-à-vis des métaux étudiés.

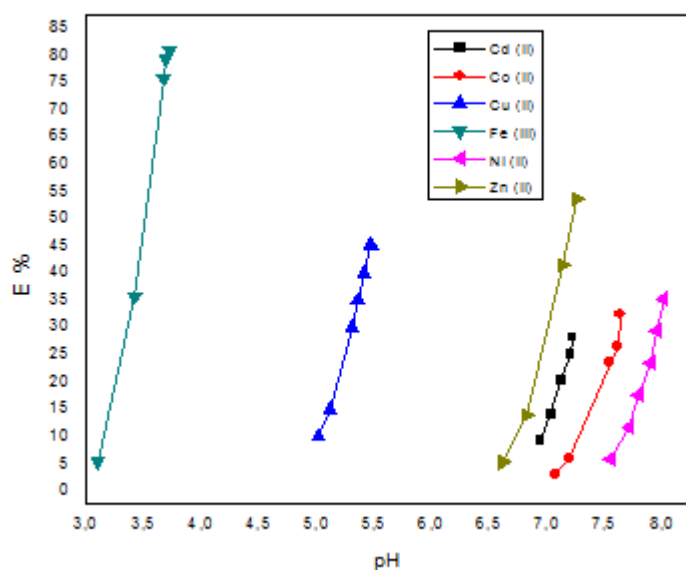


Figure III-6: Influence du pH sur l'extraction des métaux de transition par la SAPAN.

LaN,N-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine(SAHD)et la salicylidène-m-anisidine (SAMAN).ont été utilisé pour étudier L'inhibition de la corrosion des revêtements électrolytiques du cuivre par le nickel dans le milieu agressive d'HCl (0.1M). Les deux molécules bases de Schiff ont montré un pouvoir inhibiteur très important. L'efficacité d'inhibition était de 73.83 % et 83.72 % pour les deux inhibiteurs respectivement.

Les activités biologiques de ces molécules et leurs complexes organométalliques ont été également étudiées. Certains de ces molécules ont prouvé des l'activité antibactérienne et antifongique sur trois souches des bactéries et trois souches de champignons.

Les tests d'activités antibactériennes montrent que les bases de Schiff étudiée et leurs complexes organiques sont des bons inhibiteurs des croissances des champignons avec toute l'espèce ainsi que pour les tests antibactériens.



Figure III-7 : Effet de fongicide sur la croissance du *Penicillium*, *Rhizopus*, *Fusarium*.

*Conclusion
générale*

Conclusion Générale

La réalisation du présent travail nous a permis de maîtriser les techniques de synthèse par voie chimique, en général, et l'exploitation des spectres des différentes techniques d'analyse spectrale (comme l'IR, la RMN et la CCM, point de la fusion d'autre part).

Il est important de souligner l'apport original de ce travail par la synthèse et la caractérisation des produit issus des l'anilinesalicylidène.

Notre synthèse a consisté donc en la preparation de base de Schiff (l'anilinesalicylidène) par la condensation du salicylealdéhyde et o-anisidine et p-anisidine et m-anisidine et m-toluidine et hexane diamine.

Ces composés ont été connus par la facilité de leur mode de synthèse. Nous avons obtenu un très bon rendement après avoir les purifiés par rectrystallisation dans l'éthanol. Toutes les bases de Schiff synthétisées sont des produits stables dans les conditions normales et qui ont le caractère de photochromisme.

L'analyse par chromatographie sur couche mince CCM monte la pureté des composés obtenus. L'analyse spectroscopique d'IR et de RMN confirme la production des bases de Schiff et la formation de la liaison C=N.

Les produits synthétisés ont été utilisé dans un nombre de domaines, tel que la corrosion, l'électrodéposition, l'extraction des métaux de transition et les activités biologiques.

*Liste des
références*

Les références

Adams M., Li Y., Khot H., De Kock C., smithp.J., Land K., Chibale K., Smith G.S.: Dalton Tran. 42, 4677 (2013).

