

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie industrielle
Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع :

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en sciences en : Chimie Industrielle

Option : Génie Chimique

**Synthèse et étude du comportement acido-basique et de distribution des
hydroxybases de Schiff substituées. Application de l'équation de
Hammett.**

Présentée par :

RIHANA HADJEB Epouse DJELLAB

Soutenue publiquement le : 20 /10 /2015

Devant le jury composé de :

A. BOUTARFAIA	Professeur	Président	Université de Ouargla
D. BARKAT	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
A. DIBI	Professeur	Examineur	Université de Batna
T. LANEZ	Professeur	Examineur	Université d'El Oued
M. OMARI	Professeur	Examineur	Université de Biskra
S. DJEKHABA	M. C. "A"	Examineur	Université de Biskra

Remerciements

*Je désire tout d'abord remercier le professeur **D. BARKAT**, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir offert ce projet qui a piqué ma curiosité. Merci pour les nombreuses discussions qui m'ont permis de surmonter les différents obstacles rencontrés et un grand merci pour sa patience malgré ses multiples charges et préoccupations.*

*Je suis très honorée de la présence de Monsieur **A. BOUTARFAIA**, professeur et Recteur à l'université d'Ouargla. Je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.*

*Je suis sincèrement reconnaissante à Monsieur **A. DIBI**, professeur à l'université de Batna, pour l'honneur qu'il m'a fait de participer à ce jury.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur **T. LANEZ**, professeur à l'université d'El Oued, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du Jury.*

*Je remercie profondément Monsieur **M. OMARI**, professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu jugé ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **S. DJEKHABA**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger mon travail.*

J'associe les thésards, anciens thésards et chercheurs, notamment du laboratoire de chimie moléculaire, pour leur sympathie et leur amitié.

À mes chers parents

À mon mari

À mes enfants

À ma sœur et mes frères

À toute ma famille

RESUME

Une série de dix hydroxybases de Schiff ont été synthétisées par condensation de l'aldéhyde salicylique et de l'aniline substituée par les groupements méthyl, chloro et nitro en position ortho, méta et para.

Ce travail se divise en deux parties dont la première nous avons étudié le comportement acido-basique dans un système homogène (le dioxane-eau) par deux méthodes de titrage, pH-métrique classique et spectrophotométrique. Les constantes d'acidité dans ces deux systèmes ont été déterminées.

La relation de Hammett de type linéaire a été appliquée pour évaluer quantitativement les effets de substituants sur l'acidité des hydroxybases de Schiff, et par conséquent une constante de réaction, ρ sera calculé.

Une deuxième partie concerne l'étude de distribution de ces composés dans trois différents systèmes à deux phases de polarité différentes tels que le chloroforme, cyclohexane et la methyl isobutyl ketone (MIBK). Une telle étude visera l'établissement pour chaque bases de Schiff ces constantes d'acidité et de distribution et de corrélérer éventuellement la valeur de chacune de ses constantes avec l'effet de substituant et de solvant sur la partie aniline.

L'étude de l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) en milieu sulfate par ces mêmes bases de Schiff a permis de comparer leurs pouvoirs extractifs dans le chloroforme.

Mots clés : hydroxybases de Schiff, constante d'acidité, équation de Hammett, constante de distribution, effet de substituant.

ملخص

لقد قمنا في هذه الدراسة بتحضير سلسلة من عشرة مركبات من هيدروكسي قواعد شيف ابتداء من الالدهيد سلسليك و الانلين المستبدلة بجزيء المثل الكلور و النيترو في المراكز اورتو ميتا و بارا.

ينقسم هذا العمل الى قسمين، حيث قمنا أولاً بدراسة السلوك الحمضي القاعدي لهذه المركبات في نظام متجانس أي ذو طور واحد و هو (ديوكسان-ماء). و هذا من أجل دراسة تأثير المستبدلة على درجة حموضة هذه المركبات. أيضاً قمنا باستعمال نوعين من المعايرة؛ المعايرة التقليدية حمض- أساس و المعايرة باستعمال جهاز الأطياف فوق البنفسجية في درجة حرارة و قوة أيونية ثابتين.

من اجل مناقشة تأثير البدائل على درجة حموضة هيدروكسي قواعد شيف تم تطبيق معادلة هاميت الخطية و كنتيجة لهذه المعادلة تحصلنا على قيم ثابت التفاعل p لهذه المركبات.

الجزء الثاني من هذا البحث يتعلق بدراسة توزيع هذه المركبات في ثلاثة أنظمة مختلفة ذو طورين (الكلوروفورم، الهكسان الحلقي ومثيل إيزوبيتيل كيتون)-ماء، و كنتيجة لهذا البحث قمنا بمناقشة قيم ثوابت الحموضة و التوزيع المتحصل عليها و تأثير نوع المستبدلة و طبيعة المذيب على الأنيلين.

في نهاية هذه الدراسة قمنا باستخدام تقنية الاستخلاص سائل-سائل للنحاس (II) باستعمال نفس قواعد شيف بهدف مقارنة فعالية الاستخلاص في وسط الكلوروفورم-ماء.

الكلمات المفتاحية: قواعد شيف، ثابت الحموضة، تأثير المستبدلة، معايرة حمض - أساس، معادلة هاميت.

ABSTRACT

A series of ten Schiff hydroxybases were synthesized by condensation of salicylaldehyde and the aniline substituted by the methyl, chloro and nitro groups, in the ortho, meta and para position.

This work is divided into two parts, the first we investigated the acid-base behavior in homogeneous system; dioxane-water by two methods of titration, acido-basic and spectrophotometric titration. The acidity constants were determined by these two procedures.

The Hammett relation of the linear type was applied to evaluate quantitatively the effects of substituents on the acidity of the hydroxybases of Schiff, and consequently reaction constant, ρ were calculated.

A second part concerns the study of distribution of these compounds in three different biphasic systems such as (chloroform, cyclohexane and methyl isobutyl ketone (MIBK))-water, such a study will establish for each Schiff bases its acidity constants and distribution coefficient and possibly correlating the value of each of the constants with the substituent effect and the solvent on the aniline portion.

The study of the liquid-liquid extraction of copper (II) in the sulfate medium by the same Schiff bases was used to compare their extractive powers in chloroform.

Keywords: Schiff bases, Hammett equation, acidity constant, substituent effect, distribution constant.

SOMMAIRE

*Liste des figures**Liste des tableaux***INTRODUCTION GENERALE** 02**CHAPITRE I*****GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES***

I.1.GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	05
I.1.1. Introduction	05
I.1.2. Principe de base de l'extraction liquide – liquide	05
I.1.3.Paramètres de l'extraction	06
I.1.3.1.Coefficient de distribution	06
I.1.3.2.Efficacité d'une extraction	07
I.1.4. Processus d'extraction simple	07
I.1.4. 1. Extraction par solvatation	08
I.1.4. 2. Extraction par échange de cations	08
I.1.4. 3. Extraction par chélation	09
I.1.4. 4. Extraction par échange d'anions	09
I.2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'ACIDITE DES HYDROXYBASES DE SCHIFF	10
I.2.1. Introduction	10
I.2.2. les constantes de dissociation acide	10
I.2.3. L'effet du substituant sur l'acidité des molécules organiques	13
I.2.3.1. Les effets électroniques	13
<i>a.L'effet inductif</i>	13
<i>b.L'effet mésomère</i>	14
<i>c. La liaison hydrogène</i>	15
I.2.3.2. Les effets stériques	17
I.2.4. L'effet de solvant	18

<i>a. Les solvants protiques</i>	18
<i>b. Les solvants aprotiques</i>	18
I.3. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EQUATION DE HAMMETT	21
I.3.1. Introduction	21
I.3.2. L'origine de l'équation de Hammett	22
I.3.3. Champ d'application de cette équation	25
I.3.4. La constante de réaction ρ	26
I.3.5. La constante de substituant σ	30
I.4. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION DES METAUX ET LA DISTRIBUTION DES BASES DE SCHIFF	33

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES HYDROXYBASES DE SCHIFF

II.1. PARTIE EXPERIMENTALE	38
II.1.1. Techniques et appareillages utilisés	38
II.1.2. Mode opératoire	38
II.1.2.1. Synthèse des hydroxybases de Schiff	38
II.2. RESULTATS ET DISCUSSION	40
II.2.1. Synthèse et caractérisation des hydroxybases de Schiff substituées	40
II.2.2. Spectroscopie infrarouge	41
II.2.3. Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique	45
II.2.4. Spectroscopie électronique et étude structurale	54

CHAPITRE III

COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE DES HYDROXYBASES DE SCHIFF DANS UN SYSTEME HOMOGENE

III.1. ETUDE DE L'ACIDITE PAR TITRAGE ACIDO-BASIQUE	59
III.1.1. Partie expérimentale	59

III.1.1.1. Produits et matériels utilisés	59
III.1.1.2. Mode opératoire	59
III.1.2. Discussion des résultats	60
III.1.2.1. Effet du substituant sur le comportement acido-basique des hydroxybases de Schiff protonées dans un système homogène	67
III.2. ETUDE DE L'ACIDITE PAR TITRAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE	69
III. 2. 1. Partie expérimentale	70
III. 2. 1. 1. Produits et matériels utilisés	70
III. 2. 1. 2. Mode opératoire	70
III. 2. 2. Discussion des résultats	70
III. 2. 2. 1. Comportement acido-basique des hydroxybases de Schiff en absence de l'acide perchlorique	71
III. 2. 2. 2. Comportement acido-basique des hydroxybases en présence de l'acide perchlorique	76
III.3. APPLICATION DE L'ACIDITE DE HAMMETT AUX ANILINESALICYLIDENES DIFFEREMMENT SUBSTITUES	83
III.3.1. Détermination de la constante de réaction ρ de Hammett à partir des pKa déterminé par titrage acido-basique	85
III.3.2. Détermination de la constante de réaction ρ de Hammett à partir des pKa déterminé par titrage spectrophotométrique	87

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE ET DE DISTRIBUTION DES HYDROXYBASES DE SCHIFF DANS UN SYSTEME A DEUX PHASES ET EXTRACTION DU CUIVRE (II).

IV.1. ETUDE DU COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE PAR TITRAGE PH-METRIQUE DANS UN SYSTEME A DEUX PHASES	90
IV.1.1. Partie expérimentale	90
IV.1.1.1. Produits et matériels utilisés	90
IV.1.1.2. Mode opératoire	91

IV.1.2. discussion des résultats	91
a. Méthode graphique	92
b. Méthode directe	92
IV.2. ETUDE DE DISTRIBUTION DANS UN SYSTEME A DEUX PHASES	97
IV.2.1. Partie expérimentale	97
IV.2.1.1. Produits et matériels utilisés	97
IV.2.1.2. Mode opératoire	97
IV.2. 2. Discussion des résultats	97
IV.3. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CUIVRE (II) PAR LES HYDROXYBASES DE SCHIFF	111
IV.3.1. Partie expérimentale	111
IV.3.1.1. Produits et matériels utilisés	111
IV.3.1.2. Mode opératoire	111
IV.3. 2. Discussion des résultats	112
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	121
ANNEXE : Données complémentaires pour le chapitre II et IV	124
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	134

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

LES FIGURES DU CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Figure I.1 : Corrélation entre les constantes de dissociation acide des acides benzoïque et les vitesses d'hydrolyse basique des benzoates d'éthyle.	22
Figure I.2 : Réaction d'ionisation des acides benzoïques para-substitués utilisée comme référence pour la détermination des coefficients ρ de Hammett.	26
Figure I.3 : Réaction de saponification du benzoate de méthyl.	27
Figure I.4 : Réaction de solvolysse du chlorure de diarylméthyl.	27
Figure I.5 : Application de l'équation de Hammett pour un substituant électro attracteur.	28
Figure I.6 : Application de l'équation de Hammett pour un substituant électro donneur.	28
Figure I.7: Comparaison entre la valeur de la constante de Hammett pour deux différents types de substituant.	31

LES FIGURES DU CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES HYDROXYBASES DE SCHIFF

Figure II.1 : Schéma de synthèse des hydroxybases de Schiff étudiées.	39
Figure II.2: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène non substitué (HSA).	41
Figure II.3: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl en position ortho.	42
Figure II.4: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement chloro en position ortho.	42
Figure II.5: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement nitro en position méta.	43
Figure II.6 : Equilibre céto – énolique dans l'anilinesalicylidène.	45
Figure II.7: Spectre électronique de l'anilinesalicylidène non substitué.	46

Figure II.8 : Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl dans le dioxane.	47
Figure II.9 : Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl dans l'éthanol.	47
Figure II.10: Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl dans le chloroforme.	48
Figure II.11: Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl dans le cyclohexane.	48
Figure II.12: Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement chloro dans le dioxane.	49
Figure II.13 : Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement chloro dans l'éthanol.	49
Figure II.14: Spectre électronique l'anilinesalicylidène substituée par le groupement chloro dans le chloroforme.	50
Figure II.15: Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement chloro dans le cyclohexane.	50
Figure II.16: Spectre électronique l'anilinesalicylidène substituée par le groupement nitro dans le dioxane.	51
Figure II.17 : Spectre électronique l'anilinesalicylidène substituée par le groupement nitro dans l'éthanol.	51
Figure II.18: Spectre électronique l'anilinesalicylidène substituée par le groupement nitro dans le chloroforme.	52
Figure II.19: Spectre électronique de nitro-anilinesalicylidène dans le cyclohexane	53
Figure II.20 : Exemple de forme énolique (structure compacte) et de forme cétonique (structure ouverte).	54

LES FIGURES DU CHAPITRE III

COMPORTEMENT TITRAGE ACIDO-BASIQUE DES HYDROXYBASES DE SCHIFF DANS UN SYSTEME HOMOGENE

Figure III.1 : Courbe de titrage de l'anilinsalicylidène non substitué protonée et de l'acide perchlorique par NaOH dans le système (eau-dioxane).	61
---	----

Figure III.2 : Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée en groupement méthyl par NaOH dans le système (eau - dioxane).	62
Figure III.3 : Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée en groupement nitro par NaOH dans le système (eau – dioxane).	63
Figure III.4 : Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée en groupement chloro par NaOH dans le système (eau – dioxane).	64
Figure III.5 : Spectre électronique de l'anilinesalicylidène dans le mélange (eau – dioxane).	71
Figure III.6 : Spectre électronique de 2CH ₃ -SA dans le mélange (eau – dioxane).	71
Figure III.7 : Spectre électronique de 3CH ₃ -SA dans le mélange (eau – dioxane).	72
Figure III.8 : Spectre électronique de 4CH ₃ -SA dans le mélange (eau – dioxane).	72
Figure III.9 : Spectre électronique de 2Cl-SA dans le mélange (eau – dioxane).	72
Figure III.10 : Spectre électronique de 3Cl-SA dans le mélange (eau – dioxane).	73
Figure III.11 : Spectre électronique de 4Cl-SA dans le mélange (eau – dioxane).	73
Figure III.12 : Spectre électronique de 3NO ₂ -SA dans le mélange (eau – dioxane).	73
Figure III.13 : Spectre électronique de 4NO ₂ -SA dans le mélange (eau – dioxane).	75
Figure III.14: Spectre électronique de 2NO ₂ -SA dans le mélange (eau – dioxane).	75
Figure III.15 : Spectre électronique de HSA protonée dans le mélange (eau – dioxane).	76
Figure III.16 : Spectre électronique de 2CH ₃ -SA protonée dans le	76

	mélange (eau –dioxane).	
Figure III.17:	Spectre électronique de 3CH ₃ -SA protonée dans le mélange (eau –dioxane).	77
Figure III.18 :	Spectre électronique de 4CH ₃ -SA protonée dans le mélange (eau –dioxane).	77
Figure III.19 :	Spectre électronique de 2Cl-SA protonée dans le mélange (eau – dioxane).	77
Figure III.20 :	Spectre électronique de 3Cl-SA protonée dans le mélange (eau - dioxane).	78
Figure III.21 :	Spectre électronique de 4Cl-SA protonée dans le mélange (eau - dioxane).	78
Figure III.22:	Spectre électronique de 3-NO ₂ -SA protonée dans le mélange (eau - dioxane).	78
Figure III.23 :	Spectre électronique de 4-NO ₂ -SA protonée dans le mélange (eau - dioxane).	79
Figure III.24:	Spectre électronique de 2-NO ₂ -SA protonée dans le mélange (eau – dioxane).	80
Figure III.25 :	ΔpK_1 de l'anilinesalicylidène substitué en fonction de la constante de Hammett dans le mélange (eau - dioxane)	86
Figure III.26 :	ΔpK_1 de l'anilinesalicylidène substitué en fonction de la constante de Hammett dans le mélange (eau - dioxane).	88

***LES FIGURES DU CHAPITRE IV
COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE ET DE DISTRIBUTION DES
HYDROXYBASES DE SCHIFF DANS UN SYSTEME A DEUX
PHASES ET EXTRACTION DU CUIVRE (II).***

Figure IV.1:	Titration pH métrique de l'anilinesalicylidène 10 ⁻² M par HCl 10 ⁻² M dans les trois différents systèmes étudiés	92
Figure IV.2:	Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée en groupement méthyl par HCl dans le système (eau - chloroforme).	92
Figure IV.3:	Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée en groupement chloro par HCl dans le système (eau -	93

chloroforme).

Figure IV.4: Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée en groupement nitro par HCl dans le système (eau - chloroforme).	93
Figure IV.5: Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée par HCl dans le système (eau - MIBK).	94
Figure IV.6: Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée par HCl dans le système (eau -cyclohexane).	94
Figure IV.7 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène non substitué de la phase aqueuse dans le système chloroforme-eau.	98
Figure IV.8 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le méthyl en position ortho dans le système (chloroforme-eau).	99
Figure IV.9 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le méthyl en position méta dans le système (chloroforme-eau).	99
Figure IV.10 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le méthyl en position para dans le système (chloroforme-eau).	100
Figure IV.11 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le chloro en position ortho dans le système (chloroforme-eau).	100
Figure IV.12 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le chloro en position méta dans le système (chloroforme-eau).	101
Figure IV.13 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le chloro en position para dans le système (chloroforme-eau).	101
Figure IV.14: spectres électroniques de 2NO ₂ -SA de la phase aqueuse dans le mélange chloroforme-eau.	102
Figure IV.15: Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le chloro en position méta dans le système	102

(cyclohexane-eau).

- Figure IV.16:** Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le méthyl en position para dans le système (MIBK-eau). 103
- FigureIV.17:** Distribution de l'anilinesalicylidène non substitué en fonction du pH de la phase aqueuse dans les trois systèmes étudiés. 104
- Figure IV.18:** Distribution du l'anilinesalicylidène substitué en groupement méthyl en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-chloroforme 105
- Figure IV.19:** Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement chloro en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-chloroforme. 105
- Figure IV.20:** Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement nitro en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-chloroforme. 106
- Figure IV.21:** Distribution du l'anilinesalicylidène substitué en groupement méthyl en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-cyclohexane. 106
- Figure IV.22:** Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement chloro en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-cyclohexane. 107
- Figure IV.23:** Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement nitro en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-cyclohexane. 107
- Figure IV.24:** Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement méthyl en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-MIBK. 108
- Figure IV.25:** Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement chloro en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-MIBK. 108

Figure IV.26: Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement nitro en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-MIBK	109
Figure IV.27: Influence du pH sur l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate 0.33M par le l'anilinesalicylidène substitué en groupement méthyl dans le chloroforme.	114
Figure IV.28: Influence du pH sur l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate 0.33M par l'anilinesalicylidène substitué en groupement chloro dans le chloroforme.	115
Figure IV.29: Influence du pH sur l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate 0.33M par l'anilinesalicylidène substitué en groupement nitro dans le chloroforme.	116
Figure IV.30: Influence du pH sur l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate 0.33M par l'anilinesalicylidène non substituée (0.02M) dans différents solvants.	118

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

LES TABLEAUX DU CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Tableau I.1: Les constantes d'acidité de l'anilinesalicylidène et ses substituants à 25°C pour deux différents pourcentages de dioxane - eau.	12
Tableau I.2 : Les constantes d'acidité de l'anilinesalicylidène et ses substituants à 25°C pour deux différents pourcentages de l'éthanol- eau.	12
Tableau I.3 : Quelques solvants très utilisés.	19
Tableau I. 4 : Valeurs expérimentales de pKa de quelques acides carboxyliques dans trois différents solvants.	20
Tableau I.5 : Quelques valeurs de la constante de réaction ρ de Hammett.	29
Tableau I.6 : L'effet de substituant sur le signe de la constante σ .	30
Tableau I.7 : Constante de substitution σ de Hammett pour quelques exemples de substituants.	33
Tableau I.8 : Valeurs de $\log K_{ex}$ du zinc(II), le cadmium(II) et le cuivre(II) dans différents diluants.	34
Tableau I.9 : Les valeurs de $\log K_{ex}$ du cuivre(II) dans différents diluants.	35

LES TABLEAUX DU CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES HYDROXYBASES DE SCHIFF

Tableau II.1 : Caractérisation des hydroxybases de Schiff synthétisées.	40
Tableau II.2 : Les principales vibrations de l'anilinesalicylidène non substitué et des anilinesalicylidènes différemment substituées.	44
Tableau II.3 : λ_{max} des bandes dans les anilinesalicylidènes différemment substituées.	56

LES TABLEAUX DU CHAPITRE III

COMPORTEMENT TITRAGE ACIDO-BASIQUE DES HYDROXYBASES DE SCHIFF DANS UN SYSTEME HOMOGENE

Tableau III.1 : Valeurs de pK_1 et pK_2 des anilinesalicylidènes différemment substitués protonées dans le mélange (eau- dioxane) à 25°C.	66
Tableau III.2: Valeurs de pK_1 et pK_2 des anilinesalicylidènes différemment substitués protonées dans le mélange (eau- dioxane) à 25°C	82
Tableau III.3 : la constante σ de Hammett pour les substituants utilisé dans ce travail.	84
Tableau III.4 : ΔpK_1 des anilinesalicylidènes différemment substitué et la constante de Hammett relative dans le système eau – dioxane.	85
Tableau III.5 : ΔpK_1 des bases de Schiff et la constante de Hammett relative dans le mélange (eau-dioxane).	88

LES TABLEAUX DU CHAPITRE IV

COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE ET DE DISTRIBUTION DES HYDROXYBASES DE SCHIFF DANS UN SYSTEME A DEUX PHASES ET EXTRACTION DU CUIVRE (II).

Tableau IV.4: Valeurs des constants $\log (K_d / K_a)$ pour nos bases de Schiff.	110
--	-----

INTRODUCTION GENERALE

Les anilinesalicylidènes et ses dérivées comme la plus part des bases de Schiff, ont stimulé des recherches intéressantes en science biologique, pharmaceutiques et d'autres applications industrielles. En outre, ils ont reçu beaucoup d'attention en raison la tendance de la formation des complexes [1-5]. Ces dernières ont été aussi largement utilisées comme des extractans dans l'extraction liquide-liquide.

Le choix de ces composés en tant qu'extractants a été inspiré par plusieurs facteurs dont : leur simple mode de synthèse ainsi que leur stabilité et leur potentialité de constituer de bons extractants échangeurs de cations du fait de leur structure de la forme énolique qui les caractérise. Alors les anilinesalicylidènes sont les plus étudiées, il serait donc intéressant d'étudier les effets de substituants sur leurs propriétés structurales et leur comportement acido-basique, ainsi que leur distribution dans les systèmes à deux phases.

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail la détermination des constantes d'acidité de quelques hydroxybases de Schiff, qu'elles peuvent nous donner quelques informations utiles sur la structure moléculaire de ces composées. D'autre part elles peuvent être également utilisées pour prédire l'effet des substituants sur l'acidité de ces derniers. Ainsi, une corrélation de type linéaire qui permette d'évaluer quantitativement cet effet dans des différents solvants a été proposée ; est l'équation de Hammett [6].

Dans ce présent travail nous nous proposons donc de passer, au préalable, en revue, dans une partie bibliographique, l'extraction liquide-liquide des métaux, les caractérisations de l'acidité des hydroxybases de Schiff, l'effet de substituant et de solvant sur le comportement acido-basique dans le système homogène et de distribution dans le système à deux phases sera étudié. Une deuxième partie du premier chapitre sera consacré à l'équation de Hammett qui permette de mesurer l'effet électronique exercé par les différents substituants.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons la partie expérimentale ou nous exposerons la synthèse du composés étudiés dans le cadre de ce travail ainsi les techniques utilisés pour une caractérisation structurale de ces bases de Schiff. Nous donnerons également des études détaillées sur les spectres électroniques d'absorption IR et UV.

Les deux derniers chapitres sont consacrés aux techniques expérimentales utilisés pour la détermination des constantes de protonation et de distribution des anilinesalicylidènes différemment substituées. Alors dans le troisième chapitre nous exposerons l'ensemble de nos résultats expérimentaux concernant l'effet de substituant sur la constante de l'acidité par deux méthodes de titrage; la méthode de titrage classique (pH-métrie) et la méthode

spectrophotométrique. Enfin, pour quantifier ces effets une corrélation de Hammett sera appliquée aux résultats obtenus.