A.G. MASSEY, copper. dans : comprehensive inorganic chemistry. vol.3, j.c. bailar, jr., h.j. emelús, sir ronald nyholm et a.f. trotmandickinson.perganon press. oxford, p.1 (1973).

Anjani Solankee and Indrajit Thakor, Indian J Chem, 45b, 517(2006). Solanki. A and Patel J, Indian J Chem, 43b, 1580(2004).

A. PEREZ-GRAMATGES et A. CHATT, J. Radioanal. Nucl. Chem., 294, 163 (2012).

A. S. SADAGHIANIA, A. KHAN, J. Colloid Interface Sci., 144, 191(1991).

Bhat M.A., Al-Omar M.A., Siddiqui N.: Med. Chem. Res. 9, 4455 (2013).

B.M. Hocine, K. Med Lahcene; Synthèse et identification d'un ligand base de Schiff et ces complexes vis-à-vis des métaux de transition Mn(II),Mn(III) et Ni(II); Université Kasdi Merbah Ouargla; (2007).

C.J. Chans, J.A.Labinger et H.B. Gray; Aerobic epoxydation of olefins catalyzed by electronegative vanadyl salen complexes, Inorg. Chem., 36, 5827-5930 (1997).

C. K. Bhkakh, J. S. Hadi, New Unsymmetrical Schiff base as Inhibitor of Carbon steel Corrosion and Antibacterial Activity; Res. J. Chem. Sci. (2015) 5(1), 64-70.

Da Silva C.M., da Silva D.L., Modolo L.V., Alves R.B., de Resende M.A., Cleide V.B. Martins C.V.B., de Fatima A.: J. Adv. Res. 2, 1 (2012).

D. Barkat, M. Kameche, Phys. Chem. Liq., 45, 289 (2007).

Degirmencioglu I., Bayrak R., Er M., Serbest K.: Dyes Pigments 83, 51 (2009).

D.R.Browning ; Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris, (2000).

Dominique Commereuc; technique de l'ingénieur, catalyse coordination 2004.

Encyclopaedia Universalis , Chimie analytique (2004).

F. Arod, M. Gardon, P. Pattison, G. Chapuis, the α_2 -polymorph of salicylidene aniline; Acta Cryst. (2005). C61, 317-320.

F. Mathey, A. Sevin; Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition (1991) (12).

J. Aggett. et R.A. Richardson ,Analyst ,105(1256),1118,1980

Jean-philippe tranchier, Purification d'un produit solide par recristallisation, UPMC Sorbonne universités.

J. Halpern, et K.N. Raymond; "At the interface of inorganic chemistry and biology," Proc Natl Acad. Sci., U S A, 100(7), 3526 (2003).

J.M. Bobbit, A.E. Schwarting et R.G. Gritter ; Introduction à la chromatographie, (1972).

J. Mc Murry ; Chimie organique, les grands principes, Paris, (2000).

H.B. Gray., "Biological inorganic chemistry at the beginning of the 21st century." Proc Natl Acad. Sci., U S A, **100**(7), 3563-3568 (2003).

H. REFFAS, T. BENABDALLAH, M. HADJ-YOUCHEF et H. ILLIKTI J. Surfact. Deterg., 17, 27 (2014).

H. Shokry, M. Yuasa, I. Sekine, R. M. Issa, H.Y. El-Baradie, G. K. Gomma, corrosion inhibition of mild steel by schiff base compounds in various aqueous solutions: Part I, Corros. Sci., 1998, 39, 2173-2186.

I. Jirjees, S. A. Ali, H. A. Mahdi; Synthesis, Characterization of Schiff Base and its Complexes Derived from 4-Aminoantipyrine and using in Extraction of Nickel (II) Ion; Int. J. Sci. Eng Res, (2015)6, 11.