L'étude du comportement acido-basique et de distribution des ces bases de Schiff en système à deux phases sera traitée dans le dernier chapitre, puis nous exposerons les résultats obtenus de l'étude expérimentale de l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) par ces même composés.

Une conclusion viendra enfin pour résumer les principaux résultats issus de cette étude et mettra en relief les perspectives à venir.

Après la conclusion générale, des données supplémentaires pour certains spectres infrarouge et spectres électroniques UV concernant les chapitres II et VI sont donnés en annexe.

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I.1.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet de transférer d'une ou de plusieurs espèces métalliques (soluté) entre deux phases liquides non miscibles, l'une étant en général une solution aqueuse et l'autre une phase organique contenant un ou plusieurs extractants en solution dans un diluant organique.

Le passage du substrat de la phase aqueuse vers la phase organique est appelée extraction. L'opération inverse s'appelle dés-extraction.

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages : c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à très nombreuses substances [7-8].

I.1.2. Principe de base de l'extraction liquide - liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur la distribution d'une espèce métallique M entre deux phases aqueuse et organique non miscibles. Au cours du transfert, le potentiel chimique de l'espèce apparue en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue. A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases ; on peut donc écrire :

$$\mu_M = \mu_{\bar{M}}$$

$$\mu_M = \mu_M^\circ + RT \ln a_M$$

$$\mu_{\bar{M}} = \mu_{\bar{M}}^\circ + RT \ln a_{\bar{M}}$$

$$\frac{a_{\bar{M}}}{a_M} = \exp[(\Delta\mu_M^\circ)/RT] = P$$

a_M : Activité chimique de M.

$\Delta\mu_M^\circ$: Enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

P: constante de partition.

I.1.3. Paramètres de l'extraction

I.1.3.1. Coefficient de distribution

Dans chaque phase, l'activité chimique (a) est liée à la concentration (C) par la loi de Nernst :

$$a = \gamma C$$

Où γ représente le coefficient d'activité.

$$\frac{a_{\bar{M}}}{a_M} = \frac{\gamma_{\bar{M}} C_{\bar{M}}}{\gamma_M C_M} = \exp\left[\frac{\Delta\mu^\circ}{RT}\right]$$

Dans le cas de solution infiniment diluées, γ tend vers 1 et on obtient :

$$\frac{a_{\bar{M}}}{a_M} = \frac{C_{\bar{M}}}{C_M}$$

L'activité chimique devient égale à la concentration. Pour une température constante on a :

$$\frac{\Delta\mu^\circ}{RT} = Cste$$

Le rapport $\frac{C_{\bar{M}}}{C_M}$ vérifie donc la loi de distribution :

$$M \rightleftharpoons M_{org}$$

$$K_d = \frac{a_{\bar{M}}}{a_M} = \frac{C_{\bar{M}}}{C_M}$$

K_d est la constante de distribution de l'espèce M entre les deux phases.

Si l'espèce métallique M n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre D est alors défini comme étant le coefficient de distribution.

$$D = \frac{C_{\bar{M}}}{C_M}$$

$C_{\bar{M}}$: Concentration totale de l'espèce dans la phase organique.

C_M : Concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse.

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ($D < 1$).

Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$) [9].

I.1.3.2. Efficacité d'une extraction

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité (pourcentage d'extraction) ou le taux de métal extrait (E%) :

$$E\% = \frac{n_{\bar{M}}}{n_{\bar{M}} + n_M} = \frac{C_{\bar{M}}V_{\bar{M}}}{C_{\bar{M}}V_{\bar{M}} + C_MV_M} = 100 \frac{D}{D + (V_M|V_{\bar{M}})}$$

Deux types de facteurs influencent sur le pourcentage d'extraction :

- Un facteur chimique : modifiant les équilibres de distribution, donc modifiant les valeurs des coefficients de distribution D.
- Un facteur physique : le rapport ($V_M|V_{\bar{M}}$) des volumes des deux phases mises en contact.

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_M = V_{\bar{M}}$), le pourcentage d'extraction devient :

$$E\% = 100 \frac{D}{D + 1}$$

I.1.4. Processus d'extraction simple

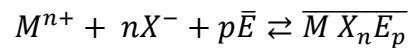
Selon la littérature, on trouve plusieurs systèmes de classification. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présenté par Tremillon [7] et le second par Marcus et Kertes [8]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier d'où la classification est basé sur la nature des interactions entre les espèces métalliques extraite et les extractans. Alors quatre types d'extraction peuvent être présentés comme suit :

- Extraction par solvation ;
- Extraction par échange de cations ;
- Extraction par chélation ;
- Extraction par échange d'anions.

I.1.4. 1. Extraction par solvation

L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique. L'extractant agit par son pouvoir donneur, il s'agit d'une base de Lewis hydrophobe, donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur vers les espèces métalliques neutres dans la phase aqueuse.

L'espèce extraite se trouve solvatée sous une forme moléculaire électriquement neutre. Dans le cas d'extractant E, d'un cation métallique M^{n+} et d'anion X^- , l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :

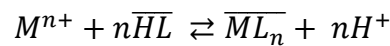


Dont la constante d'extraction est :

$$K = \frac{[\overline{MX_nE_p}]}{[M^{n+}][X^-]^n[\bar{E}]^p}$$

I.1.4. 2. Extraction par échange de cations

L'extractant est un acide organique HL, doté d'une acidité suffisante. Il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses protons selon cette réaction d'équilibre :



Sa constante d'équilibre d'extraction est égale à :

$$K = \frac{[\overline{ML_n}][H^+]^n}{[M^{n+}][\overline{HL}]^n}$$

et de coefficient de distribution :

$$D = \frac{[\overline{ML_n}]}{[M^{n+}]}$$

D'où la relation :

$$\log D_M = \log K + n pH + n \log[\overline{HL}]$$

L'étude des courbes $\log D = f(\text{pH})$ et $\log D = f(\log[\overline{HL}])$ nous renseigne sur le nombre de protons échangés, et par conséquent, sur la nature du complexe extrait.

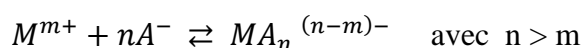
I.1.4. 3. Extraction par chélation

Dans ce type d'extraction, l'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme salant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges. La formation des complexes crée ainsi un cycle qui sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons.

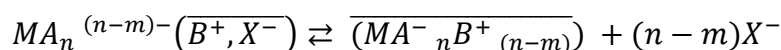
L'extraction sera particulièrement facilitée si la charge et la coordinence du métal sont simultanément neutralisées et saturées.

I.1.4. 4. Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce type d'extraction est régi par l'équilibre :



Les espèces anioniques formées ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique. L'équilibre d'extraction s'écrit :



Tout au long du développement de l'extraction liquide-liquide, différents types d'extractants organiques ont été utilisés ; il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un excellent pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques.

Les hydroxybases de Schiff ont été utilisés comme des extractants pour la séparation et la purification d'un certain nombre des métaux, grâce à leur bonnes propriétés physico-chimiques tel que l'acidité qui le facteur le plus important dans la technique de l'extraction ; il est donc très intéressant de faire une étude bien détaillée sur ce facteur.

I.2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'ACIDITE DES HYDROXYBASES DE SCHIFF

I.2.1. Introduction

Les bases de Schiff sont de plus en plus importantes en sciences biologiques, pharmaceutiques et d'autres applications industrielles. En outre, ils ont reçu beaucoup d'attention en raison de leur tendance de formation de complexes avec les métaux.

Il faut bien noter que l'acidité et basicité ne sont pas des caractères de molécules isolées mais sont des notions réactives. C'est à dire qu'une molécule ne peut être acide qu'en présence d'une base qui lui permet de manifester son caractère, de même pour la base. C'est pourquoi on ne peut pas parler de réaction acide ou basique isolée mais uniquement de réaction acido-basique associant les deux partenaires réactifs.

Les hydroxybases de Schiff et leurs substituants sont des molécules possédant une ou plusieurs fonctions protonables (phénolates ou azote azométhine). La connaissance des propriétés acido-basiques de ces fonctions, c'est à dire la connaissance de leur état de protonation en fonction des conditions du milieu, est nécessaire à la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques.

Un équilibre acide-base caractérise les différentes formes d'un couple acide-base. De tels équilibres sont définis par des constantes de protonation ou des constantes de dissociation acide.

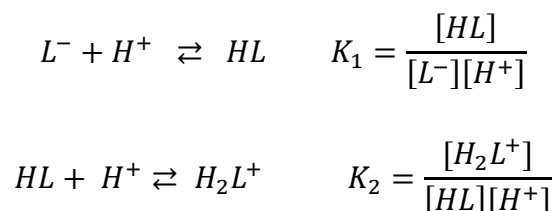
Il existe plusieurs facteurs qui influent sur les propriétés acido-basiques des molécules organiques, dont on va étudier les deux plus importants ; les effets de substituant et celles de solvant.

I.2.2. Les constantes de dissociation acide

Les constantes pK_a des acides et des bases aromatiques peuvent être utilisées à des fins multiples et elles peuvent nous donner quelques informations utiles sur la structure moléculaire de ces composés. D'autre part, la relation entre la structure moléculaire et les constantes de dissociation des acides peut être utilisée pour la détermination de la structure moléculaire de ces substituants. A cause de leur importance, plusieurs méthodes ont été utilisées pour le calcul et la détermination de cette constante.

Pour les hydroxybases de Schiff étudiées dans le cadre de ce travail, elles possèdent après protonation deux protons susceptibles d'être échangés ; qui sont donc des polyacides faibles.

Si on note L^- , le ligand totalement déprotoné, les deux équilibres de protonation correspondent à des équations du type :



Où K_1 correspond à la constante de protonation du groupement hydroxyle phénolique et K_2 à l'azote azométhine. Les valeurs de $\log K_1$ et $\log K_2$ de tous les bases de Schiff suggèrent que les protonations des espèces L^- et HL se déroulera en deux étapes distinctes.

On peut noter que les logarithmes des constantes de protonation ($\log K$) correspondent aux pK_a , cologarithme des constantes de dissociation acide [10].

Pour caractériser l'acidité des bases de Schiff et plus spécialement celle des anilinesalicylidène plusieurs techniques ont été développées. Akay et coll. ont fait une étude comparative entre la méthode potentiométrique et la méthode spectrophotométrique pour la détermination de la constante de protonation de quelques anilinesalicylidènes différemment substitués, d'après cette étude ils ont trouvé que la méthode spectrophotométrique devrait être la technique préférée [11].

Des travaux sur les propriétés acido-basiques des bases de Schiff ont été réalisés récemment [12-16]. Les auteurs ont utilisé différentes techniques : spectrophotométrie d'absorption UV-visible, RMN, potentiométrie et spectrométrie de masse.

• Quelques exemples du pK_a des anilinesalicylidènes

On donne quelques valeurs de la constante d'acidité de l'anilinesalicylidène non substitué (HSA) comme une molécule de référence et l'anilinesalicylidène substituée, les valeurs qui sont indiqués dans le tableau I.1 sont déterminées par la méthode potentiométrique [17], et pour le tableau I.2 la méthode spectrophotométrique [11] est la méthode utilisable pour la détermination de ces constantes.

Tableau I.1: Les constantes d'acidité de l'anilinesalicylidène et ses substituants à 25°C pour deux différents pourcentages de dioxane - eau [17].

Base de Schiff	50% dioxane - 50% eau		60% dioxane - 40% eau	
	log K_{NH}	log K_{OH}	log K_{NH}	log K_{OH}
Référence	3.85	9.49	3.60	9.85
2-CH ₃	3.70	9.29	3.30	9.55
3-CH ₃	4.10	9.40	3.90	9.70
4-CH ₃	4.45	9.50	4.20	9.85
2-C ₂ H ₅	3.60	9.41	3.30	9.72
3-C ₂ H ₅	3.94	9.34	3.70	9.70
4-C ₂ H ₅	4.32	9.53	4.07	9.80

Tableau I.2 : Les constantes d'acidité de l'anilinesalicylidène et ses substituants à 25°C pour deux différents pourcentages de l'éthanol- eau [11].

Les bases de Schiff	50% éthanol - 50% eau		70% éthanol - 30% eau	
	log K_1	log K_2	log K_1	log K_2
Référence	8.50 (± 0.02)	4.08 (± 0.02)	8.90 (± 0.01)	4.18 (± 0.01)
2-F	8.71 (± 0.01)	2.55 (± 0.01)	9.07 (± 0.01)	2.50 (± 0.01)
3-F	8.74 (± 0.01)	2.83 (± 0.01)	9.06 (± 0.01)	2.79 (± 0.01)
4-F	8.75 (± 0.01)	4.01 (± 0.01)	8.98 (± 0.01)	3.65 (± 0.01)
2-Cl	8.70 (± 0.01)	2.22 (± 0.01)	8.92 (± 0.01)	2.03 (± 0.03)
3-Cl	8.68 (± 0.01)	2.66 (± 0.01)	9.00 (± 0.01)	2.61 (± 0.02)
4-Cl	8.78 (± 0.01)	2.30 (± 0.01)	9.03 (± 0.01)	3.07 (± 0.01)
2-Br	8.69 (± 0.01)	2.12 (± 0.01)	8.87 (± 0.01)	2.24 (± 0.03)
3-Br	8.71 (± 0.01)	2.66 (± 0.01)	8.90 (± 0.01)	2.79 (± 0.01)
4-Br	8.73 (± 0.01)	3.17 (± 0.01)	8.95 (± 0.01)	3.05 (± 0.01)
2-I	8.72 (± 0.01)	2.23 (± 0.01)	8.90 (± 0.01)	1.90 (± 0.01)
3-I	8.76 (± 0.01)	2.82 (± 0.01)	8.89 (± 0.01)	2.47 (± 0.02)
4-I	8.78 (± 0.01)	2.99 (± 0.01)	8.87 (± 0.01)	2.84 (± 0.02)
2-CH ₃	8.72 (± 0.01)	4.07 (± 0.02)	8.97 (± 0.01)	4.19 (± 0.01)
3-CH ₃	8.59 (± 0.01)	4.15 (± 0.01)	9.03 (± 0.01)	4.35 (± 0.01)
4-CH ₃	8.58 (± 0.01)	4.41 (± 0.02)	8.97 (± 0.01)	4.52 (± 0.01)

I.2.3. L'effet du substituant sur l'acidité des molécules organiques

Pour donner une définition du terme « substituant », on peut se référer à une revue d'O.Exner et T.M.Krygowski [18], qui proposent les deux définitions suivantes :

- Un substituant est une petite partie d'une molécule qui peut être introduite par une opération chimique simple, en particulier en remplaçant directement un atome d'hydrogène.
- Un substituant est une petite partie d'une molécule, de moindre importance, qui influe sur les propriétés de la molécule de manière quantitative, mais n'altère pas son caractère chimique général, ce dernier restant contrôlé par le centre réactionnel.

On pense que l'effet du substituant représente la combinaison de plusieurs facteurs. Par une vision générale on peut donc classer l'effet du substituant suivant deux groupes ; les effets électroniques et les effets stériques.

I.2.3.1. Les effets électroniques

Ces effets peuvent s'exercer suivant l'intensité de leur action est donc les modifications qu'ils introduisent sur un centre réactif, dépend à la fois du mode d'action et du type d'électrons (σ ou π) qui est influencé. Il est bien évident que d'une façon générale, l'intensité d'une action est d'autant plus forte que le groupe qui la crée est plus proche du centre qui la subit. Le facteur de proximité est donc important et les interactions créées à travers des liaisons sont plus marquées que des interactions à longue distance [19]. On distingue trois types des effets électroniques :

- L'effet inductif qui agit sur les électrons σ .
- L'effet mésomère qui agit exclusivement sur les électrons π et les électrons non partagés (électron célibataire ou radical, doublet non liant).
- La liaison hydrogène.

a. L'effet inductif :

Lorsque deux atomes A et B, d'électronégativités différentes sont liés, il y a un déplacement des électrons vers le composé le plus électronégatif, polarisation de la liaison, les atomes A et B sont alors partiellement chargés et il y a donc un moment dipolaire électrique. La polarisation de la liaison et ses conséquences, est appelée effet inductif [19].

Parmi les effets inductifs, on note les effets inductifs donneurs (notés +I), c'est-à-dire un atome ou un groupe d'atomes qui donne des électrons, ainsi que les effets inductifs attracteurs (notés -I).

Les substituants à effet inductif donneur, noté +I, sont des substituants qui ont une électronégativité inférieure à celle du carbone, et de l'hydrogène. Ci-dessous, une liste non exhaustive des principaux substituants à effet (+I) rencontrés en chimie organique :

- Les groupements alkyles.
- Les alcalins ou alcalino-terreux : le sodium, le lithium et les organomagnésiens.
- Les boranes.

Les substituants à effet inductif attracteur, noté -I, sont des substituants qui ont une électronégativité plus élevée que celle du carbone. Ci-dessous, une liste non exhaustive des principaux substituants à effet (-I):

- Les substituants halogénés : le groupement trifluorométhyl (CF_3) et le groupement trichlorométhyl (CCL_3).
- Les substituants azotés : le groupement nitro et la fonction amine.
- Substituants possédant un oxygène: le groupement hydroxyle et la fonction alcool.
- Substituants carbonés : plus généralement tout groupement insaturé.

b. L'effet mésomère :

La définition retenue par l'IUPAC pour l'effet mésomère est la suivante : « L'effet (sur les constantes de réactions, les équilibres d'ionisation...) attribué à un substituant est causé par le recouvrement des orbitales p ou π du substituant avec les orbitales p ou π du reste de l'entité moléculaire » [19]. Cet effet peut aussi être appelé effet de résonance.

Comme pour l'effet inductif, le sens de l'effet mésomère sera compté positif, s'il apporte des électrons vers le centre étudié, et négatif dans le cas contraire.

Ne concernant que des électrons relativement mobiles, l'effet mésomère a une intensité et une influence beaucoup plus importantes que l'effet inductif. Toutefois on note que puisqu'il ne peut y avoir de liaison p sans liaison s, l'effet mésomère se superpose à l'effet inductif. Si les deux effets sont de même signe, ils s'ajoutent, s'ils sont de signe contraire, c'est, dans presque tous les cas, l'effet mésomère impose son influence [20].

c. La liaison hydrogène :

La liaison hydrogène joue un rôle important dans les propriétés physiques des composés organiques (point de fusion et d'ébullition) mais également sur leur réactivité (acidité par exemple). Cette liaison est la plus forte des liaisons intermoléculaires, elle se manifeste uniquement entre une molécule importe un atome d'hydrogène lié à un atome X très électronégatif et un autre atome Y, possédant un doublet libre.

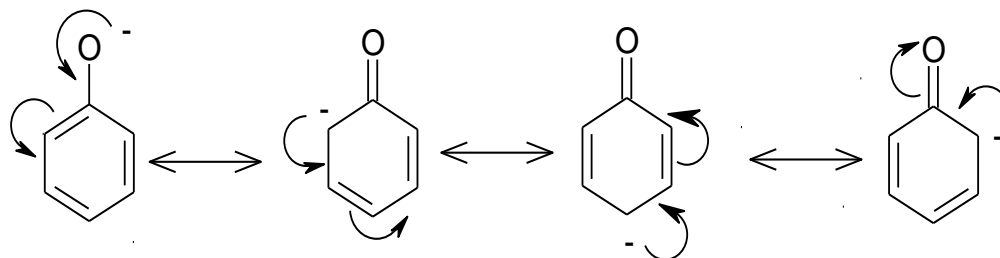
• Influence des effets électroniques sur la constante d'acidité [20] :

On prend par exemple, l'étude de plus près le groupement hydroxyl, et particulièrement la liaison O-H. Plus cette liaison est riche en électrons, plus elle sera difficile de la rompre, donc le pKa sera élevé. En revanche, plus cette liaison sera pauvre en électrons, plus elle sera facile de la rompre, donc le pKa sera bas.

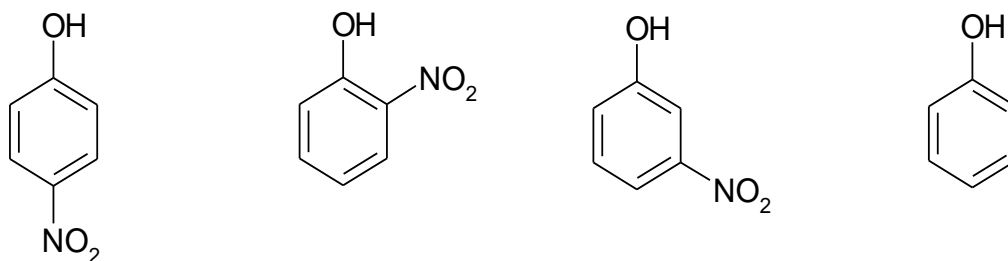
Comment rendre une liaison riche ou pauvre en électrons ? Simplement en mettant des groupements électrodonneur ou électroattracteur à proximité. Ainsi, un groupement électroattracteur comme le groupe NO₂ va rendre la liaison O-H plus pauvre en électrons, donc plus facile à la rompre. Un groupement électrodonneur, tel que OMe, par exemple, va avoir l'effet inverse.

Pour bien étudier la force de la liaison O-H on raisonne sur la base conjuguée. Plus la densité électronique sur l'oxygène est importante, la base conjuguée sera plus stable. Plus la base est stable, le pKa est plus élevé. Le phénol, dont le pKa est de 9.92, est pris comme référence.

La charge négative de l'ion phénolate est délocalisée de la façon suivante, avec des charges formelles négatives en position ortho et para.

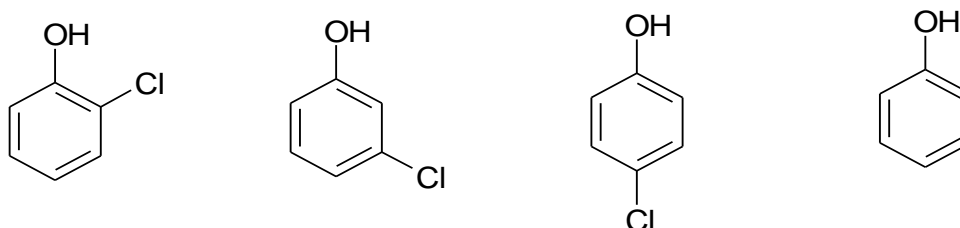


Donc, si on place un groupement attracteur d'électrons dans ces positions, la charge négative sera en plus délocalisée et donc l'acidité plus forte d'où un pKa plus faible.



$$\text{pKa} = 7.15 < \text{pKa} = 7.23 < \text{pKa} = 8.28 < \text{pKa} = 9.92$$

Si on étudie le même cas, en remplaçant le groupement nitro (mésomère attracteur) par un groupement inductif attracteur (comme le chlore). On obtient des résultats comparables. Cependant, il est à noter que l'effet inductif s'estompe avec le nombre de carbone qui le sépare de la charge négative. Bilan, la position para n'est plus celle qui permet de donner le phénol le plus acide.



$$\text{pKa} = 8.56 < \text{pKa} = 9.12 < \text{pKa} = 9.41 < \text{pKa} = 9.92$$

Par ailleurs, il est à noter que :

- l'effet mésomère est plus fort que l'effet inductif et que cela se traduit par une différence de pKa entre un groupe inductif attracteur et un groupe mésomère attracteur.
- les groupements électrodonneurs (comme le groupement méthoxy OMe) donnent des pKa plus élevés que celui du phénol.



$$\text{pKa} = 9.93 < \text{pKa} = 10.20$$

I.2.3.2. Les effets stériques

Les effets stériques sont liés à la géométrie de la molécule. Ce sont des effets qui traduisent un gêne volumique apportée par un ou des substituants encombrants ou des contraintes angulaires lorsque les angles imposés par la structure de la molécule diffèrent de façon importante des valeurs normales correspondant à l'état d'hybridation des atomes. D'une façon générale les effets stériques ont une influence beaucoup moins marquée que les effets électroniques, dans l'ordre d'importance décroissante, effet mésomère, inductif et liaison d'hydrogène.

Les effets stériques ne prendre en considération que si l'analyse des effets électroniques laisse plusieurs possibilités de choix.

- **Influence de l'effet stérique sur l'acidité :**

Des groupes volumineux peuvent gêner ou empêcher l'accès d'un réactif externe à un site de la molécule qui se trouve ainsi inactif. Par exemple Les amines tertiaires dans lesquelles l'azote porte trois groupes volumineux (isopropyl) voient leur basicité diminuée car le proton ne peut accéder que difficilement au doublet de l'azote. Les valeurs de pK_a pour ces deux molécules sont : pK_a triisopropylamine = 9,32 et pK_a triméthylamine = 9,81.

Un cycle tendu (à trois atomes) s'ouvre plus facilement qu'un cycle à 5 ou 6 atomes car l'ouverture provoque un relâchement de la contrainte angulaire.