I. Stronki, journal of radioanalytical. 1976

G. Burgot et J.L. Burgot; Méthode instrumentale d'analyses chimiques et applications (2002).

Grégory BOISIER; Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées, Thèse doctorat; (2008).

K. Johmoto, T. Ishida, A. Sekine, H. Uekusa, Y. Ohashi, Relation between photochromic properties and molecular structures in salicylideneaniline crystals; Acta Cryst.(2012). B68, 297–304.

Klemkait-Ramanausk K., Zėilinskas A., Taraskevicius R, Khinsky A., Kareiva A.: Polyhedron 68, 340 (2014).

K. MATERNA, J. SZYMANOWSKI, J. Colloid Interface Sci., 255, 195 (2002).

K. Nakajima, M. Nojima, Toriumi et K. Fujita; Crystal structures of [VO (sal-L- ala (OCH₃)(CH₃OH)] (sal-L- ala = N-salicydene-L-Lamine) and [(VO(sal-Lala))₂O]·2CH₂CL₂, and the catalytic activity of these and related complexes on asymmetric oxidation of methyl phenyl sulphide with t-butyl hydroperoxide, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 67-769 (1989).

K. Randerath et G. Villars ; Chromatographie sur couche mince, (1971).

K.S. Jacob, G. Parameswaran, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone, Corros. Sci., (2010), 52, 224-228.

L. J. N. DUARTE, Thèse de Doctorat, INP, Toulouse, (2005).

M. Chavanne, A. Jullien et G.J. Odermatt; Chimie organique expérimentale, (1991).

M.E.F. LAESPEDA, J.L.P. PAVON et B.M. CORDERO, Analyst, 118, 209 (1993).

M. HADJ YUCEF, Thèse de doctorat en sciences, USTOMB, (2014).

M. H. WU, E. N. Jacobsen, Tetrahedron Lett. 38, 693 (1997).

M. Mahdavian, M. Attar, Electrochemical behaviour of some transition metal

acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel, Corros. Sci., (2009), 51,409-414.

M.S. Abdel-Aal M.S. Morad, Inhibiting effects of some quinolines and organic phosphonium compounds on corrosion of mild steel in 3M HCl solution and their adsorption characteristics, Corrosion Engineering, Science and Technology, 36(4), 253-260 (2001).

Naeimi H., Salimi F., Rabiei K.: J. Mol. Catal. A 260, 100 (2006).

N.Mouton ; Ré-investigation de la photo-dynamique du salicylidène *aniline* par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde et analyse multivariée des données ; Thèse de Doctorat, Lille 1, (2011).

N. Thamaraiselvi, K. Parameswari, S. Chitra, Synthesis and Comparative study of Inhibitive properties of isomeric Schiff base and its cyclisation products, The Journal of corrosion and Engineering, (2007)10, 1466-8858.

Sana. Almi, Rachid Benakcha & Djamel Barkat ;Extraction Behavior of Copper(II) With SalicylideneAniline and Salicylidene Toluidine Isomers inChloroform From Sulfate Medium ; Syn. Reac. Inor, Metal-Org. Nano-Metal Chem (2016) 46, 274–279.

Sh. Kumar, D. Nath Dar, P. N .Saxena 2009.

Shlin Kumar, Durga Nath Dar, P N Saxena; application of metal complexes of Schiff bases- A review Journal of Scientific & Industrial Research, vol 68, March 2009, pp.181-187.

S. Kedy, N. Almhna, F. Kandil, Synthesis and characterization of new macrocyclicschiff bases by the reaction of: 1,7-Bis (6-methoxy-2-formylphenyl)-1,7-dioxaheptane and their use in solvent extraction of metals; Arab. J.Chem (2015) 8, 93–99.

S. K. GOEL, J. Colloid Interface Sci., 212, 604 (1999).

S.Westholler; Chimie analytique, D. Boeck University, (1999).

Tariq Mahmud; Synthesis and characterization of the amino acid schiff bases and their complexes with copper (ii), comm. Punjab, Lahore; (2010).