Le type d'effet de substituant électrodonneur ou électroattracteur sur l'acidité des bases de Schiff est le sujet de nombreuses études depuis longtemps [21-23] a cause de leur grande importance. Les études de l'acidité des anilinesalicylidènes ont été étudiées par Kilic et coll., qui ont constaté que l'ordre croissant de l'acidité dépend de la nature et de la position du substituant. Les résultats obtenus sont en accord avec celles trouvés pour les benzilidene-o-hydroxyaniline [24], les anilinesalicylidènes différemment substitués [19] et pour 2-hydroxy-1-naphtalideneanilines [22].

I.2.4. L'effet de solvant

Le solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre et de diluer d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. Alors que le solvant est un paramètre de réaction très important, son influence dépasse celle des autres paramètres.

Selon leur structure moléculaire, il existe deux grandes classes de solvants :

a. Les solvants protiques : dont certains atomes d'hydrogènes sont liés à un hétéroatome tel que O, N. par exemple, l'eau, le méthanol, l'éthanol, etc.

b. Les solvants aprotiques : dans ces solvants tous les hydrogènes sont liés à des atomes de carbone. Les solvants aprotiques sont donc séparés en deux catégories, les solvants aprotiques apolaires (ϵ et μ sont faibles) et aprotiques polaires (ϵ et μ sont élevés), d'où (ϵ) désigne la constante diélectrique (elle indique la capacité d'un solvant à séparer les charges), et (μ) est le moment dipolaire (il dépend de la distance qui sépare deux charges).

• **Solvants aprotiques apolaires :** ils sont des solvants dont le moment dipolaire résultant est nul. Exemples : les hydrocarbures et le benzène.

• **Solvants aprotiques polaires :** sont des solvants possédants un moment dipolaire, mais pas de possibilité de liaison hydrogène. Exemples : l'acétone et DMSO.

Le tableau I.3 classe les différents solvants en fonction de leur constante diélectrique et de leur moment dipolaire.

Tableau I.3 : Quelques solvants très utilisés [25, 26].

Solvants	Constante diélectrique (ϵ)	Moment dipolaire (μ) en Debye
Solvants aprotiques apolaires		
n-héxane	1.9	0.00
Cyclohexane	2.02	0.00
1,4-dioxane	2.2	0.00
CCl ₄	2.24	0.00
Benzène	2.3	0.00
Toluène	2.4	0.36
Solvants aprotiques polaires		
Diméthylformamide	7.2	1.71
Pyridine	12.4	2.37
Butanone	18.5	5.22
Acétone	20.7	2.86
Diméthylsulfoxyde	45	3.96
Solvants protiques		
Acide acétique	6.2	1.74
Pentanol	13.9	1.65
Cyclohexanol	15	1.86
Ethanol	24.3	1.69
Methanol	32.6	1.7
Eau	78.5	1.87

Il ya plusieurs facteurs qui influx sur la mesure de l'acidité dans l'eau et d'autres solvants. Parmi eux on peut citer :

- Ionisation d'un acide produit des ions. Solvants ayant de grandes constantes diélectriques favorisent la formation et la séparation des charges.

- L'acide conjugué du solvant est un cation qui est stabilisé par l'association avec d'autres molécules de solvant, un phénomène appelé solvation.

A titre d'exemple, on représente dans le tableau I.4 des valeurs expérimentales de la constante de dissociation des acides carboxyliques dans trois différents solvants.

Tableau I. 4 : Valeurs expérimentales de pKa de quelques acides carboxyliques dans trois différents solvants [26].

Composé	H ₂ O	DMSO	CH ₃ CN
(CH ₃ CO) 2CH ₂	9	13.3	24.4
(N≡C) 2CH ₂	11.2	11.2	22.2
(C ₆ H ₅ SO ₂)2CH ₂	11.6	12.2	23.2
(C ₂ H ₅ OCO) 2CH ₂	13.5	16.4	27.8
C ₄ H ₄ CH ₂ cyclopentadiene	15.0	18.0	31.2

D'après ce tableau, on remarque que tous les trois solvants ont des constantes diélectriques élevées, mais l'eau ($\epsilon = 78$) est sensiblement plus grande que le DMSO ($\epsilon = 47$) ou l'acétonitrile ($\epsilon = 38$). La plus grande acidité (pKa inférieur) de ces composés dans l'eau pourrait être attribuée à la différence de la constante diélectrique, mais la solvation d'anions supérieure fournie par l'eau est considérée comme le facteur principal.

L'effet de solvant sur les constantes de protonation est également un paramètre très important qui influe sur ces constantes, plusieurs auteurs ont intéressé d'étudier cet effet pour des différents composés [27-35, 22], Köseoglu et coll. ont étudié l'effet de différents mélanges de solvants sur l'acidité des bases de Schiff [21].

Akay et coll. [11] ont observé que ces constantes augmentent avec l'augmentation de la teneur en éthanol dans le mélange de solvant (eau – éthanol).

L'influence des effets structuraux n'a été considérée jusqu'ici que de façon qualitative. Notre but est d'exposer la relation importante entre les groupes substituants et les propriétés chimiques. Ce type de relation peut s'exprimer quantitativement, sert à la fois à interpréter les mécanismes des réactions et à prédire les vitesses de réaction et les équilibres. Cette revue nous permettra de situer l'équation de Hammett la plus appliquée parmi les méthodes existantes.

I.3. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EQUATION DE HAMMETT

I.3.1. Introduction

L'effet de substituant peut se définir comme un changement d'une propriété donnée (constante de vitesse ou d'équilibre, structure électronique, énergie...) induit par un substituant, par rapport au composé non substitué [36]. La première tentative de traitement quantitatif des effets de substituant remonte au début des années 1930 et est due à Hammett.

Pour les composés aromatiques de formule générale $R-C_6H_4-CR$, où un centre réactionnel CR est séparé par un cycle benzénique d'un groupement R, Hammett propose une équation empirique pour modéliser les variations de constantes de vitesse k (ou d'équilibre K) d'une réaction mettant en jeu des molécules substituées par rapport aux molécules non substituées de même espèce chimique (par exemple, l'acide benzoïque et ses dérivés monosubstitués par un groupement z) [37,38]. Il convient de signaler que les systèmes benzéniques sont particulièrement utilisés pour l'étude des effets de substituant, du fait de leur importance chimique mais aussi parce qu'ils permettent d'imposer une distance importante entre le substituant R et le centre réactionnel CR. Une corrélation de Hammett de type linéaire a été proposée selon l'équation qui a la forme suivante :

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho$$

Avec :

K_0 , constante de vitesse(ou d'équilibre) pour la réaction avec le composé non substitué ($Z = H$).

K , constante de vitesse(ou d'équilibre) pour la réaction avec le composé substitué.

ρ (rho) est la constante de réaction.

σ (sigma) est la constante qui caractérise le substituant.

I.3.2. L'origine de l'équation de Hammett

On peut éclairer l'origine de cette corrélation en étudiant la relation entre l'équation de Hammett et les variations d'énergie de Gibbs. Par exemple l'hydrolyse des benzoates d'éthyl substitués, la relation est illustrée par le schéma suivant [39].

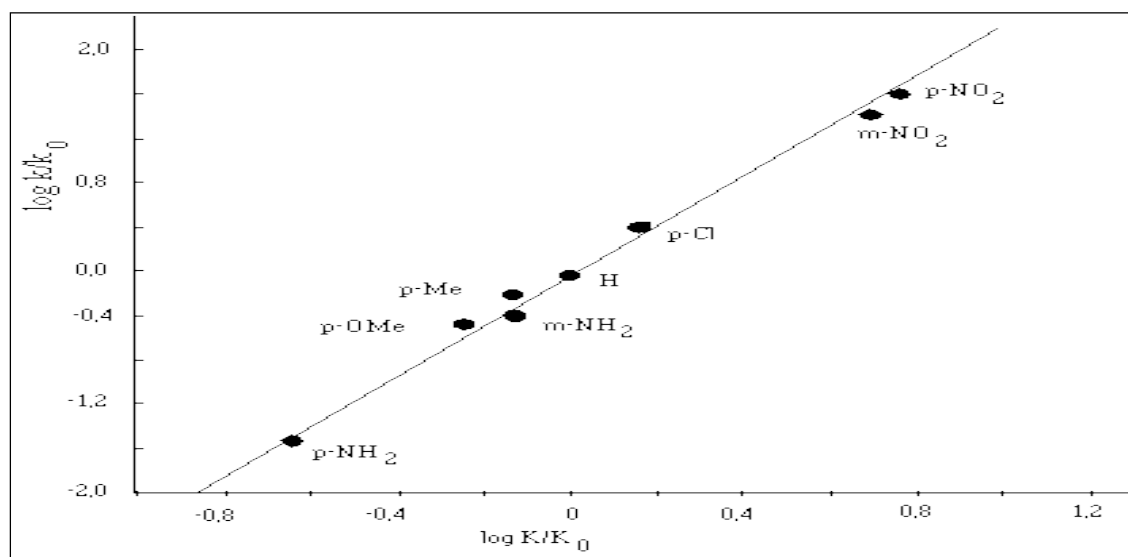


Figure I. 1 : Corrélation entre les constantes de dissociation acide des acides benzoïque et les vitesses d'hydrolyse basique des benzoates d'éthyle.

La droite représentée à la figure 1 définit l'équation suivante, dans laquelle m est la pente de la droite :

$$m \log \frac{K}{K_0} = \log \frac{k}{k_0}$$

Ou bien:

$$m(\log K - \log K_0) = \log k - \log k_0$$

Les k sont les constantes de vitesse d'hydrolyse, k_0 est la constante de vitesse d'hydrolyse du benzoate d'éthyl et k celle de l'ester substitué sur une position du cycle benzénique.

Les K sont les constantes de dissociations, K_0 est la constante de dissociation de l'acide benzoïque et K celle de l'acide substitué sur la même position et par le même substituant.

Reportons l'énergie de Gibbs et l'énergie de Gibbs d'activation dans cette équation :

$$\log K = -\Delta G^\circ / 2.3 RT$$

Donc:

$$m \left[\left(-\frac{\Delta G_h^\circ}{2.3RT} \right) - \left(-\frac{\Delta G_s^\circ}{2.3RT} \right) \right] = \left(-\frac{\Delta G_h^*}{2.3RT} \right) - \left(-\frac{\Delta G_s^*}{2.3RT} \right)$$

$$m(-\Delta G_h^\circ + \Delta G_s^\circ) = -\Delta G_h^* + \Delta G_s^*$$

Qu'on peut noter:

$$m \Delta(\Delta G^\circ) = \Delta(\Delta G^*)$$

Avec:

ΔG° , énergie de réaction (K) et ΔG^* l'énergie d'activation (k).

ΔG_h° , énergie de dissociation de l'acide non substitué.

ΔG_s° , énergie de dissociation de l'acide substitué.

ΔG_h^* , énergie d'activation d'hydrolyse de l'ester non substitué.

ΔG_s^* , énergie d'activation d'hydrolyse de l'ester substitué.

La corrélation linéaire indique donc que la variation de l'énergie de Gibbs d'activation pour l'hydrolyse de benzoate d'éthyle par introduction d'une série de groupes substituants est directement proportionnelle à la variation de l'énergie de Gibbs d'ionisation provoquée par la même série de substituant sur l'acide benzoïque. Les différentes corrélations issues de ce type de variations directement proportionnelles aux énergies de Gibbs sont appelées relations linéaires avec l'énergie libre de Gibbs [39]. Puisque ΔG est la combinaison d'un terme enthalpique et d'un terme entropique, la linéarité ne peut se réaliser que dans trois cas:

- ΔH est constante et les ΔS sont proportionnels dans les deux séries
- ΔS est constante et les ΔH sont proportionnels dans les deux séries
- Ou les deux ensembles sont linéairement reliés.

Des analyses plus fines des ΔH et des ΔS ont montré que la troisième hypothèse était fréquente [40].

La relation de Hammett concernant l'énergie libre de Gibbs s'exprime par les équations suivantes, pour les équilibres et les vitesses de réaction :

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho$$

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho$$

Les valeurs des termes σ et ρ sont définies par référence à la réaction d'ionisation des acides benzoïques, pour celle-ci on donne par convention une valeur de 1 à la constante de réaction ρ . La constante de substituant σ est déterminée pour une série de groupes substituants, en mesurant la constante de dissociation des acides correspondants. Ces valeurs sont reportées dans les corrélations avec d'autres séries de réactions, permettent de déterminer ainsi les valeurs des ρ de ces dernières.

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho$$

Si $\rho = 1$ pour la réaction de référence on obtient :

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho$$

et on a :

$$m \log \frac{K}{K_0} = \log \frac{k}{k_0}$$

d'où

$$m \sigma = \log \frac{k}{k_0}$$

on a vu précédemment que :

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho$$

alors :

$$m \sigma = \sigma \rho$$

et finalement on obtient :

$$m = \rho$$

Donc ρ est la pente de la droite tracée sur le diagramme

I.3.3. Champ d'application de l'équation de Hammett

Ce traitement a été appliqué avec succès sur de très nombreuses réactions et substituants : ainsi, Jaffé liste une série de valeurs de ρ pour 371 réactions [41]. L'équation de Hammett s'applique également à de nombreuses grandeurs physicochimiques (fréquences infrarouge, déplacements chimiques) et pour des systèmes chimiques de taille importantes, comme les molécules d'intérêt biologique [42]. Le large champ de validité de l'équation de Hammett en a fait une des équations fondamentales de la chimie organique physique, avec d'autres équations de type LFER (linear free-energy relationship, relations linéaires d'énergie libre).

Il a été montré que l'équation de Hammett ne s'applique pas à la substitution en ortho, du fait de l'importance des effets stériques et de la possibilité des liaisons hydrogènes, difficilement quantifiable, alors pour cette position l'effet de substituant n'est plus uniquement électronique comme c'était le cas pour les positions méta et para [28], et aussi elle ne s'applique pas pour les réactions des acides aliphatiques [43]. Plusieurs auteurs qui ont étudié cet effet, en effet de leur importance pour le comportement acido-basique des bases de Schiff, parmi eux Issi et coll. ont étudié l'apparition de la liaison d'hydrogène pour les substituant on ortho de l'anilinesalicylidène et l'influence de la polarité des solvants [44]. Gunduz et coll. ont aussi trouvé d'après un titrage

potentiométrique des bases de Schiff par l'acide perchlorique dans le nitrobenzène la formation de la liaison d'hydrogène intramoléculaire du groupement phénolique [45].

- **Différenciation des positions méta et para :**

Une des premières limitations mise en évidence concerne l'impossibilité de décrire les différences de propriété (déplacements chimiques RMN [46, 47], constantes d'équilibre [27]) à la fois pour la position méta ou para avec l'équation de Hammett initiale. Pour pallier cette difficulté, l'utilisation de paramètres distincts pour ces deux positions a été suggérée et il est maintenant reconnu que les dérivés méta et para doivent être traités séparément par des constantes respectives σ_m et σ_p .

I. 3.4. La constante de réaction ρ

ρ (rho) est un nombre qui est caractéristique d'une réaction donnée, et qui dépend de la sensibilité de la réaction aux effets électroniques, inductif et mésomère, et des conditions expérimentales dans lesquelles s'effectue la réaction. La valeur de ρ est fixée par convention à 1.00 pour la réaction de l'ionisation des acides benzoïques RC_6H_4COOH dans l'eau à 25°C qui est illustrée dans la figure I.2 [48].

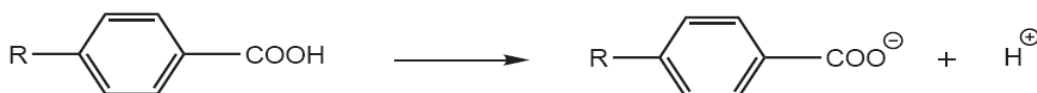


Figure I.2 : Réaction d'ionisation des acides benzoïques para-substitués utilisée comme référence pour la détermination des coefficients ρ de Hammett.

Le signe et la grandeur de ρ fournissent quelques lumières sur les mécanismes réactionnels. De plus ρ est positif pour toute réaction favorisée par un groupe attracteur, négatif pour toute réaction favorisée par un groupe donneur. Dans l'exemple suivant (la figure I.3), la valeur de ρ pour la saponification du benzoate de méthyle substitué est de (2.38). Ceci indique que l'attraction électronique du substituant accélère la réaction et que celle-ci est légèrement plus sensible à l'effet de substituant que l'ionisation des acides benzoïques. Cette conclusion est en accord avec le mécanisme reconnu de la saponification.

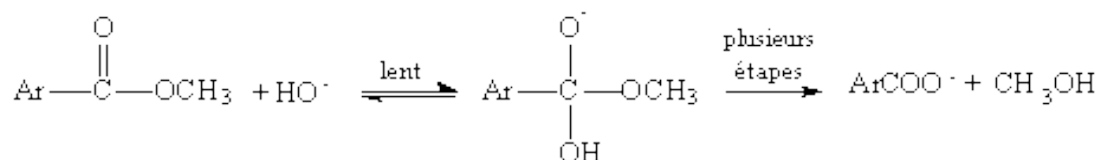


Figure I.3 : Réaction de saponification du benzoate de méthyl.

La figure I.4 donne un autre exemple, la réaction de solvolysse du chlorure de diarylméthyl dans l'éthanol qui donne un ρ de (-5.0), ce qui indique que les substituants donneurs d'électrons accélèrent la réaction. Cette valeur confirme un mécanisme impliquant l'ionisation des halogénures dans l'étape déterminante.

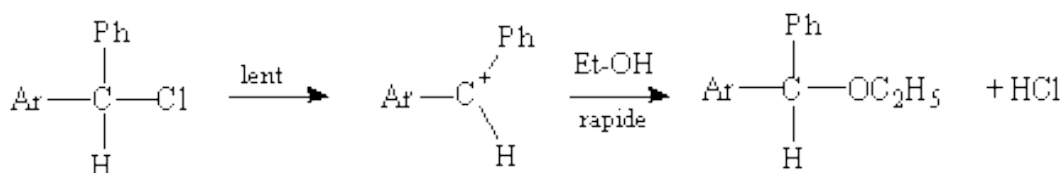


Figure I.4 : Réaction de solvolysse du chlorure de diarylméthyl.

Pour mieux comprendre l'effet du type de substituant (donneur d'électrons ou attracteur d'électrons) sur le signe de la constante ρ de réaction de Hammett, les deux figures suivantes illustrent cet effet.

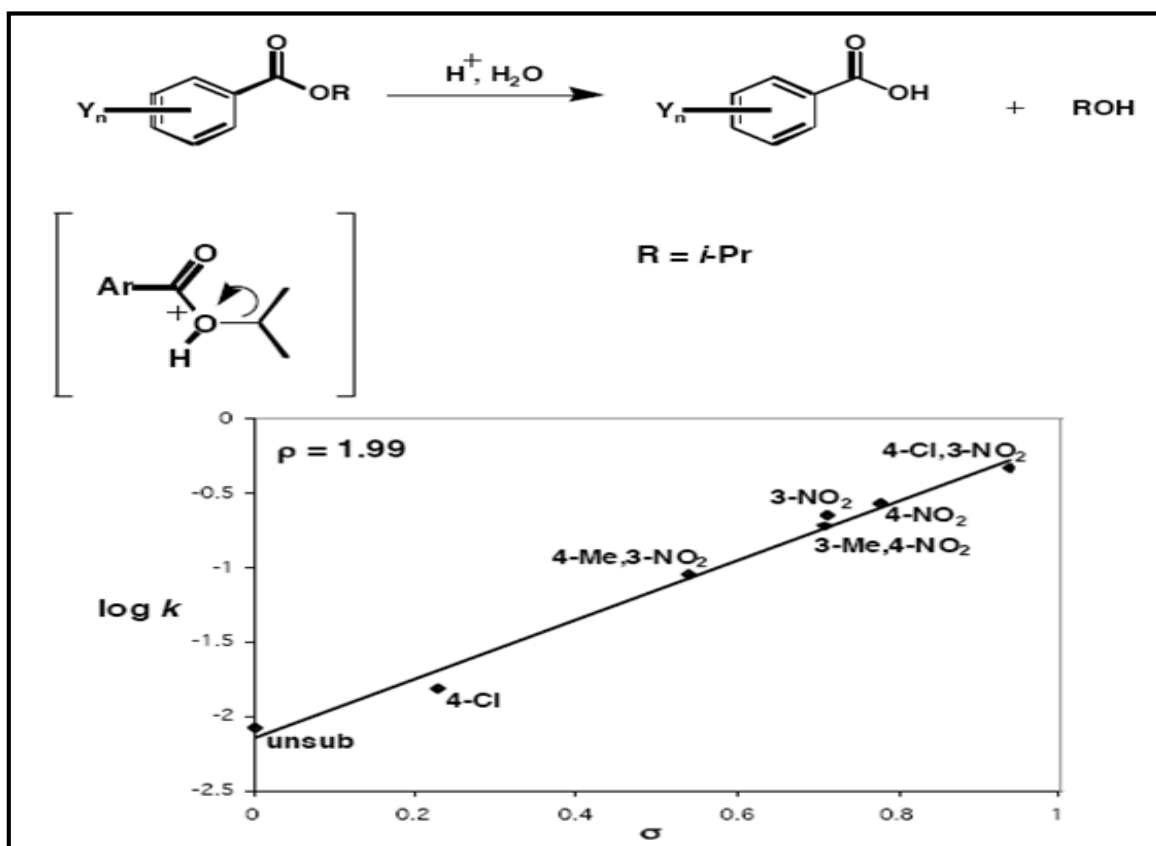


Figure I.5 : Application de l'équation de Hammett pour un substituant électro attracteur [49].

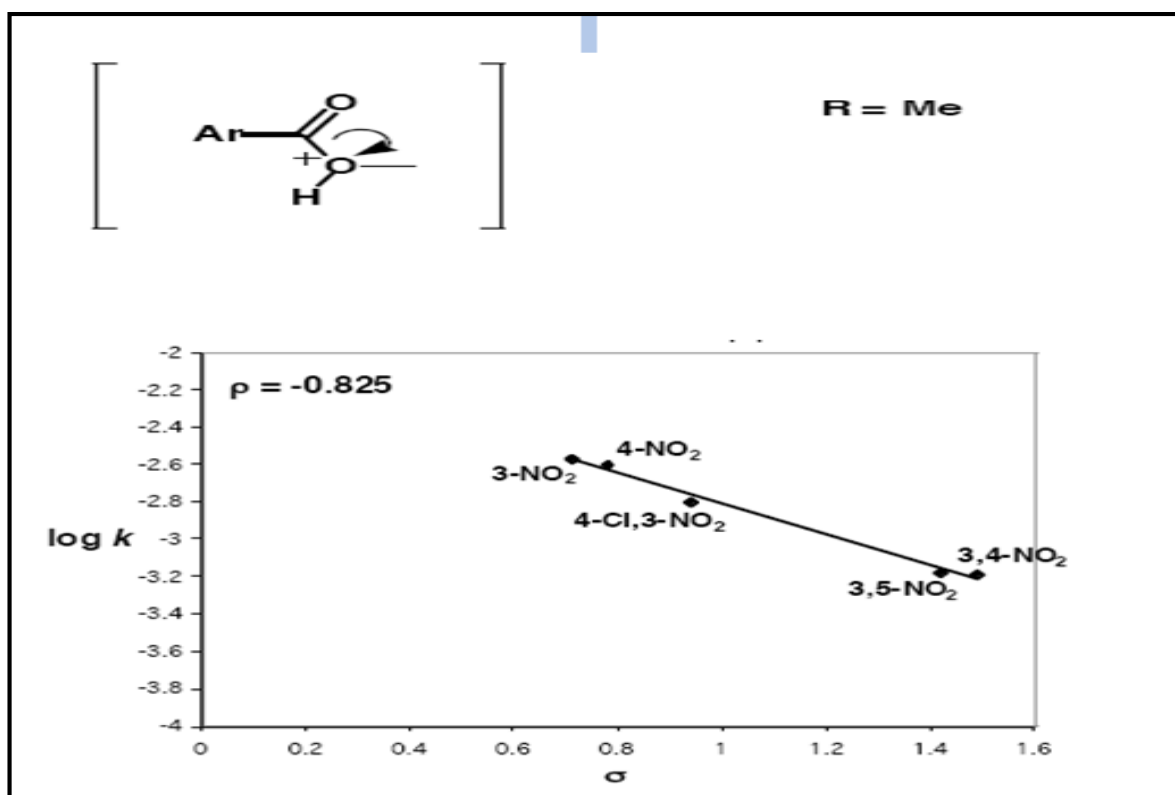


Figure I.6 : Application de l'équation de Hammett pour un substituant électro donneur [49].

• **Quelques valeurs de la constante de réaction :**

Les valeurs de ρ sont connues pour environ de 371 réactions. On propose quelques exemples parmi eux.

Tableau I.5 : Quelques valeurs de la constante de réaction ρ de Hammett [50].

Equilibre	ρ
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH} \rightleftharpoons \text{XC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}^+$ (H ₂ O, 25°C)	1,00
(50% aq, C ₂ H ₅ OH, 25°C)	1,60
(C ₂ H ₅ OH, 25°C)	1,96
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$ (H ₂ O, 25°C)	0,49
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$ (H ₂ O, 25°C)	0,21
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH} \rightleftharpoons \text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOO}^- + \text{H}^+$ (H ₂ O, 25°C)	0,47
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^- + \text{H}^+$ (H ₂ O, 25°C)	2,11
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{H}^+$ (H ₂ O, 25°C)	2,77
(30% aq, C ₂ H ₅ OH, 25°C)	3,44
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{XC}_6\text{H}_4\text{PO} \cdot \text{OH} \cdot \text{O}^-$ (H ₂ O, 25°C)	0,76
(50% aq, C ₂ H ₅ OH, 25°C)	0,99
Réaction	
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{COO} \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{XC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (85% aq, C ₂ H ₅ OH, 25°C)	2,54
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCOCH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ (60% aq, (CH ₃) ₂ CO, 25°C)	0,47
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{I}^-$ (90% aq, (CH ₃) ₂ CO, 35°C)	-3,30
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \text{XC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$ (C ₆ H ₆ , 26°C)	-2,78

Les effets des solvants sur les valeurs ρ ont été examinés par Wynne-Jones [51], qui a suggéré la proportionnalité inverse de la valeur de ρ et la constante diélectrique du solvant utilisé. En outre, Kilpatrick et coll. [52] ont confirmé les résultats de Wynne-Jones.

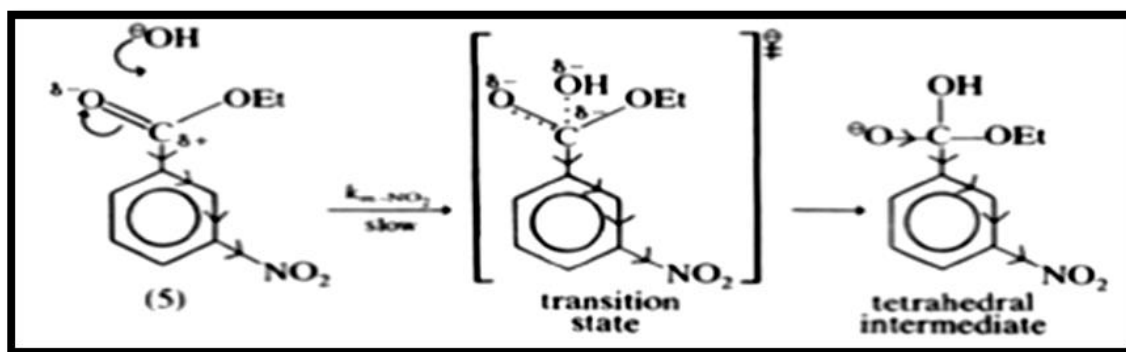
I.3.5. La constante de substituant sigma(σ)

Le constant sigma de Hammett est une évaluation du caractère électroattracteur ou électrodonneur d'un substituant. On a déterminé la valeur de cette constante en comparant le degré d'ionisation d'une série d'acides benzoïques substitués à celui de l'acide benzoïque non substitué [38]. σ est directement lié à la nature du substituant et caractérise son influence (inductif ou mésomère) sur la constante d'acidité ou la constante de vitesse de la réaction.

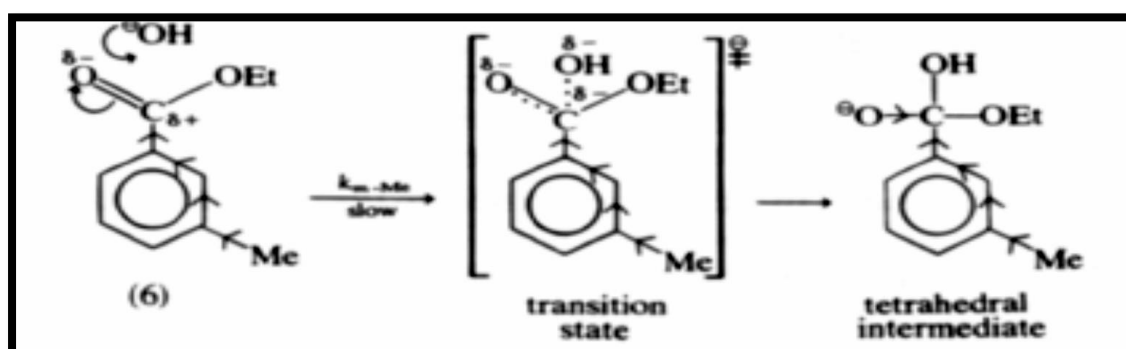
Lorsque l'équation de Hammett est appliquée, deux séries de valeurs sont expérimentalement définies σ_m et σ_p selon la position de substituant sur le cycle (en méta ou para). Comme nous avons vu précédemment l'équation de Hammett n'est pas utilisable pour les composés substitués en position ortho. Si la valeur de σ est positive ($K > K_0$), le substituant est un groupement électroattracteur, s'elle est négative ($K < K_0$), le substituant est un groupement électrodonneur [53]. Le tableau I.6 et la figure I.7 donnent quelques exemples de l'effet du substituant sur le signe et la valeur de la constante σ de Hammett.

Tableau I.6 : L'effet de substituant sur le signe de la constante σ [25].

Substituant	Le type d'effet	Signe de σ
$-O^-$	Donneur d'électrons	-(grand)
$-NR_2, -OR, -SR$	Donneur d'électrons	-(grand)
$-R$	Donneur d'électrons	-(petit)
$-Hal$	Attracteur d'électrons	+ (petit)
$-C=O, -SO_2, -CN, -NO_2$	Attracteur d'électrons	+ (grand)
$-N^+ R_3$	Attracteur d'électrons	+ (grand)



Electroattracteur m-NO₂ ($\sigma = +0,71$)



Electrodonneur m-CH₃ ($\sigma = -0,07$)

Figure I.7: Comparaison entre la valeur de la constante de Hammett pour deux différents types de substituant [25].

• **Quelques valeurs de la constante de substituant :**

Les valeurs numériques des termes σ et ρ sont définies par le choix de la réaction de référence est l'ionisation des acides benzoïques, ρ est égale à 1 alors que la constante du substituant σ est déterminée pour une série de groupes substituants (voir tableau I.7), en mesurant la constante de dissociation des acides benzoïques substitués. Les valeurs de σ ainsi définies, ne dépendent que de la nature de substituant, et on peut les utiliser pour obtenir des corrélations avec d'autres séries de réactions.

Tableau I.7 : Constante de substitution σ de Hammett pour quelques exemples de substituants.

Groupe substituant		σ_m	σ_p	référence
Acétamido	CH ₃ CONH	0,14	0,0	[54]
Acétoxy	CH ₃ CO ₂	0,39	0,31	[54]
Acétal	CH ₃ CO	0,36	0,47	[54]
Amino	NH ₂	-0,15	-0,66	[54]
Bromo	Br	0,39	0,23	[54]
t-Butyl	(CH ₃) ₃ C	-0,09	-0,15	[54]
Carbométhoxy	CH ₃ OOC	0,35	0,44	[54]
Carboxy	HOOC	0,35	0,44	[54]
Chloro	Cl	0,37	0,23	[55]
Cyano	CN	0,62	0,68	[55]
Ethoxy	C ₂ H ₅ O	0,1	-0,14	[54]
Ethyl	C ₂ H ₅	-0,08	-0,13	[54]
Fluoro	F	0,35	0,08	[55]
Iodo	I	0,35	0,28	[55]
Hydrogène	H	0	0	[54]
Hydroxy	OH	0,08	-0,35	[55]
Méthanesulfonyl	CH ₃ SO ₂	0,65	0,71	[55]
Méthoxy	CH ₃ O	0,08	-0,26	[55]
Méthyl	CH ₃	-0,07	-0,16	[55]
Nitro	NO ₂	0,71	0,79	[55]
Phényl	C ₆ H ₅	-0,01	0,06	[55]
Trifluorométhyl	CF ₃	0,46	0,53	[54]
Triméthylammonio	(CH ₃) ₃ N ⁺	0,99	0,96	[54]
Triméthylsilyl	(CH ₃) ₃ Si	-0,04	-0,07	[54]

I.4. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION DES METAUX ET LA DISTRIBUTION DES BASES DE SCHIFF

L'extraction liquide-liquide consiste une méthode de choix pour la séparation et la concentration des métaux à partir des solutions diluées. Fortement développée depuis les années 40, afin de subvenir aux besoins de l'industrie ; cette technique est aujourd'hui largement utilisée aussi bien dans les laboratoires de chimie analytique.

Tout au long du développement de cette méthode, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement des composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-vis des ions métalliques. La littérature, particulièrement prolixe dans ce domaine, comporte un nombre important de publications, de mises au point et d'ouvrages.

Nous proposons ici brièvement une revue bibliographique des travaux publiés à ce jour, centrée sur l'extraction des cations métalliques par les bases de Schiff.

C.R.Panda et coll. [56] ont étudié l'extraction liquide-liquide du thorium (IV) avec deux bases de Schiff bidentées la N-salicylidène-p-toluidine et la N-salicylidène-p-phénétidine, le calcul des constantes d'équilibre d'extraction des deux extractants a démontré une bonne extraction vis-à-vis de ce métal.

S.Kedy et coll.[57] ont procédé à l'extraction liquide-liquide des ions métalliques comme Ag(II), Cu(II) et Ni(II) par la base de Schiff dérivées du 1,7-bis(6-Méthoxy-2-Formylphenyl)-1 et 7-Dioxaheptane dans deux diluants le chloroforme et dicghlorométhane.

D.Barkat et coll. [58,59] sont intéressés à l'extraction des métaux tels que le zinc(II), le cadmium(II) et le cuivre(II) en milieu sulfate par laa 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one en fonction de la concentration de l'extractant, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse.

Les valeurs des constantes d'extraction de ces métaux sont résumées dans le tableau I.8.

Tableau I.8 : Valeurs de $\log K_{ex}$ du zinc(II), le cadmium(II) et le cuivre(II) dans différents diluants.

Diluant	Toluène	Chloroforme	MIBK
Zinc	-6.16	-6.17	-3.76
Cadmium	-9.01	-9.06	-6.11
Cuivre	-0.12	-0.55	0.84

Pour chaque métal, la meilleure extraction suit l'ordre suivant :

MIBK > toluène ~ chloroforme.

Abe et coll. [60] sont intéressés à l'extraction des ions métalliques bivalents tels que le cuivre(II), manganèse (II), cobalt (II) et nickel (II) par deux types de bases de Schiff contenant des groupements thiophène ou phénol dans le nitrobenzène comme diluant. Le cuivre (II) a été extrait sélectivement à partir des milieux faiblement acides, permettant ainsi sa séparation du manganèse (II), cobalt (II), nickel (II) et zinc(II).

W.Al Zoubi et coll. [61] sont intéressés à l'extraction du chrome(II) et du cuivre(II) par la (N, N-p-phenylene bis (5-amino-2-methoxy-phenol)) ;cette base de Schiff a été caractérisée par différentes méthodes spectrales, tels que la spectroscopie de masse et la spectroscopie infrarouge, l'extraction a été étudiée en fonction des paramètres tels que la force ionique et la nature du diluant dans une échelle du pH comprise entre 5.5 et 8 pour le cuivre (II) et 6 à 8.2 pour le chrome(II). ils ont constaté que malgré le changement du diluant aucun effet sur l'extraction du cuivre(II) et du chrome(II).

G.M. Ritcey [62], était le premier a étudié l'effet du diluant sur l'extraction des métaux. Il a constaté qu'une augmentation de la polarité ou de la constante diélectrique du diluant a causé une réduction de l'efficacité de l'extraction.

Une série des bases de Schiff du type anilinesalicylidène différemment substituée ont été utilisé comme des nouvelles molécules extractantes vis-à-vis de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate dans le chloroforme, les constantes d'extraction dépend de la position du substituant sur la partie aniline [63].

M.Hadj Youcef et coll. [64] ont étudiée les effets structuraux des o-hydroxy bases de Schiff ; la N-salicylidèneaniline (SA), la N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)aniline (HNA), la N-salicylidène-1-naphtylamine(SN), et la N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)-1-naphtylamine(HNN), dans l'extraction liquide-liquide du cuivre(II). La stœchiométrie de l'espèce organométallique extraite a été déterminée. Le tableau I.8 présente logarithme des constantes d'équilibre $\log K_{ex}$ des réactions d'extraction du cuivre (II) en fonction du type de diluant.

Tableau I.9 : Les valeurs de $\log K_{ex}$ du cuivre(II) dans différents diluants.

Diluant	Log K_{ex}			
	SA	HNA	SN	HNN
Cyclohexane	-4.11	-3.24	-6.79	/
Toluène	-4.64	-3.9	-7.45	-4.38
Chloroforme	-4.35	-5.28	-7.7	-8.05

Les valeurs des constantes d'extraction pour les quatre différents extractants utilisés ont été calculées dans les diluants tels que ; chloroforme, toluène et cyclohexane, ce qui a permis d'établir l'ordre d'extraction suivant :

- Dans le chloroforme : SA > HNA > SA > HNN.
- Dans le toluène : HNA > HNN > SA > SN.
- Dans le cyclohexane : HNA > SA > SN.

Avant de citer quelques exemples de références sur la distribution des bases de Schiff qu'ils sont rares, on veut présente ce travail concernant l'étude du comportement acido-basique dans un système à deux phases ; F.Ghebghoub et D.Barkat[65] ont été étudié l'effet du diluant sur le comportement acido-basique de l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dans un système à deux phases par la méthode pH-métrique. Les valeurs des pK_a ont été calculées et suivent l'ordre croissant suivant : 1-octanol < méthylisobutylcétone < cyclohexane < toluène < dichlorométhane ~ chloroforme. La variation de la nature du diluant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique a permis d'établir l'ordre d'extraction suivant : 1-octanol > cyclohexane > méthylisobuthylcétone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

En 1966, R.W.Green et E.L. Le Mesurier [66] ont étudié l'équilibre des bases de Schiff de type N-methylsalicylideneimine ; cette étude consiste à la détermination des constantes d'acidité et de distribution de ce composé dans deux différents systèmes tels que le toluène et le cyclohexane, d'après les résultats obtenus on a remarqué que le coefficient de distribution du composé non substitué est plus grand que celui substitué par le groupement méthyl.

Bankovskii et coll. [67] ont trouvé que le rapport de distribution de la 8-mercaptoquinoline entre l'isooctane et l'eau ($\text{pH}_{1/2} = 5.2$) augmente avec l'augmentation de la température.

Nous évoquons enfin comme dernière référence l'étude réalisée par D. Barkat ; qui concerne l'extraction du cuivre(II) par l'anilinesalicylidène différemment substitué en milieu sulfate. Après l'étude de l'influence du pH et la concentration de ces composés sur l'extraction du cuivre(II), les constantes d'extraction et de distribution ont été déterminées. Les résultats obtenus ont montré une meilleure extraction lors de l'utilisation de l'anilinesalicylidène non substitué comparé aux autres substitués par les groupements méthyl et méthoxy [68].

Enfin de cette brève étude bibliographique, permet en outre à la littérature de situer le sujet traité dans ce travail et de mettre en exergue à la fois son importance ainsi que les originalités que nous avons apportées.

CHAPITRE II

***SYNTHESE ET CARACTERISATION DES HYDROXYBASES DE
SCHIFF***

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de la synthèse et de la caractérisation d'une série des hydroxybases de Schiff de type anilinesalicylidènes différemment substituées. Les substituants utilisés dans ce travail sont : le groupement méthyl, le groupement nitro et le groupement chloro, en position, ortho, méta et para de la partie aniline.

II.1. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.1. Techniques et appareillages utilisés

- Température de fusion : Les températures de fusion ont été mesurées sur un BUCHI MELTING POINT B-540.

- Spectroscopie infrarouge : Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU à transformateur de fourrier FTIR 8400-S, en utilisant des pastilles de KBr.

- Spectroscopie ultra-violet : les spectres UV de nos composés ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV mini 1240 dans des différents solvants, en utilisant des cuves de quartz de 1 cm d'épaisseur entre 200 et 500 nm avec une concentration de $2 \cdot 10^{-4}$ M.

II.1.2. Mode opératoire

II.1.2.1. Synthèse des hydroxybases de Schiff

La synthèse des bases de Schiff s'effectue généralement par condensation d'un dérivé d'aldéhyde salicylique avec un dérivé de l'aniline en solution alcoolique. Les dérivés de l'anilinesalicylidène obtenus sont peu solubles et précipitent sous formes des cristaux de couleurs allant du jaune pâle à l'orange [69].

Comme précisé précédemment, nous avons décidé de synthétiser différents dérivés du N- anilinesalicylidène, à partir de la condensation équimolaire de l'aldéhyde salicylique avec l'aniline et d'aniline substitué en ortho, méta et para par un groupement méthyl, nitro et chloro.

Dans un ballon à tricolles de 100 ml on dissout les deux réactifs avec un minimum d'éthanol, l'ensemble est maintenu au reflux et sous agitation pendant environ deux heures, les bases de Schiff ont été purifiées par recristallisation dans l'éthanol [70]. La figure II.1 montre les différents composés synthétisés utilisés dans ce travail.

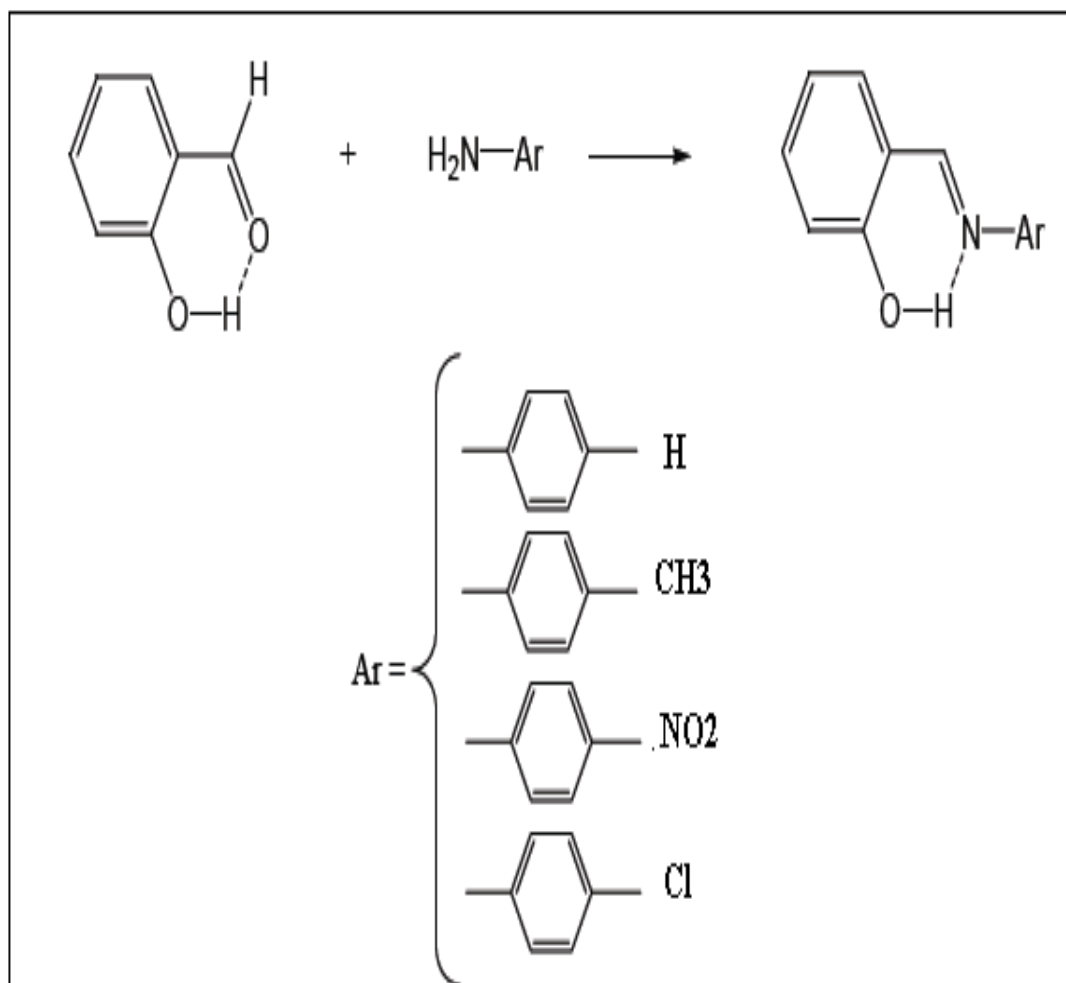


Figure II.1 : Schéma de synthèse des hydroxybases de Schiff étudiées.

II.2. RESULTATS ET DISCUSSION

II.2.1. Synthèse et caractérisation des hydroxybases de Schiff substituées

Les caractéristiques des hydroxybases de Schiff synthétisées sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractérisation des hydroxybases de Schiff synthétisées.

Les bases de Schiff	Rendement(%)	Aspect et couleur	Température de fusion (C°)
HSA	80	Cristaux jaunes	60
2-CH ₃ SA	66	Cristaux jaunes	51
3-CH ₃ SA	69	Cristaux jaunes	41
4-CH ₃ SA	70	Cristaux jaunes	93
2-CISA	78	Paillettes jaunes	77
3-CISA	88	Paillettes jaunes	93
4-CISA	90	Paillettes jaunes	96
2-NO ₂ SA	60	Poudre orange	65
3-NO ₂ SA	65	Paillettes jaunâtres	119
4-NO ₂ SA	70	Paillettes jaune-orange	146

D'après les valeurs obtenues, on peut dire que la synthèse des produits étudiés est d'assez bons rendements variant entre 60% et 90%.

Les valeurs des températures de fusions obtenues pour certaines bases de Schiff synthétisées, sont généralement en accord avec ceux publiés dans les littératures [69,71].

II.2.2.Spectroscopie infrarouge

L'identification structurale de nos composés a fait appel aux méthodes d'analyse classiques telle la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie ultra-violette. Les études infrarouges des hydroxybases de Schiff ont été étudiés par P.Teyssie et J.Charette, qui ont constaté que la force de la liaison intramoléculaire d'hydrogène dépend de la nature et de la position du substituant [72].

Les spectres IR de quelques hydroxybases de Schiff synthétisées, sont représentés sur les figures II.2-II.5 et le reste des spectres pour les autres composés est présenté dans l'annexe A.

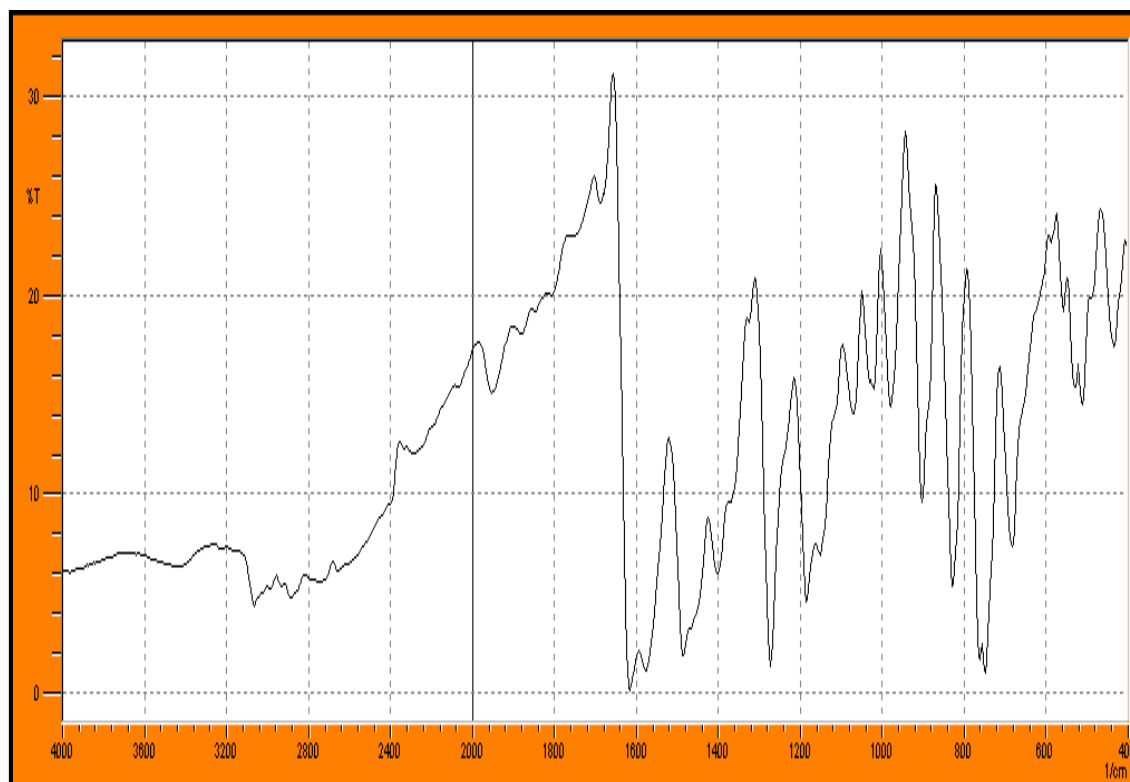


Figure II.2: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène non substitué (HSA).