T. Fujiwara, J. Harada, K. Ogawa, Solid-State Thermochromism Studied by Variable-Temperature Diffuse Reflectance Spectroscopy. A New Perspective on the Chromism of Salicylideneanilines J. Phys. Chem. B 108 (2004) 4035-4038.

Thaker B.T., Barvalia R.S.: Spectrochim. Acta A 84, 51 (2011).

T. HIRAO; Redox reaction via vanadium induced electron transfer, J. Inorg. Biochem. **80**, 27-330 (2000).

T. GU et P.A. GALERA-GOMEZ, Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp., 147, 365 (1999).

W.B. Qi et K. FU, Fenxi Huaxue, 9, 696 (1981).

W. Walkowiak, P.R. Brown, J.P. Shukla, R.A. Bartsch, Selective separation of alkali metal cations by bulk chloroform membranes containing lipophilic crown ether phosphonic acid monoethyl esters, J. Membrane Sci. (1987) 32, 1, 59.

Y. Boukraa, A. Tayeb, T. Benabdellah, M. Kameche, Phys. Chem. Liq., 47, 133 (2009).

Y. Boukraa, T. Benabdallah, J. Coord. Chem., 64, 832 (2011).

Y. B. Zemed, A. S. Kumar, Synthesis, Characterization, Corrosion inhibition and Biological Evaluation of Schiff Bases; International Journal of Chem Tech Research, (2015) 7, 1, 279-286.

Y. DIAZ-FERNANDEZ, S.RODRIGUEZ-CALVO, A. PEREZ-GRAMATGES, Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 5004 (2002).

Y. N. Belokon, B. Green, N. S. Ikonnikov, M. North et T. Pansons; Optimizing

catalysts for the asymmetric addition of trimethyl cyanid to aldehyde and ketones,

Tetrahedron, *57*, 71-779 (2001).

Z. LIU et F. C. ANSON; Schiff base complexes of vanadium (III, IV, V) as catalysts

for the electroreduction of O₂ to H₂O in acetonitrile, *Inorg. Chem.*, **40**, 1329-1333 (2001).

Z.-Q. Fan, Z.-H. Zhang, X.-Q. Deng, G.-P. Tang, K.-Q. Chen, Reversible switching in an N-salicylideneaniline molecular device induced by hydrogen transfer, *Org. Electron*, *13* (2012) 2954-2958.

Résumé

Ce travail concerne la synthèse et la caractérisation des bases de Schiff dérivées de l'anilinesalicylidéne par la réaction d'acylation de l'aniline sur le salicylaldehyde. Trois techniques d'analyse structurales ont été mises en œuvre : l'infrarouge, RMN, CCM.

Chaque base de Schiff synthétisée et caractérisée a été l'objectif d'un travail parallèle dans notre laboratoire, à savoir l'étude du pouvoir extractant de ces molécules, l'étude de l'efficacité d'inhibition contre la corrosion de l'acier et du nickel revêtu le cuivre, ainsi que l'activité biologique de ces molécules vis-à-vis un nombre de bactéries et de champignons.

Mots clés : base de Schiff, anilinesalicylidéne, l'infrarouge, RMN, CCM.

المخلص

هذا العمل يحوي تحضير وتحديد خصائص ل قاعدة شيف المشتق من الانيلين ساليسيليد ان عن طريق التفاعل بين الانيلين و ساليسيل الدهيد. ثلاث تقنيات للتحليل البنيوي استعملت الاشعة تحت الحمراء، RMN، CCM . كل قاعدة مصنعة كانت هي الهدف لعمل موازي في مخبرنا, من بينها دراسة قدرة الاستخلاص لهذه الجزيئات, قدرة تنشيط التاكل للحديد والنيكل والنشاط البيولوجي لهذه الجزيئات وللعديد من البكتيريا و الفطريات.

الكلمات المفتاحية : قاعدة شيف، انيلين ساليسيليدان، الاشعة تحت الحمراء، RMN، CCM .