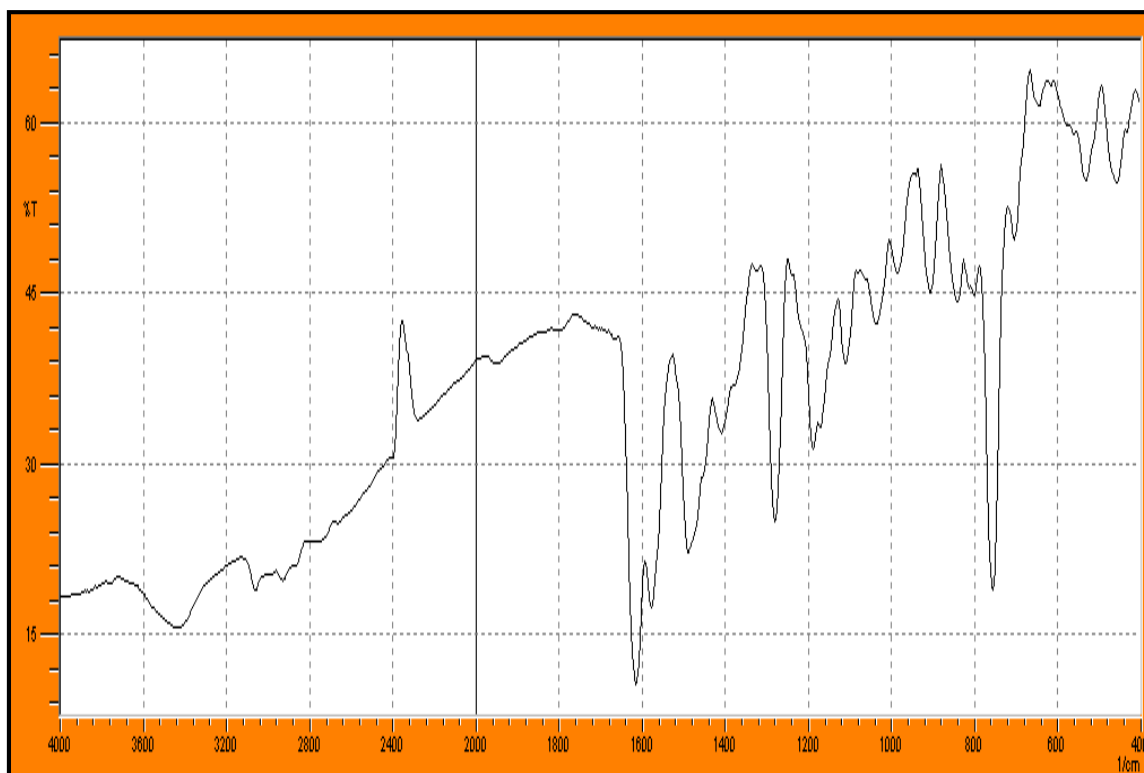


Figure II.3: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl en position ortho.

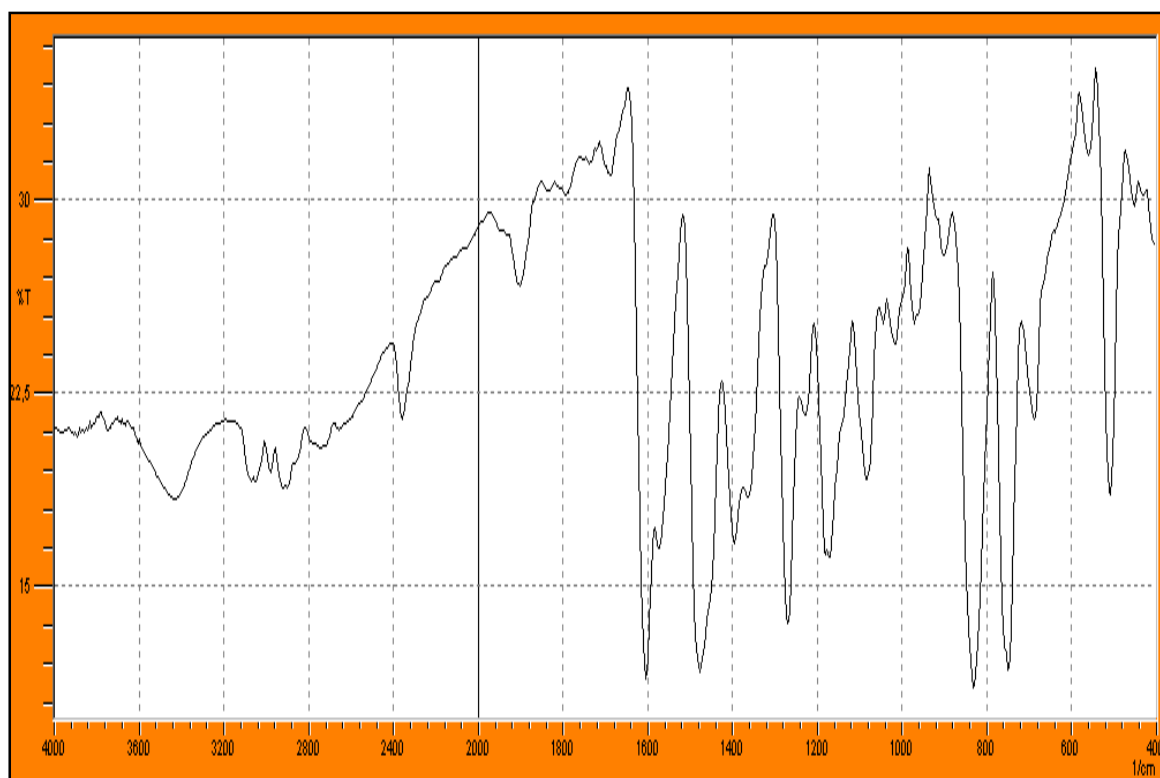


Figure II.4: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement chloro en position ortho.

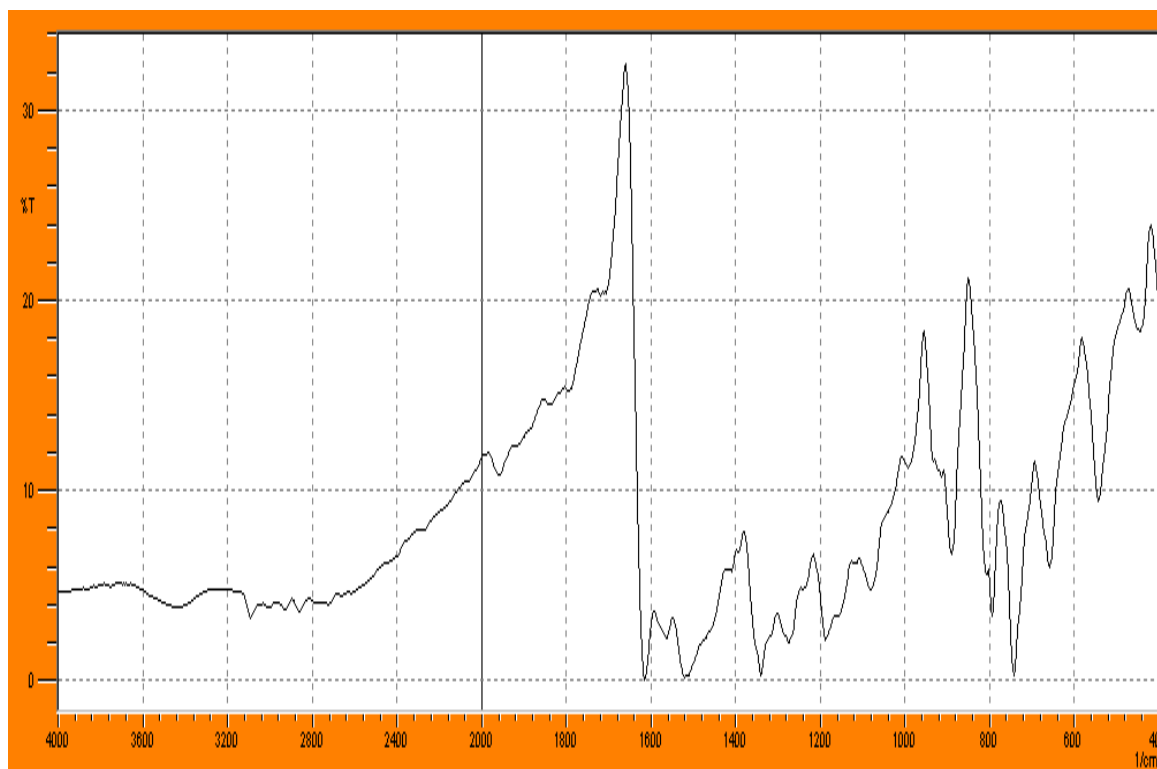


Figure II.5: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement nitro en position méta.

Parmi les bandes les plus importantes caractérisant nos composés, les plus dignes d'être relevées sont celles correspondant aux groupements hydroxyl phénolique et azote azométhine ($C=N$). En effet, l'ensemble des bases de Schiff présentent une bande au voisinage de 3434 cm^{-1} est correspondant au OH phénolique.

La vibration de valence de la double liaison $>C=N$ est caractérisée dans les composés synthétisés par une bande qui variait entre 1610 et 1638 cm^{-1} .

Outre ces deux fonctions principales, les bandes de faibles intensités observées dans la région $1560 - 1600\text{ cm}^{-1}$ sont causées par les vibrations d'élongation $C=C$ du cycle aromatique dans le plan. Les vibrations des liaisons $C-H$ dans ces mêmes structures aromatiques sont caractérisées par des bandes relativement intenses au voisinage de 750 cm^{-1} .

On rassemble dans le tableau II.2 les principales vibrations des différents composés étudiés dans cette étude.

Tableau II.2 : Les principales vibrations de l'anilinesalicylidène non substitué et des anilinesalicylidènes différemment substitués.

Les composés	Spectroscopie IR ν (cm ⁻¹)			
	C = N	OH	C=C	C-H
HSA	1610	3434	1577	750
2-CH ₃ SA	1613	3434	1577	756
3- CH ₃ SA	1610	3445	1577	750
4- CH ₃ SA	1610	3434	1577	750
2-NO ₂ SA	1630	3430	1542	730
3-NO ₂ SA	1630	3440	1561	739
4-NO ₂ SA	1638	3430	1567	763
2-CISA	1613	3439	1575	745
3-CISA	1613	3434	1564	753
4-CISA	1607	3434	1572	750

Les résultats obtenus dans ce tableau sont en accord avec ceux indiqués dans les littératures correspondants aux composés analogues ou autres [73-75].

II.2.3. Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique

Les hydroxybases de Schiff, de par leurs groupement hydroxyl sont capables dans certaines conditions d'établir un équilibre entre deux formes tautomères, une forme énolique et une forme cétonique (voir fig. II.6).

Seniar et coll. [76,77] observèrent la photocoloration réversible de l'anilinesalicylidène en faisant intervenir un transfert de proton intramoléculaire (voir fig. II.6).

Cinquante ans après la découverte de Seniar et coll., Cohen et coll. [78,79] ont fait une étude systématique des hydroxybases de Schiff. Deux types d'anilinesalicylidène existent : le premier est le plus souvent jaune à température ambiante et le deuxième orange rouge à température ambiante (changement de couleur réversible avec la température).

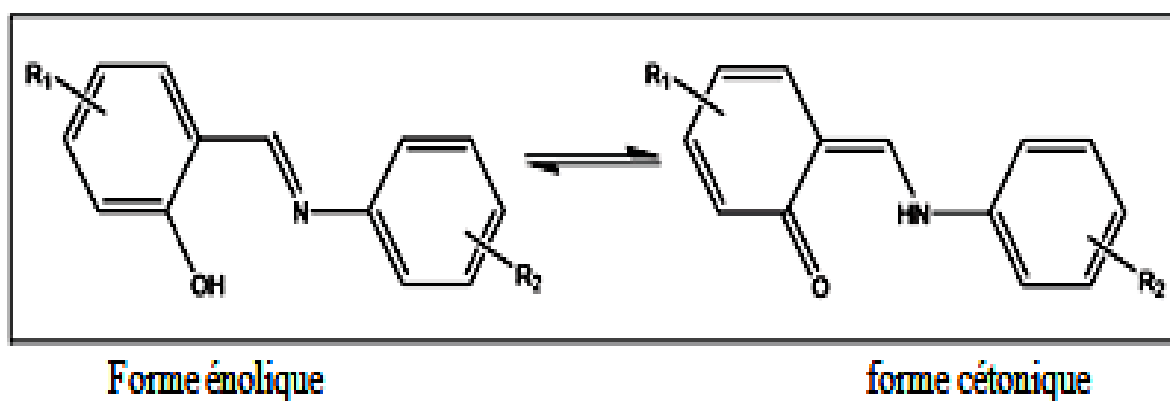


Figure II.6 : Equilibre céto – énolique dans l'anilinesalicylidène [69].

Ces dernières années, un certain nombre d'études ont été rapporté au sujet d'équilibre tautomère de N- aniline salicylidène [80-83].

Les études spectroscopiques en absorption UV-visible ont permis d'avancer une hypothèse sur la nature des espèces existées. Le transfert de proton intramoléculaire entre la forme énol stable jaune (forme OH) et la forme cétone orange-rouge (forme NH) est à l'origine de ces deux propriétés. La forme stable est l'énol, absorbant en dessous de 400 nm et la forme cétone métastable apparaît et est caractérisé par une bande d'absorption large centrée autour de 500 nm [84-88].

En solution organique, la présence de l'équilibre entre les deux formes structurales de l'hydroxybase de Schiff a été mise en évidence par R.S Selman, à travers l'absorption de certaines bases de Schiff dans le domaine UV-Visible entre 250 et 500 nm [73].

Il a été démontré empiriquement pour les bases de Schiff à structure purement énolique des bandes en deçà de 400nm, alors que celles adoptant la forme cétonique (en équilibre avec la structure énolique), absorbent en plus entre 450 et 500nm.

Les spectres électroniques de nos composés ont été réalisés entre 200 et 500 nm dans des solvants à polarités différentes, à savoir l'éthanol, le dioxane, le cyclohexane et le chloroforme. Nous avons reproduit dans les figures suivantes, les spectres d'absorption de l'anilinesalicylidène non substituée et les anilinesalicylidènes substituées en groupement méthyl, chloro et nitro.

La figure II.7 reflète pour l'anilinesalicylidène non substituée son mode d'absorption entre 200 et 500 nm dans des différents solvants.

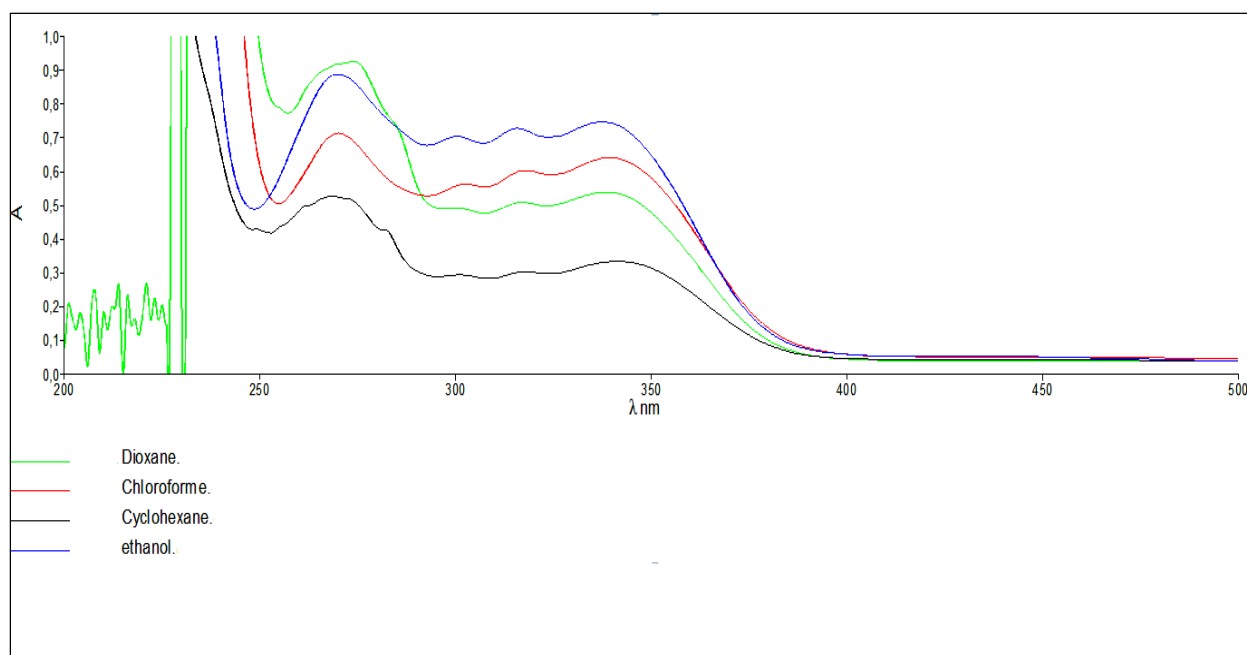


Figure II.7: Spectre électronique de l'anilinesalicylidène non substitué.

Les figures II.8 – II.18 représentent les spectres d'absorption des anilinesalicylidènes substituées par les groupements méthyl, chloro et nitro dans l'ensemble de solvants étudiés.

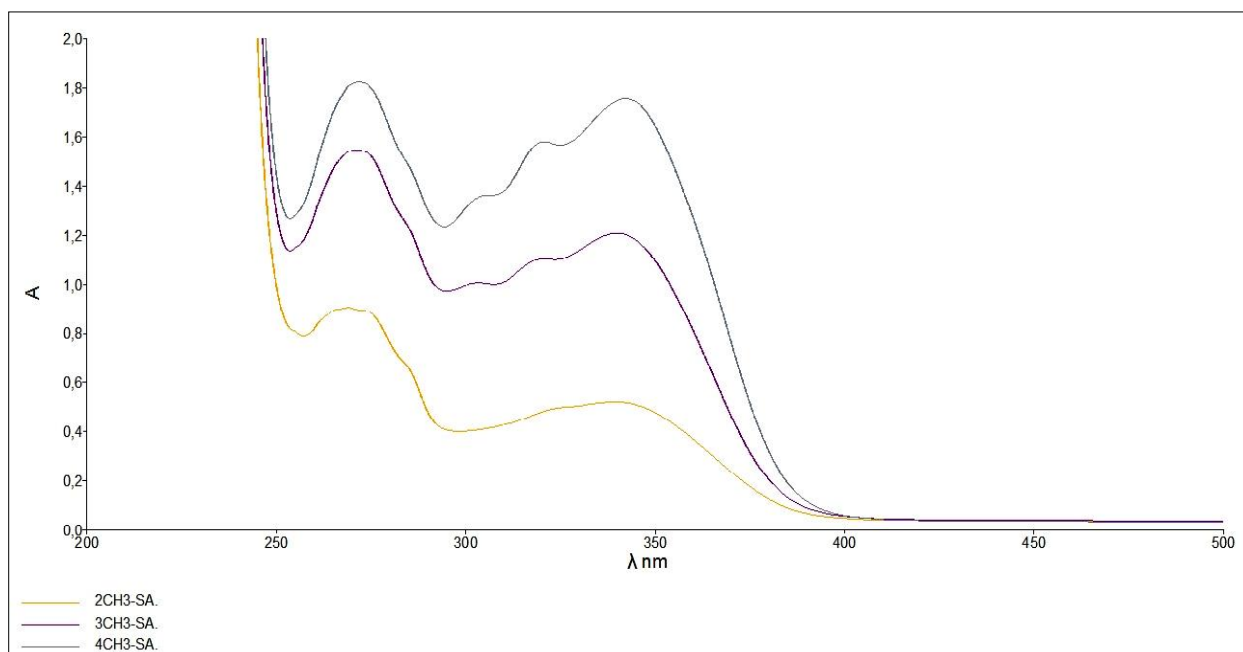


Figure II.8 : Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl dans le dioxane.

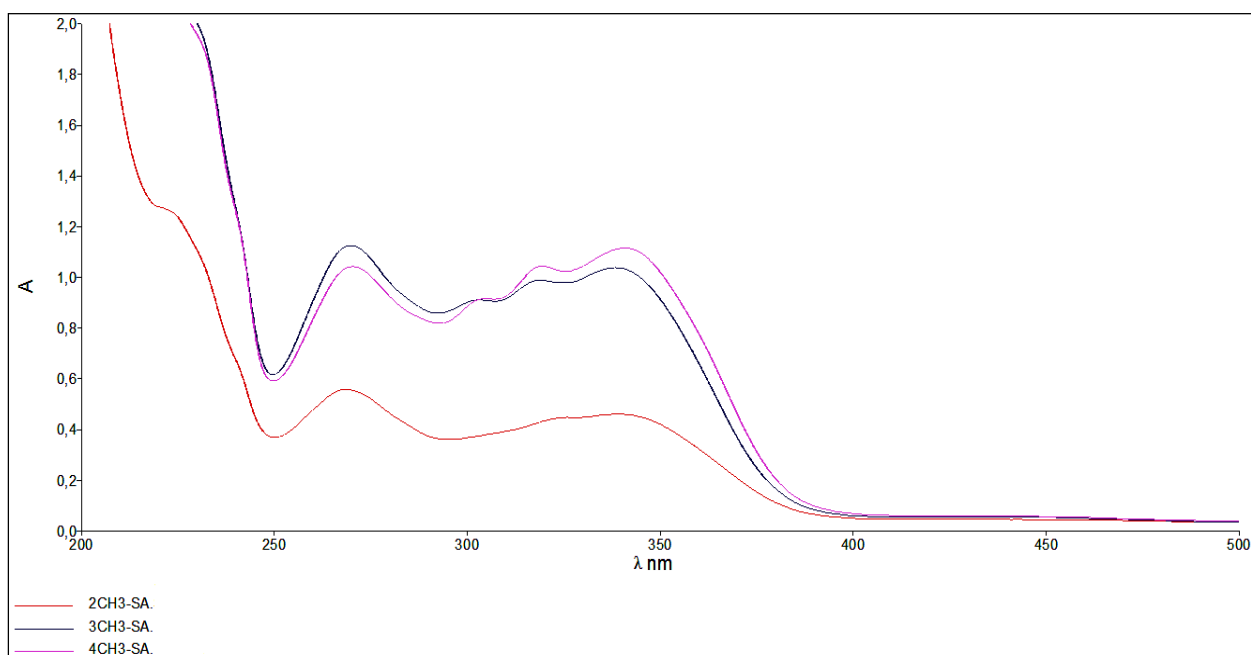


Figure II.9 : Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl dans l'éthanol.

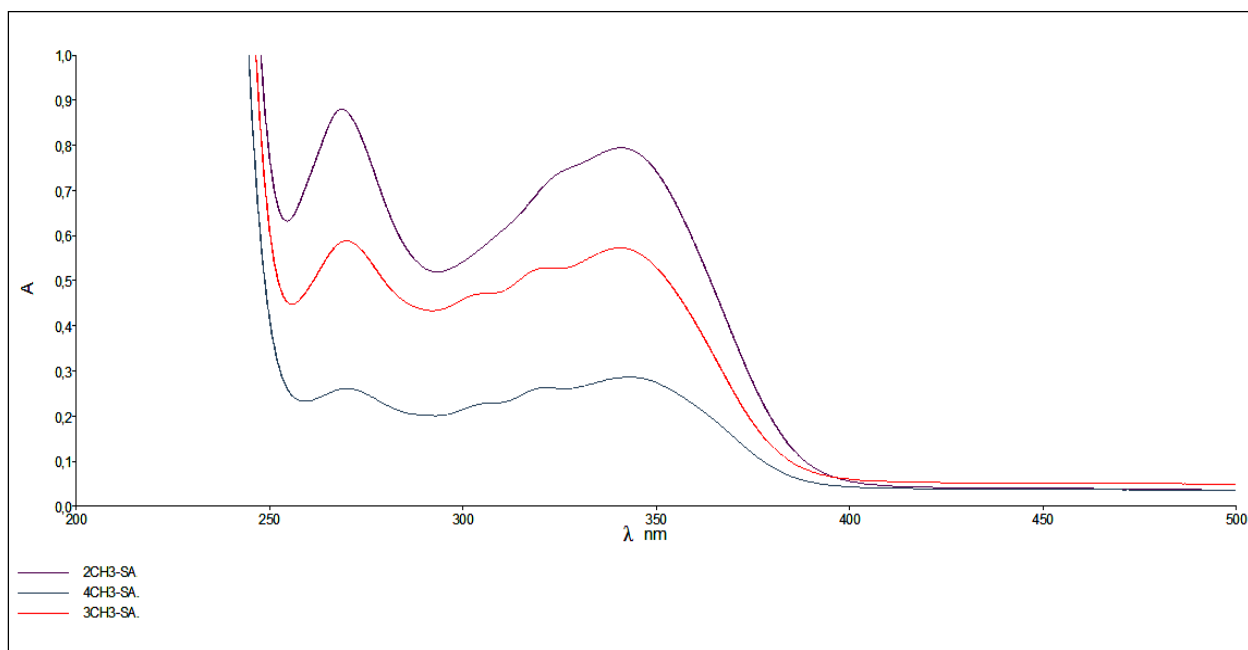


Figure II.10: Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl dans le chloroforme.

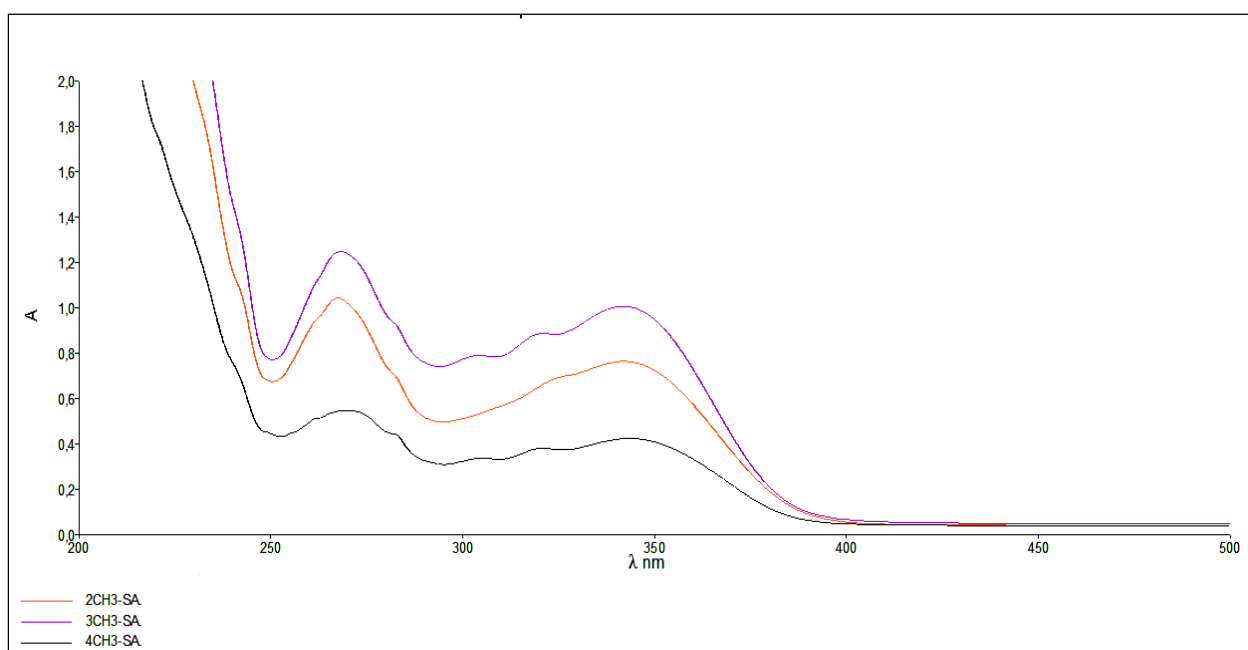


Figure II.11: Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl dans le cyclohexane.

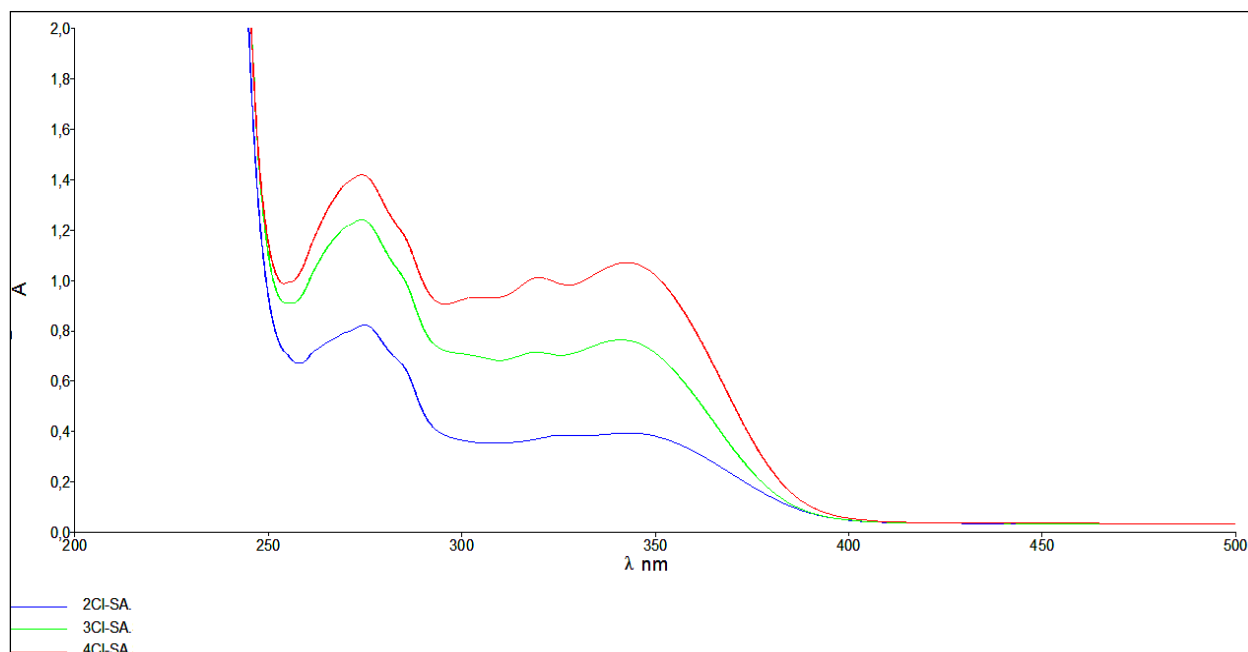


Figure II.12: Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement chloro dans le dioxane.

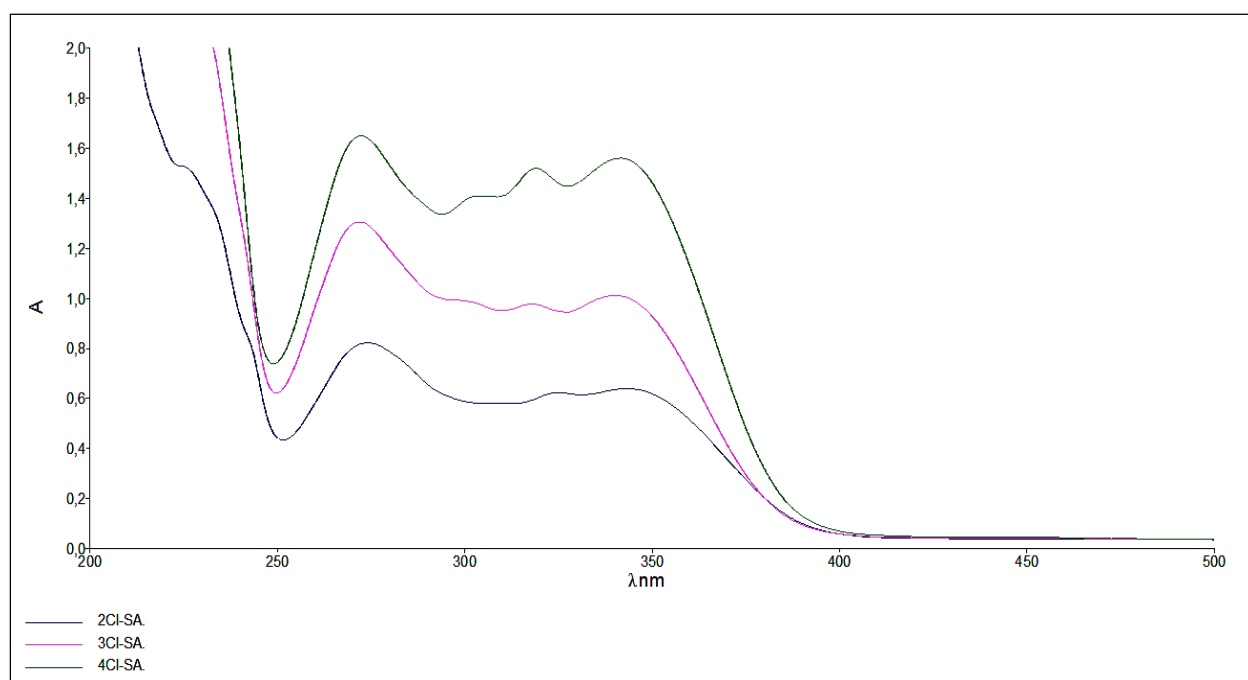


Figure II.13 : Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement chloro dans l'éthanol.

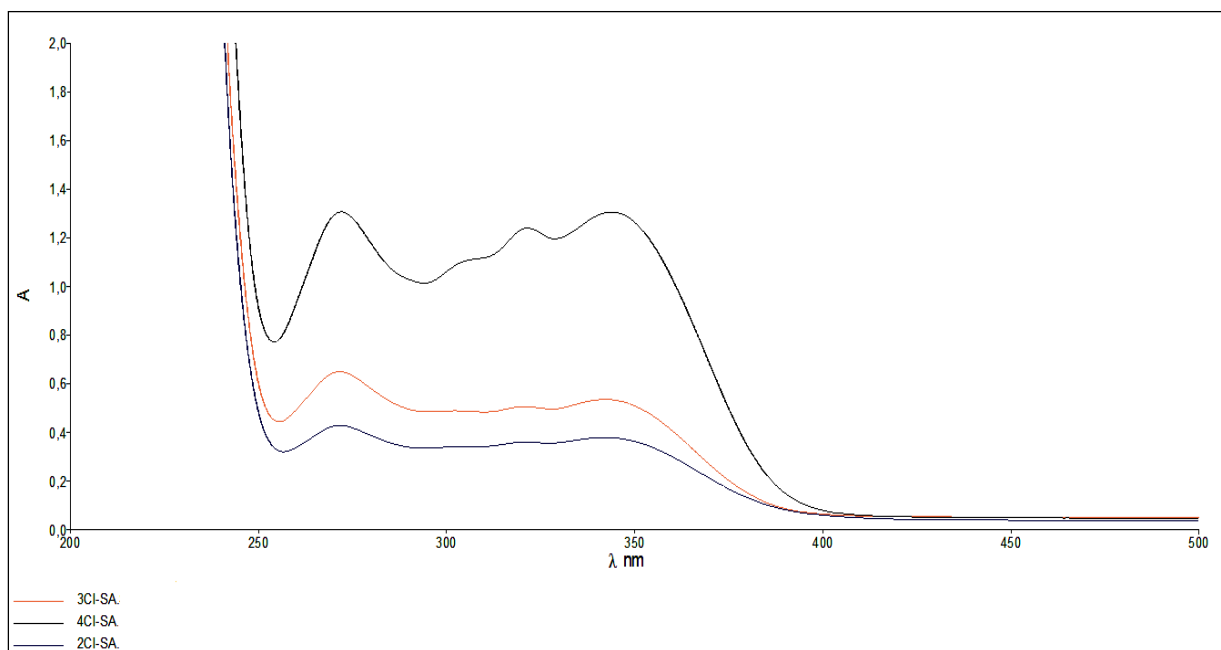


Figure II.14: Spectre électronique l'anilinesalicylidène substituée par le groupement chloro dans le chloroforme.

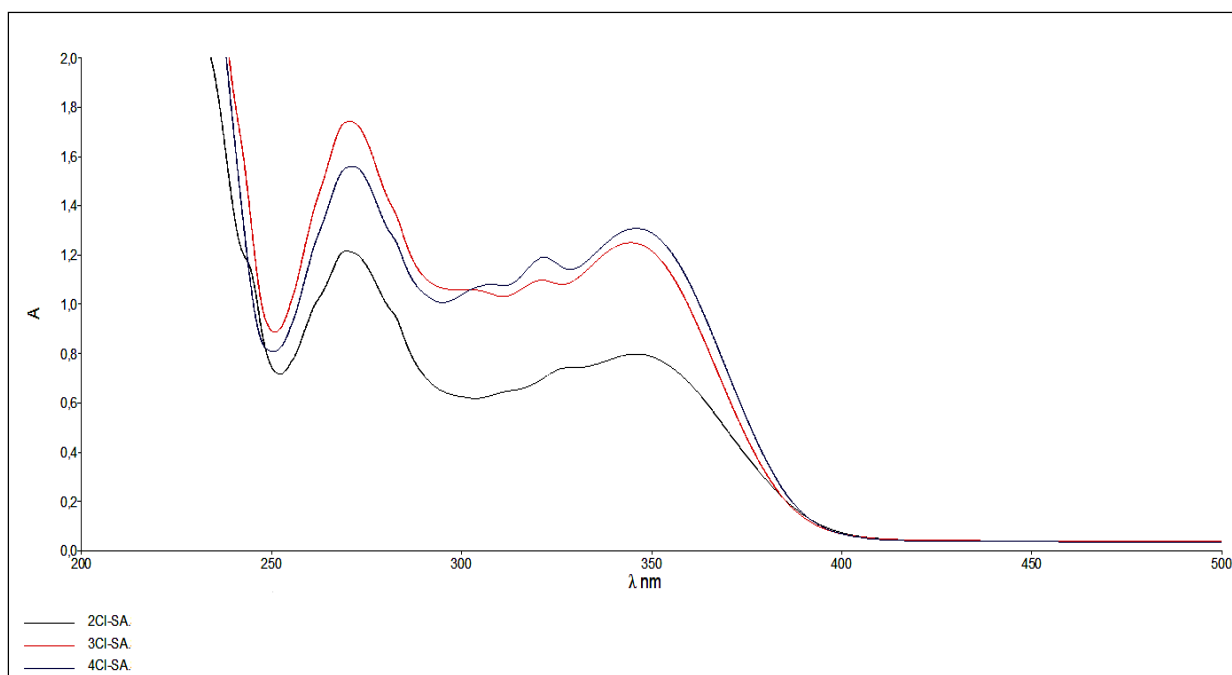


Figure II.15: Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement chloro dans le cyclohexane.

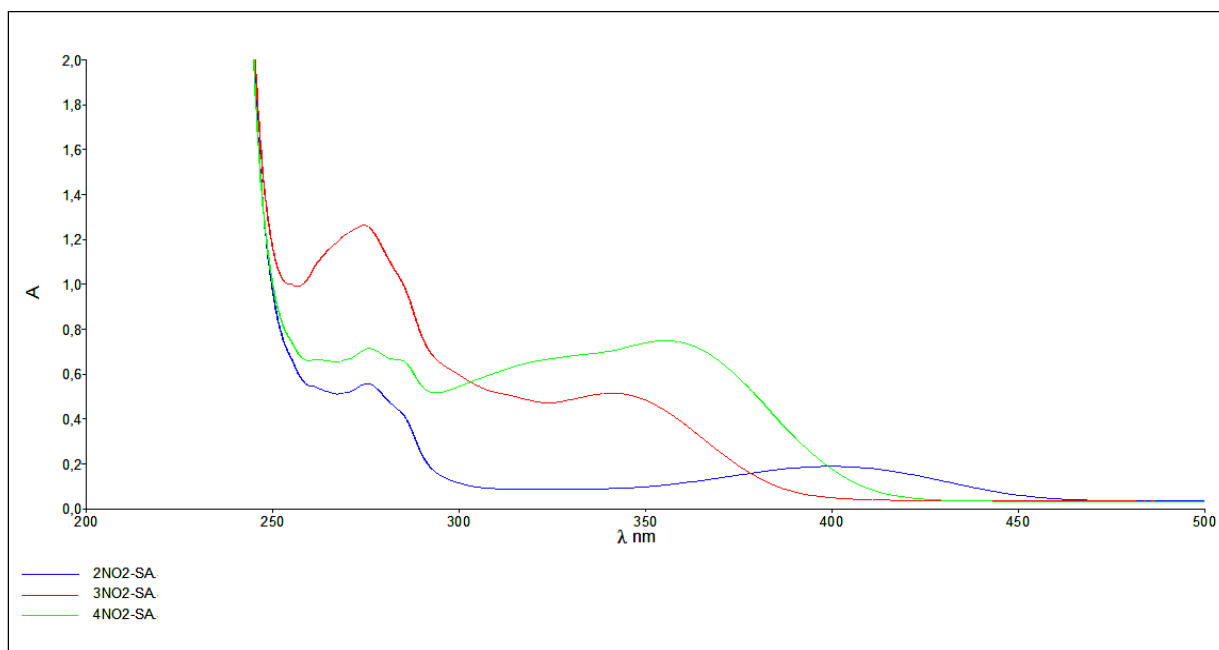


Figure II.16: Spectre électronique l'anilinesalicylidène substituée par le groupement nitro dans le dioxane.

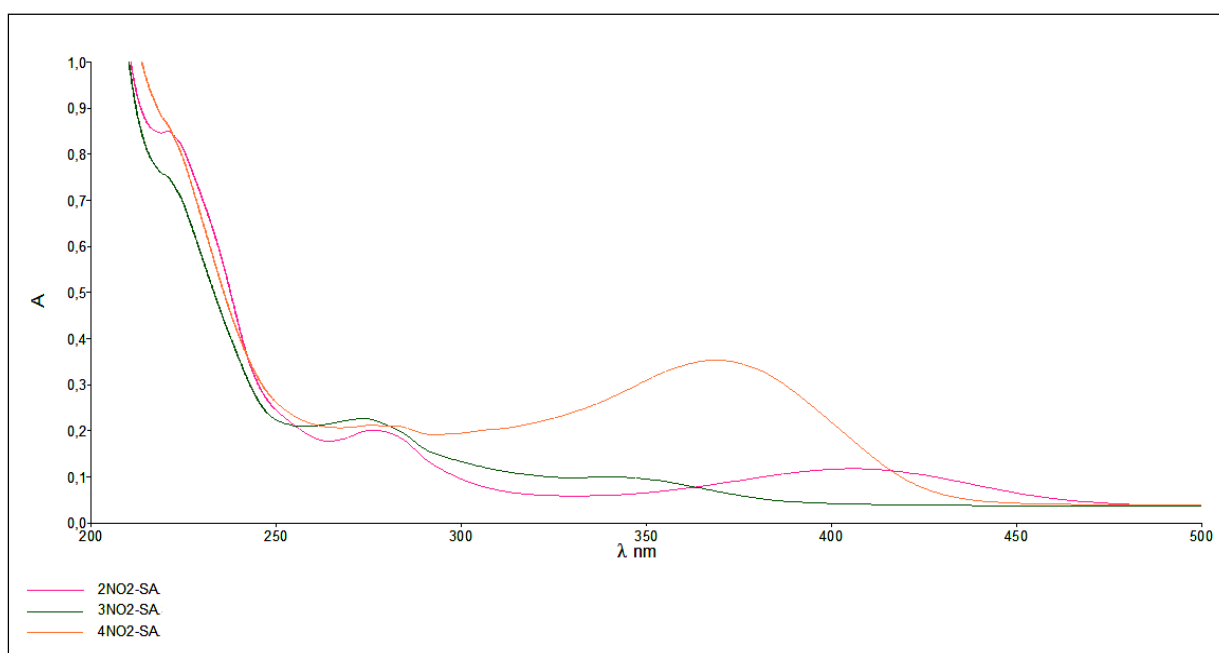


Figure II.17 : Spectre électronique l'anilinesalicylidène substituée par le groupement nitro dans l'éthanol.

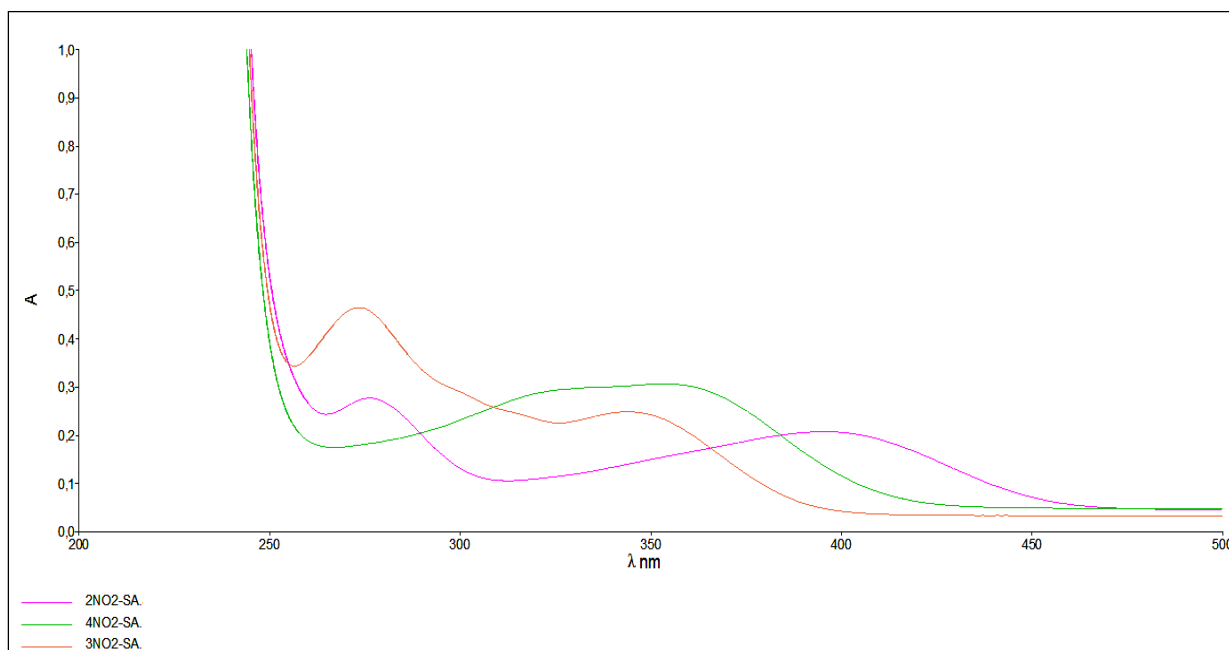


Figure II.18: Spectre électronique l'anilinesalicylidène substituée par le groupement nitro dans le chloroforme.

Les spectres de l'ensemble des composés étudiés présentent une absorption entre 200-400 nm dans les quatre différents solvants, sauf celles substitué en nitro, elles absorbent au delà de cette fréquence. Alors que les hydroxybases de Schiff substitué par le groupement nitro en position ortho et para adoptant la forme cétonique en équilibre avec la forme énolique.

Pour confirmé ou exclue cette forme on a réalisé nos différents spectres dans le cyclohexane comme un solvant de dilution. Ce dernier, de par son caractère non polaire et non protique, n'aura en principe aucune influence sur l'équilibre étudié, lequel équilibre sera régit par le seul effet des substituants présents sur nos substrats. Les résultats obtenus confirment cette structure pour la position ortho mais la position méta et para représentent une seul forme structurale, la forme énolique en l'occurrence (fig. II.19).

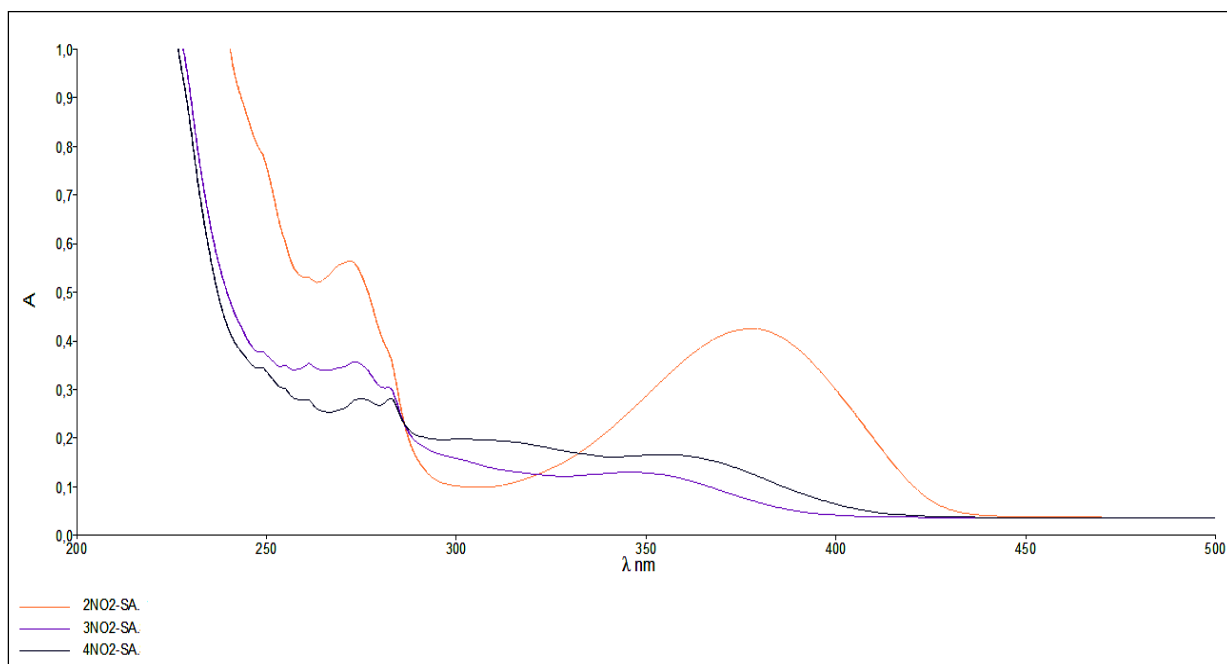


Figure II.19: Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement nitro dans le cyclohexane.

De même le changement de la nature du solvant de dilution se révèle sans influence sur le mode d'absorption de nos composés. Alors que les figures montrent que la polarité du solvant n'affecte pas de manière significative les spectres d'absorption des bases de Schiff.

Les spectres électroniques de chacun de nos substrats réalisés dans des solvants de polarités différentes reflètent le même mode d'absorption en deca de 400 nm pour les substituants méthyl et chloro, alors qu'une seule forme énolique est présentée quelque soit le solvant utilisé.

II.2.4. Spectroscopie électronique et étude structurale

L'étude de la structure des bases de Schiff est nécessaire pour mieux cerner la configuration de ces dernières lors de l'étude de leur mode de coordination.

La structure géométrique et le caractère des deux formes des anilinesalicylidènes semblent être étroitement liés. Dans les cristaux de la forme énolique, les molécules sont planes et cristallisent de manière compacte avec des interactions intermoléculaires. Dans le cas des cristaux de la forme cétonique, le noyau aromatique de l'aniline n'est pas dans le plan du reste de la molécule et un angle de torsion, appelé θ par la suite, d'environ 45° est observé entre les deux cycles (fig. II.21) [69].

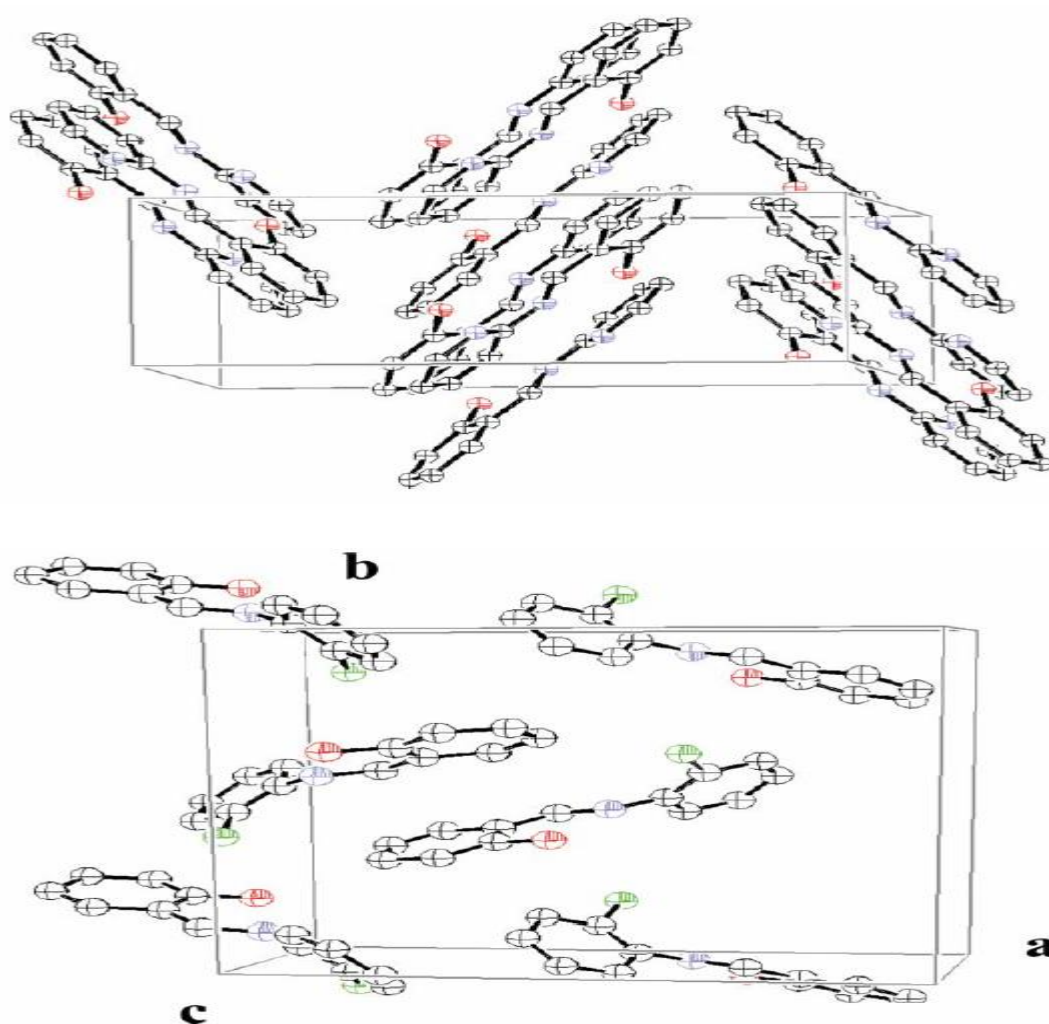


Figure II.20 : Exemple de forme énolique (structure compacte)
(N-salicylidène-2-aminopyridine) et de forme cétonique (structure ouverte)
(N-salicylidène-2-chloroaniline) [89].

La Figure II.21 montre deux structures cristallographiques illustratives de ce fait :

- Celle de la *N*-salicylidène-2-aminopyridine (forme énolique), plane en raison de l'absence de gêne stérique entre le cycle pyridine et les atomes de la fonction imine et dont l'empilement le long de l'axe *c* est compact.

Celle de la *N*-salicylidène-2-chloroaniline (forme cétonique), présentant une torsion entre les deux cycles et dont la structure montre des espaces libres.

Les dix composés utilisés dans notre travail, présentent un ensemble de trois bandes principales comme il a été décrit par différents auteurs pour l'anilinesalicylidène et salicylidène-aminopyridine [69, 89, 90] :

- Une première bande autour de 350 nm.
- Une deuxième bande autour de 300 nm se présentant sous forme d'une bande large s'étalant de 280 à 340 nm.
- Une troisième bande autour de 240 nm.

A l'issue de ses travaux, R.S. Selman [73] a établi un certain nombre de facteurs empiriques régissant cet équilibre et le déplaçant vers la forme cétonique. Il s'agit en l'occurrence de :

- La substitution de l'aldéhyde salicylique par des atomes de chlore en ortho et en para de l'hydroxyl.
- La nature de solvant (les solvants protiques et ceux à forte polarité favorisent la formation de la forme cétonique).

L'ensemble des spectres obtenus ont été réalisés sur des échantillons de concentration égale à environ 10^{-4} M et dans des solvants préalablement distillés.

L'étude structurale réalisée par spectroscopie électronique se divise en deux parties dont la première traite l'effet des substituants sur la structure de nos composés et la seconde de l'effet du solvant.

II.2.4.1.Effet des substituants

Nous avons résumé dans le tableau II.3, les longueurs d'ondes maximales (λ_{\max} en nm) des trois bandes UV observées dans le cyclohexane et caractérisant les différentes transitions ayant lieu dans nos bases de Schiff. Ces données sont extraites des spectres représentés dans les figures (II.7, II.11, II.15 et II.19).

Le cyclohexane a été choisi comme solvant du fait de sa neutralité vis-à-vis des ligands organiques ; les différences qui seront éventuellement relevées entre les différents composés seront donc le seul effet des substituants qu'ils portent.

Tableau II.3 : λ_{\max} des bandes dans les anilinesalicylidènes différemment substitués.

Substituants	Bande I λ_{\max} (nm)	Bande II λ_{\max} (nm)	Bande III λ_{\max} (nm)
HSA	340	268	234
2-CH ₃ SA	340	267	230
3- CH ₃ SA	342	268	236
4- CH ₃ SA	345	274	240
2-NO ₂ SA	(378)	278	238
3-NO ₂ SA	348	269	240
4-NO ₂ SA	(360)	(315)	234
2-CISA	348	270	239
3-CISA	345	268	234
4-CISA	340	268	232

*les valeurs entre parenthèses correspondent à des épaulements.

L'allure des spectres dans le cas de nos composés indique l'implé et de façon irréfutable qu'ils sont caractérisés par une structure où les deux noyaux benzéniques ne sont guère coplanaires.

L'étude des longueurs d'ondes démontre que la variation de la nature ou de la position du substituant dans les différentes molécules n'affecte que les transitions incarnées par les bandes I et III, celle correspondant au bande II restant inchangée à 268 nm [68].

Nous confirmons en l'occurrence que les bandes I et III correspondent bien à la partie ϕ_N concernée par les différents substituants, alors que la bande II est associée à la partie aldéhyde inchangée. Les deux moitiés de la molécule absorbent donc séparément et ne sont guère

interagissant. Ce mode d'absorption ne devient évident que si l'on considère là aussi les deux entités (aldéhyde + azométhine) d'une part et l'aniline substituée d'une autre part dans deux plans différents.

II.2.4.2. Effet de solvant

Afin d'étudier l'influence du solvant sur la structure de nos bases de Schiff, les spectres électroniques de ces composés ont été réalisés dans des différents solvants de polarités différentes (figures II.7-II.19).

L'examen des spectres obtenus avec chacune de nos composés indique qu'aucune de ces produits n'a subi le moindre changement dans son mode d'absorption. Alors l'effet de solvant s'avère donc nul, contrairement aux résultats publiés à propos des benzylidéneanilines [91].

CHAPITRE III

*COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE DES HYDROXYBASES DE
SCHIFF DANS UN SYSTEME HOMOGENE*

Après la synthèse et la caractérisation des anilinesalicylidènes substitués nous entamons dans ce qui va suivre l'étude de leur comportement acido-basique. Parmi les méthodes existantes pour la détermination de la constante d'acidité, on va utiliser deux méthodes de titrage : la méthode de titrage acido-basique classique (pH-métrique) et la méthode spectrophotométrique, qui donne des informations précieuses sur la basicité ou l'acidité d'un composé. Dans des études récentes, les travaux de recherche sur l'effet des plusieurs substituant électrodonneur ou électroattracteur sur la basicité d'un certain nombre de base de Schiff ont été développés [6,16, 17].

Dans cette étude, nous avons étudié les effets de méthyl, le chlore et le groupement nitro en position ortho, méta et para sur l'acidité des hydroxybases de Schiff.

Dix composés des anilinesalicylidènes préalablement protonées ont été titrés avec la soude. Afin de prédire l'effet du substituant sur l'acidité des hydroxybases de Schiff étudiées, nous avons appliqué l'équation de Hammett a nos résultats (pKa déterminées).

III.1. ETUDE DE L'ACIDITE PAR TITRAGE ACIDO-BASIQUE

III.1.1. Partie expérimentale

III.1.1.1. Produits et matériels utilisés

- Le pH-mètre utilisé dans ce travail est de type Nahita model NO 903, combiné avec une électrode de verre, qui a été normalisée en utilisant des solutions tampon de pH 4,7 et 10.

- les solutions sont agités a l'aide d'un agitateur de type Nahita model NO 690/1.

- Le solvant utilisé est : le 1,4 dioxane de formule brute $C_4H_8O_2$: est commercialisé auprès de BDH (PROLABO), sa masse molaire est de 88.11 g/mol.

- L'acide perchlorique de formule brute $HClO_4$: fournit par BIOCHEM, de masse molaire égale à 100,46g/mol et de pureté de 70-72%.

- L'hydroxyde de sodium de formule brute $NaOH$ est commercialisé par BIOCHEM, la masse molaire égale à 40g/mol et la pureté de 98%.

III.1.1.2. Mode opératoire

Dans une première étape, l'étalonnage de l'électrode a été effectué tous les jours avant le titrage. Dans une cellule de verre thermostaté à $25^{\circ}C$, 20 ml d'une solution aqueuse d'acide perchlorique $2 \cdot 10^{-2} M$ à force ionique constante de $1M NaClO_4$ est mélangé avec 30 ml d'une solution éthanolique ou avec une solution de 1,4 dioxane de base de Schiff de $2 \cdot 10^{-2} M$. Le tout est laissé sous agitation magnétique et à température ambiante pendant environ de 30 minutes, afin que ces composés soient entièrement protonées. Les mélanges sont ensuite titrés par une

solution aqueuse de soude (0.1 M) de même force ionique, les volumes versés seront choisis pour obtenir la meilleure précision possible dans la zone du point d'équivalence. Il est conseillé de verser des volumes par fractions de 0,5 ml dans les zones éloignées du point d'équivalence et par fractions de 0,25 ml autour du point d'équivalence.

III.1. 2. Discussion des résultats

Nous avons effectué les titrages acido-basiques des hydroxybases de Schiff dans le système (dioxane - eau).

Le calcul des constantes de protonation de dérivés de l'anilinesalicylidène et de l'anilinesalicylidène a été réalisé en analysant les données de titrage en utilisant une méthode directe, qui est la méthode de tangente. Les constantes de protonation énumérées dans les tableaux ci-dessous sont les valeurs moyennes d'au moins de quatre des résultats. Ces constantes sont définies par des équations 1et 2:



Où K_1 correspond à l'équilibre a la déprotonation de l'hydrogène de l'azote azométhine et K_2 à la déprotonation du groupe hydroxyle phénolique. Les valeurs pK_1 et pK_2 de toutes les bases de Schiff suggèrent que la déprotonation des deux espèces se déroulera en deux étapes distinctes.

Les courbes de titrages acido-basiques des hydroxybases de Schiff protonées dans le système étudié sont représentées dans les figures III.1-III.4.

La figure III.4 représente un exemple de courbe de titrage, pH de l'acide perchlorique et de l'anilinesalicylidène non substitué protonée en fonction du volume de la soude ajouté.

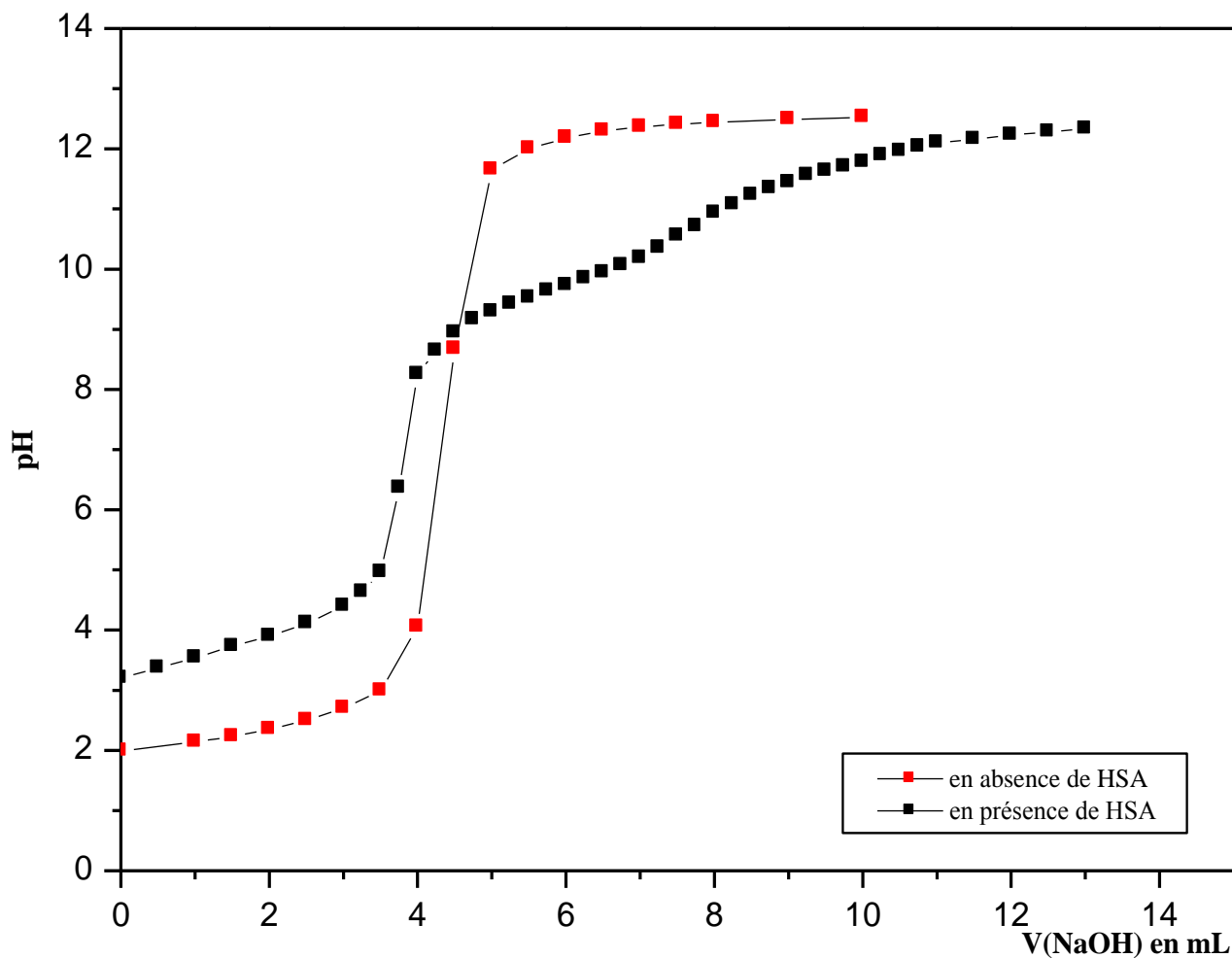


Figure III.1 : Courbe de titrage de l'anilinsalicylidène non substitué protonée et de l'acide perchlorique par NaOH dans le système (eau-dioxane).

Contrairement à la courbe de titrage classique acide fort-base forte, nous remarquons dans le cas d'hydroxybases de Schiff protonée l'obtention de deux vagues d'acidité (ou deux saut de pH) bien distinctes, correspondant à la déprotonation du groupement du $>C = NH-$ aux faible pH, suivie de celle du OH phénolique aux pH plus élevés.

Les figures III.1-III.4 représentent les courbes de titrage acido-basique des différents hydroxybases de Schiff protonées substituées en groupement méthyl, nitro et chloro dans le mélange (eau - dioxane).

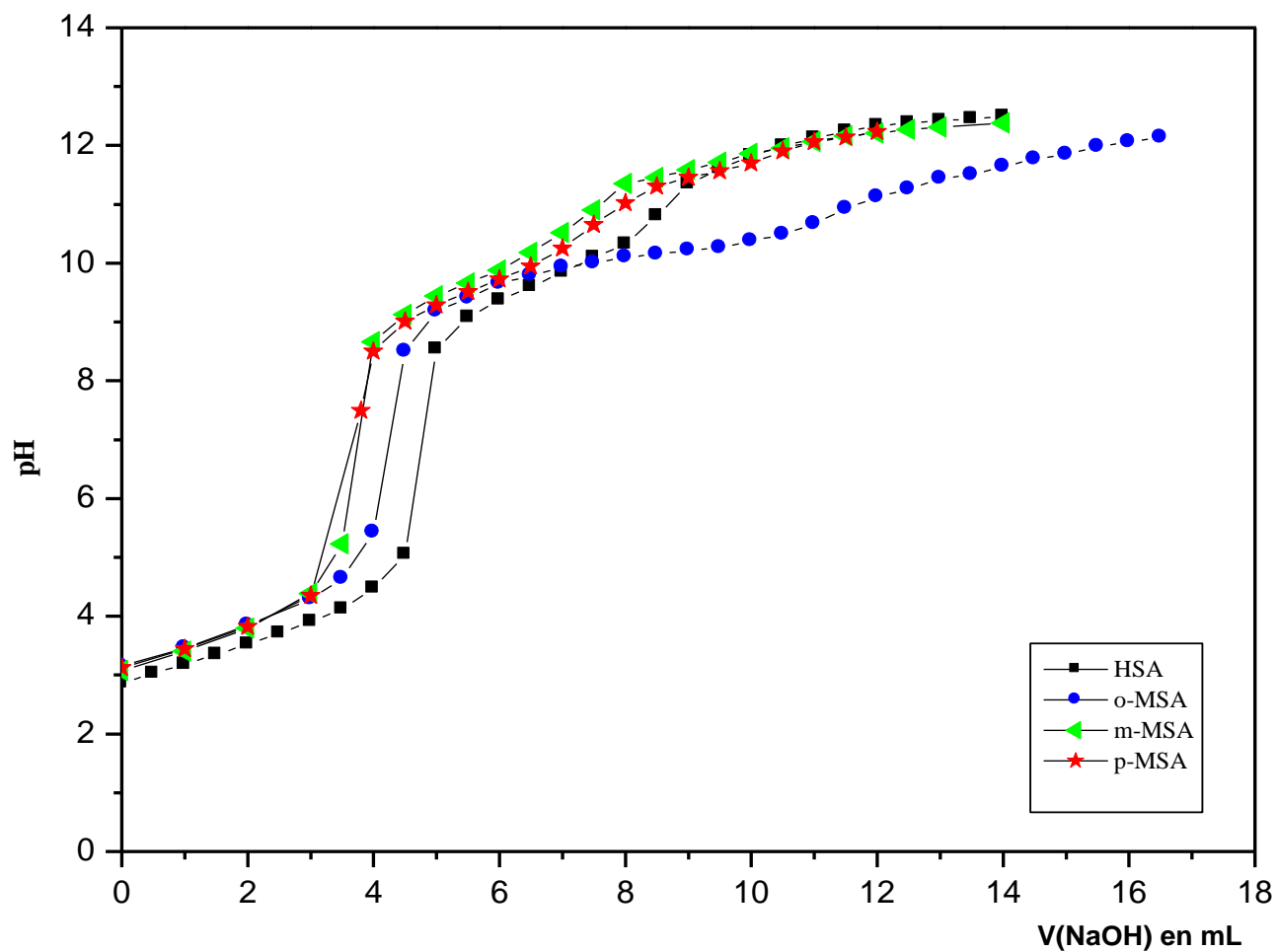


Figure III.2 : Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée en groupement méthyl par NaOH dans le système (eau - dioxane).

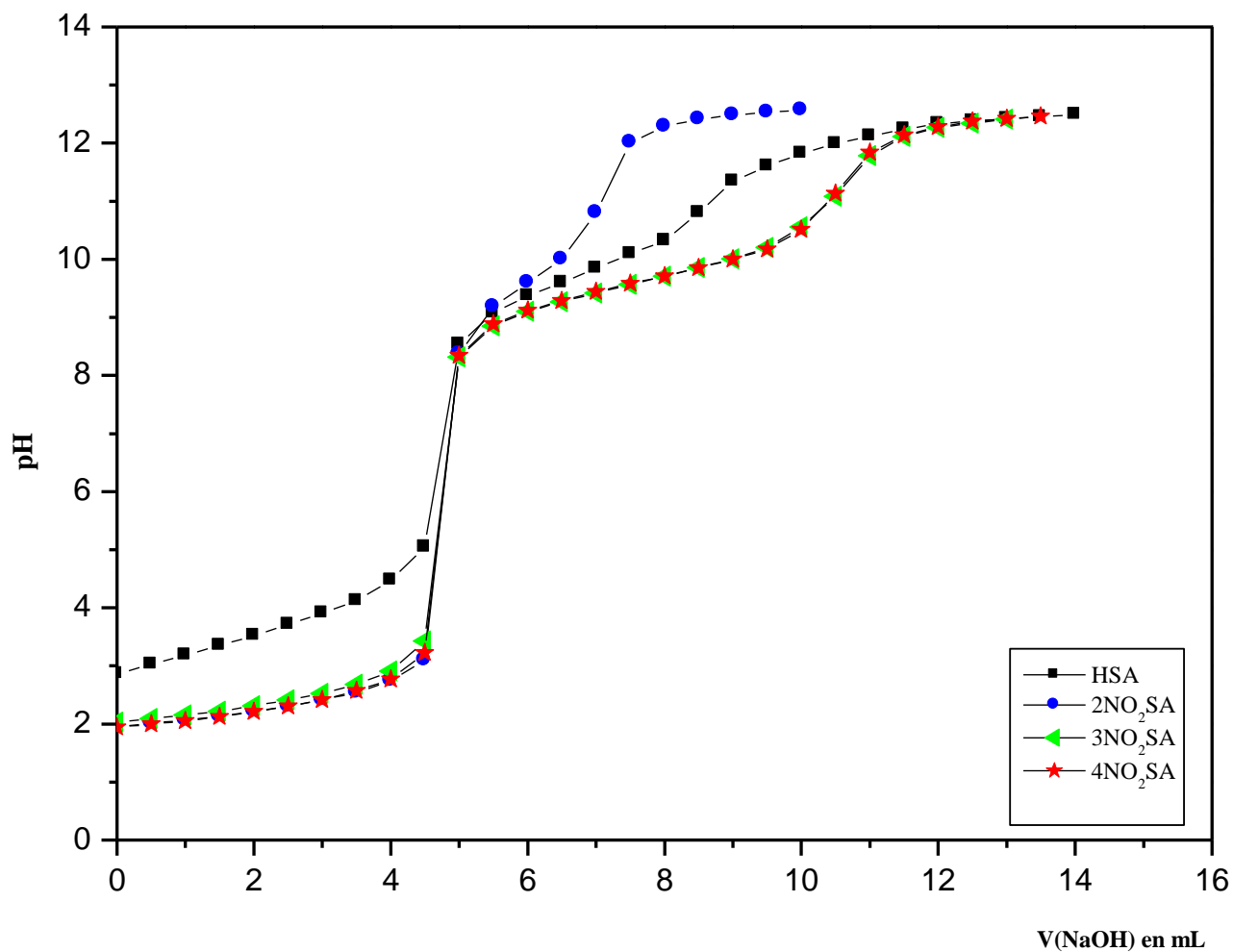


Figure III.3 : Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée en groupement nitro par NaOH dans le système (eau – dioxane)

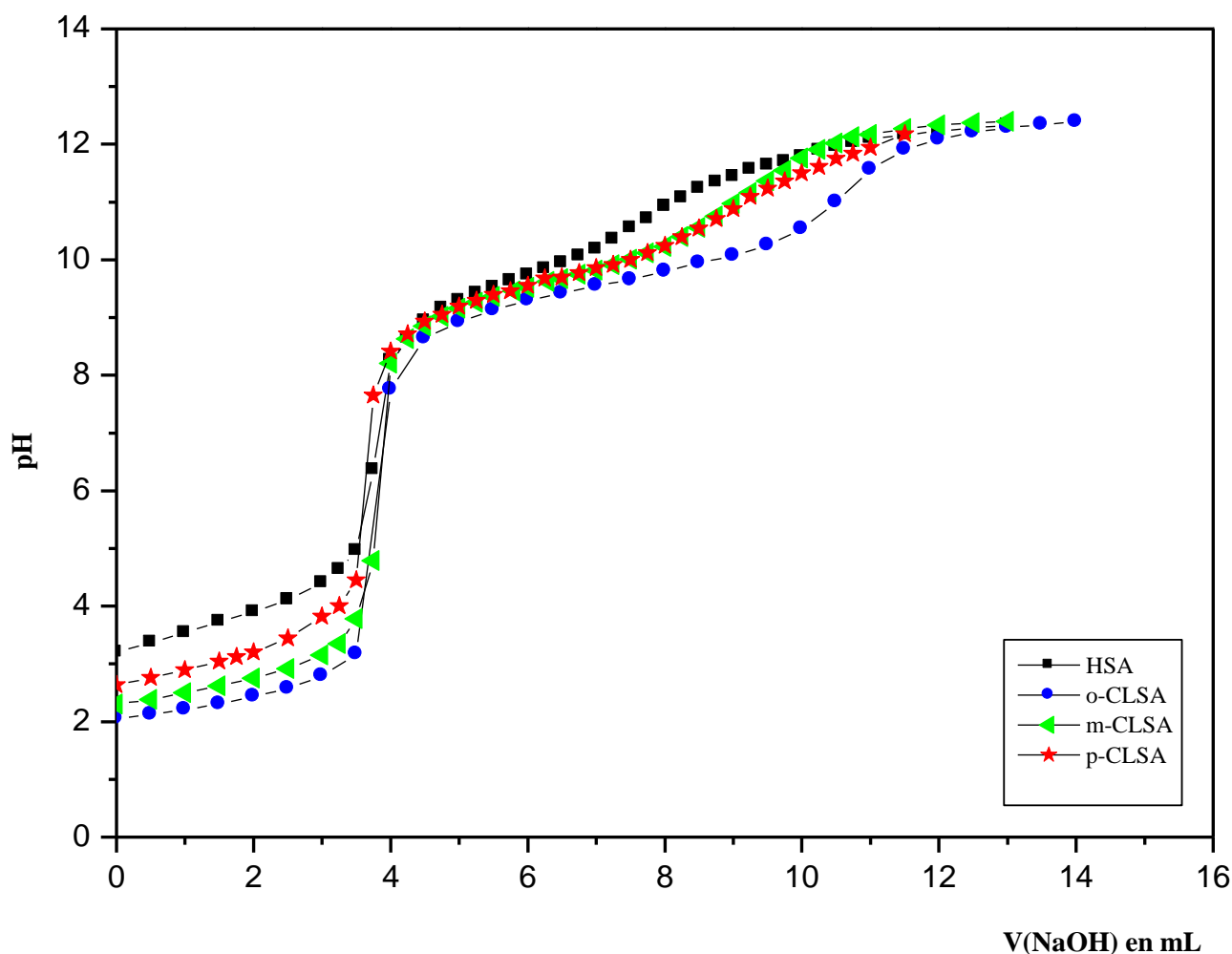


Figure III.4 : Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée en groupement chloro par NaOH dans le système (eau – dioxane).

D'après les courbes obtenues lors de titrage de nos composés, nous observons dans chaque cas l'obtention de deux vagues d'acidité bien distinctes. La première vague correspond à la déprotonation de l'azote du groupement imine. Quant à la deuxième vague de neutralisation, elle est représentative de la neutralisation par HClO_4 du groupement phénolates.

Concernant les premières vagues observées et donc la déprotonation du groupement azote azométhine, si certaines sont assez proches les unes des autres (fig. III.4), d'autre par contre présente des écarts assez importants (voir fig. III.3).

Ces écarts probablement dû aux effets électroniques et (ou) stériques engendrés par les substituants sur la partie aniline et ce qu'ils induisent comme conséquences sur la force de liaison hydrogène intramoléculaire.

Les composés substitués par les groupements chloro et nitro, doté d'un effet inductif attracteur, la vague de déprotonation de l'azote dans ses composés devrait être situé en deçà de celle de l'anilinesalicylidène non substituée à l'inverse des composés porteurs de groupement méthyl.

La deuxième vague s'écartent de façon caractéristique, ces écarts peuvent être dus aux acidités différentes de ce groupement dans les différents composés (acidités probablement dues aux effets des substituants et aux effets des positions).

Les pKa (pH de demi neutralisation) établis sont déterminés directement et par simple lecture des pH sur les courbes de titrage. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Valeurs de pK_1 et pK_2 des anilinesalicylidènes différemment substitués protonées dans le mélange (eau-dioxane) à 25°C.

Les constantes de déprotonation Les anilinesalicylidènes	pK_1	pK_2
HSA (référence)	3.89	9.66
2CH ₃ -SA	3.76	9.73
3CH ₃ -SA	3.79	9.73
4CH ₃ -SA	4.04	9.76
2NO ₂ -SA	2.25	9.51
3NO ₂ -SA	2.32	9.61
4NO ₂ -SA	2.39	9.62
2Cl-SA	2.42	9.64
3Cl-SA	2.69	9.65
4Cl-SA	2.97	9.63

D'après le tableau on remarque que les valeurs obtenues dans le cas de l'anilinesalicylidène substitué en groupement méthyl et chloro sont compatibles avec celles déterminées par M. A. AKAY [1] et T. Gündüz [10,45] en utilisant la méthode potentiométrique et spectrophotométrique.

On remarque aussi que les valeurs de pKa obtenus dans le cas du groupement nitro et chloro, les valeurs de pKa ont en accord avec les résultats de E.Kilic et col. [16,69].

III.1.2.1. Effet du substituant sur le comportement acido-basique des hydroxybases de Schiff protonées dans un système homogène

On peut résumer l'effet de différents substituants utilisés dans le cadre de ce travail en deux parties l'une concernant la déprotonation du groupement azote azométhine et l'autre correspond à la déprotonation du groupement hydroxyl phénolique.

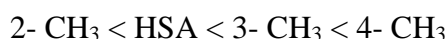
• Déprotonation du groupement $>C=N^+H -$

Nous remarquons que les valeurs des pK₁ pour les bases de Schiff protonées portant les substituants X en passant du para à l'ortho, suivent un ordre d'acidités croissantes.

L'interprétation du classement obtenu pourrait se faire en tenant compte des effets électronique des substituants d'une part et de la configuration spatiale de nos ligands d'une autre part. Nos composés ont tendance à adopter dans l'espace une configuration où les deux noyaux aromatiques ne sont guère coplanaires. Une telle géométrie conduit à deux types de résonance dans la molécule, la première ayant lieu entre le phénol et la double liaison de l'imine, la seconde concernant le doublet libre de l'azote et le phényl de la partie aniline.

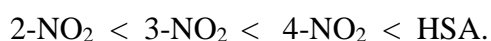
L'ordre de l'acidité des dérivés du salicylidéneaniline par rapport à la molécule de référence HSA est le suivant :

Le groupement méthyl doté d'un effet inductif donneur, conduit à des pK₁ dont les valeurs par rapport à l'anilinesalicylidène suivent l'ordre d'acidité décroissant :



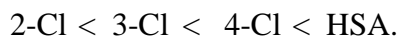
Nous remarquons que l'ortho-méthyl anilinesalicylidène présente un pK₁ inférieur à celui en position méta et para.

Si X est un groupement nitro l'ordre de l'acidité est comme suit:



De la même manière, nous remarquons aussi que l'ortho-nitro anilinesalicylidène présente un pK_1 inférieur à celui en position méta et para.

Comme dans le cas du groupement méthyl et nitro, l'ordre de l'acidité pour les substituant en groupement chloro est comme suit :



Pour ce substituant, on observe que l'acidité est élevée lorsque le substituant est en position ortho.

En plus de l'effet inductif donneur ou attracteur pour les trois substituants, un autre effet peut s'ajouter afin de mieux interpréter ces résultats, est le caractère électroattracteur ou électrodonneur mésomère du substituant.

En effet, les valeurs des pK_1 des hydroxybases de Schiff substitués en positions ortho, méta et para-nitro dans les deux systèmes dioxane-eau et ethanol-eau sont assez voisines et sont nettement inférieures qu'à ceux substitués par le groupement chloro et le groupement méthyl. Ceci devient évident si on considère uniquement le caractère électroattracteur mésomère du groupement nitro qui attire fortement la charge électronique au niveau de l'azote ; qui engendre une acidité élevée est donc une déprotonation facile.

On remarque, que lors du passage de la position ortho à para pour le groupement chloro les valeurs des pK_1 augmentent considérablement par rapport aux nitro. Ceci est probablement dû à l'effet inductif attracteur qui attire fortement la densité électronique au niveau de l'azote lorsque le substituant est en position ortho, c'est-à-dire une acidité élevée.

Le groupement méthyl doté d'un effet inductif donneur conduit à une valeur de pK_1 plus faible lorsque le substituant est en position ortho. Si on considère l'hypothèse que la densité électronique plus importante au niveau de l'azote, c'est-à-dire la déprotonation est difficile (acidité faible), ceci est en désaccord avec le résultat obtenu. Un autre effet qui peut s'ajouter pour interpréter ces résultats est probablement l'effet stérique du groupement méthyl.

Les études de l'acidité des salicylidéneanilines ont été étudiées par E.Kilic et col, qui ont constaté que l'ordre croissant de l'acidité dépend de la nature et de la position du substituant. Les résultats obtenus sont en accord avec celles trouvés pour Benzilidene-o-hydroxyaniline[50], les anilinesalicylidène différemment substitué[10] et pour 2-hydroxy-1-naphtalidéneanilines[17].

- **Déprotonation de l'hydroxyde phénolique :**

Les valeurs de pK_2 représentées dans le tableau III.1 correspondant à la déprotonation du OH phénolique dans le système eau-dioxane, reflètent pour les bases de Schiff protonées portant les substituants X une irrégularité dans l'ordre d'acidité.

Il est impossible d'établir une corrélation entre les valeurs des pK_2 et les effets électroniques (c'est-à-dire nature et position) exercés par les différents substituants sur nos bases de Schiff, ceci est probablement due à l'éloignement du substituant X par rapport au groupement OH.

Nous signalons auparavant qu'après neutralisation du groupement $>C=N^+H^-$, l'atome d'azote établit par le biais de son doublet libre récupéré une liaison hydrogène avec l'hydroxyle phénolique, laquelle liaison était inexistante auparavant [43].

En considérant la configuration ou les deux noyaux aromatiques de la molécule ne sont pas coplanaires, la force de la liaison hydrogène devrait en principe augmenter ou diminuer avec le pouvoir électrodonneur ou électroattracteur des substituants, étant donné que ces derniers consolident la densité électronique sur l'atome d'azote.

III.2. ETUDE DE L'ACIDITE PAR TITRAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE

Le titrage spectrophotométrique consiste à observer à différentes valeurs de pH le déplacement de l'absorption à des longueurs d'ondes caractéristiques, car les effets électroniques accompagnant la déprotonation d'un groupement influent sur les caractéristiques spectrométriques des molécules considérées.

De la même manière que pour le titrage acido-basique, les constantes de dissociation acide des anilinesalicylidènes peuvent être calculées grâce à l'exploitation des spectres de titrages spectrophotométriques.

L'objet de cette partie est refaire ce précédent travail, mais avec une autre technique de titrage.

III. 2. 1. Partie expérimentale

III. 2. 1. 1. Produits et matériels utilisés

- Les mêmes produits utilisés dans la partie précédente comme le dioxane, l'acide perchlorique et l'hydroxyde de sodium, sont aussi utilisés dans ce présent travail.
- La variation du pH a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type NAHITA 903.

- Spectroscopie ultra-violet : les spectres pour nos composés ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV mini 1240 dans le système eau-dioxane, en utilisant des cuves de quartz de 1cm d'épaisseur entre 500 et 200 nm avec une concentration de 10^{-4} M.

III. 2. 1. 2.Mode opératoire

Sur le plan analytique, les spectres ultra-violets sont facilement interprétables. Le procédé ne présente aucune difficulté expérimentale. On ne saurait insister sur la nécessité de respecter scrupuleusement les conditions expérimentales qu'impose l'appareil ou le comportement physicochimique des molécules étudiées.

Le pH mètre a été étalonné avant chaque expérience pour obtenir des valeurs du pH précisées pour chaque milieu étudié.

Les titrages des hydroxybases de Schiff ont été effectués avec une concentration égale à $2 \cdot 10^{-4}$ M. Au cours de titrage, la force ionique a été maintenue à 1 M de NaClO_4 et la température est constante égale à 25°C . Cette étude a été réalisé dans les systèmes de solvants suivants : [40% eau + 60% dioxane], [40% eau (HClO_4) + 60% dioxane].

Le pH et les spectres d'absorption dans la gamme 200-500 nm sont mesurés à chaque ajout de la solution basique. La lecture du pH et de l'absorbance (A) ont été prises après un temps convenable (généralement 1-2 min) pour établir l'équilibre après chaque ajout de titrant.

III. 2. 2. Discussion des résultats

Les spectres de titrage (absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ)) résultant de titrage spectrophotométrique des hydroxybases de Schiff considérées dans le système de solvant étudié ont été enregistrés avec des valeurs de pH différents.

Nous avons effectué les titrages spectrophotométriques des hydroxybases de Schiff dans le mélange eau-dioxane.

Pour une meilleure lecture des résultats, nous avons étudié le comportement des hydroxybases de Schiff non protonées en absence de l'acide perchlorique et protonées en présence de l'acide perchlorique dans le même système de solvant.

III. 2. 2. 1. Comportement acido-basique des hydroxybases de Schiff en absence de l'acide perchlorique

Le mode de distribution de chacun de nos bases de Schiff dans le système eau-dioxane a été étudié par spectroscopie électronique en suivant l'évolution de leur absorbance en fonction de pH.

Les figures (III.5-III.12) représentent les spectres électroniques de titrage spectrophotométrique de l'hydroxybase de Schiff non substitué et des hydroxybases de Schiff substitués en groupement méthyl, chloro en position ortho, méta et para, et le groupement nitro en position méta dans le système (eau-dioxane) en absence de l'acide perchlorique.

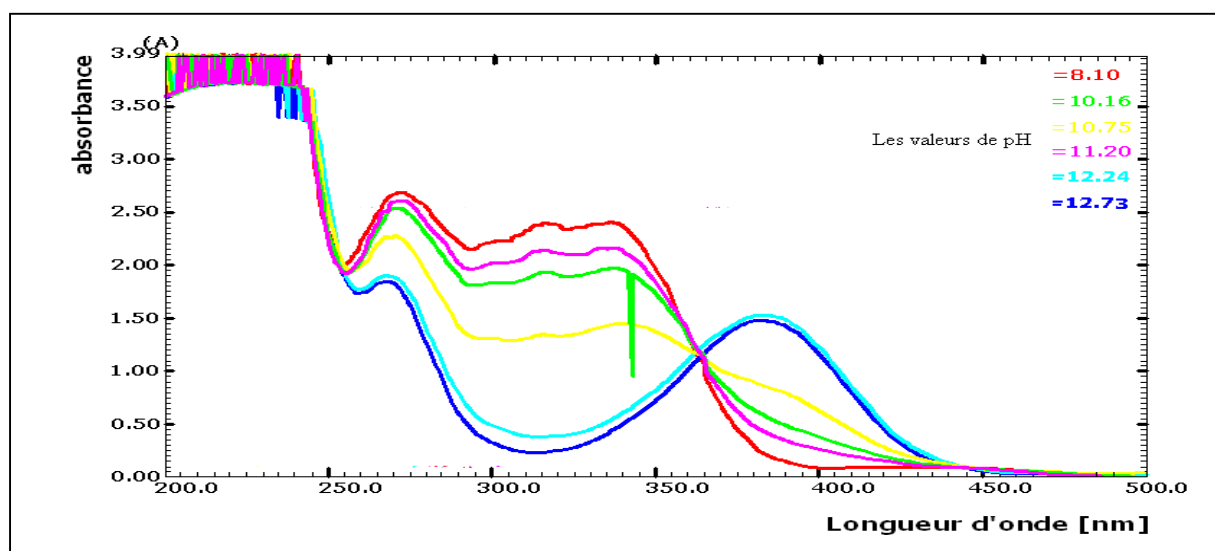


Figure III.5 : Spectre électronique de l'anilinesalicylidène dans le mélange (eau – dioxane).

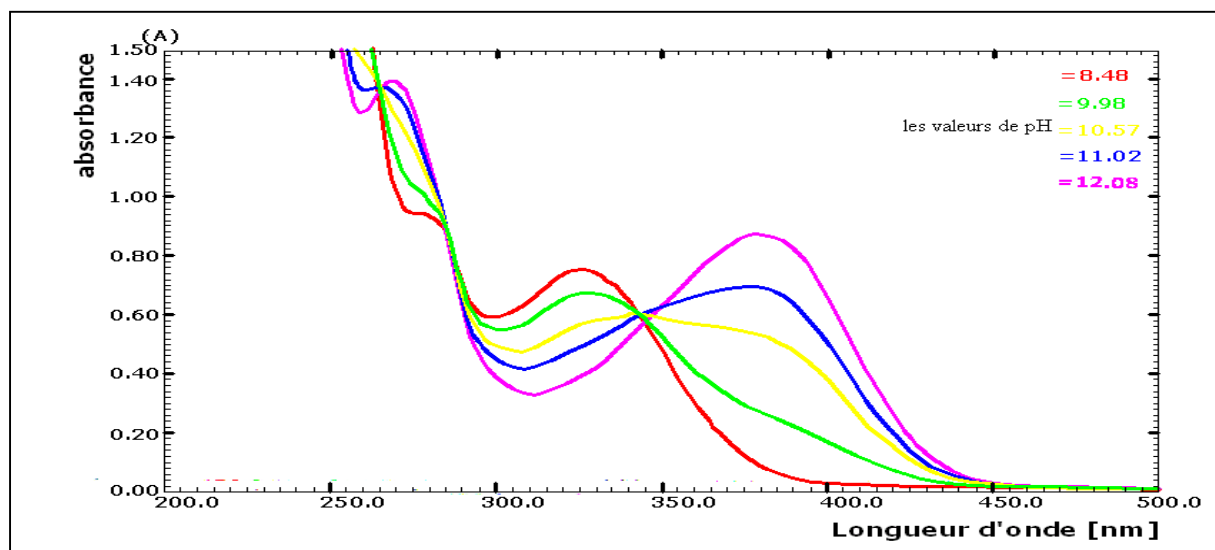


Figure III.6 : Spectre électronique de 2CH₃-SA dans le mélange (eau – dioxane).

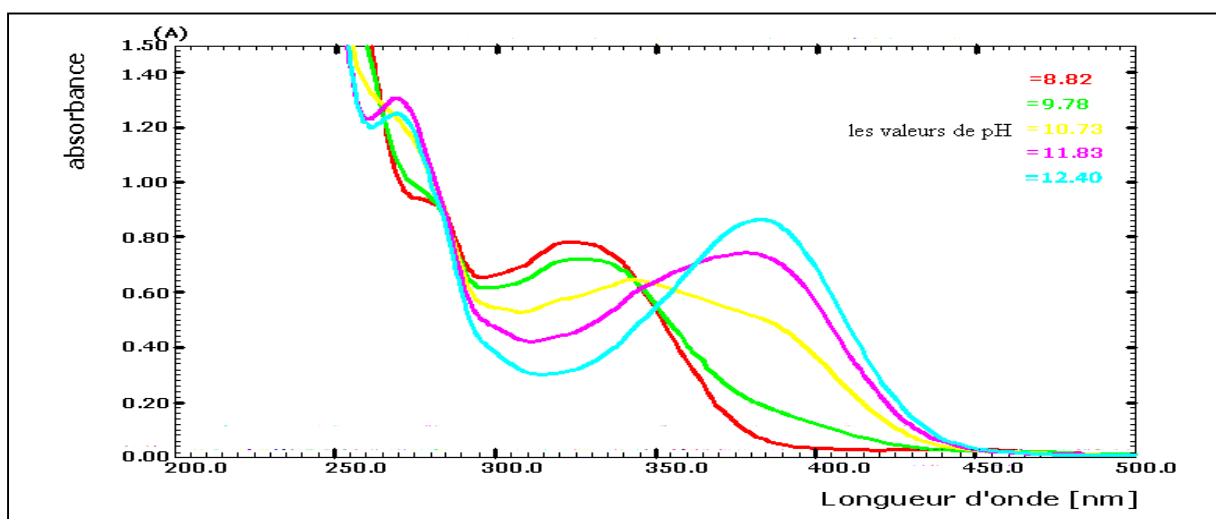


Figure III.7 : Spectre électronique de 3CH₃-SA dans le mélange (eau -dioxane).

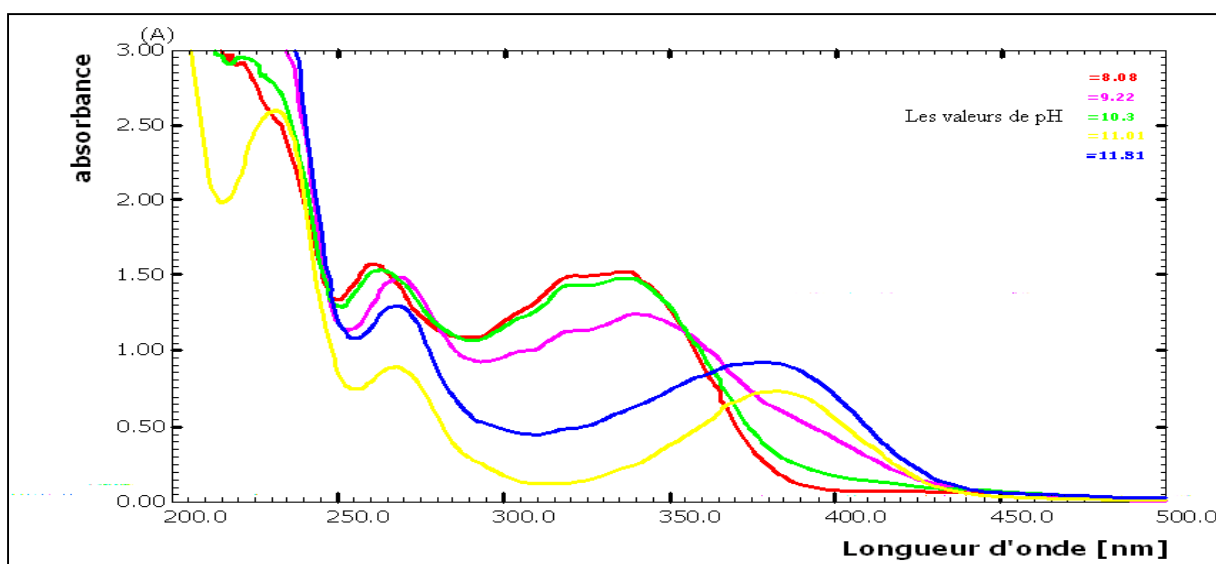


Figure III.8 : Spectre électronique de 4CH₃-SA dans le mélange (eau -dioxane).

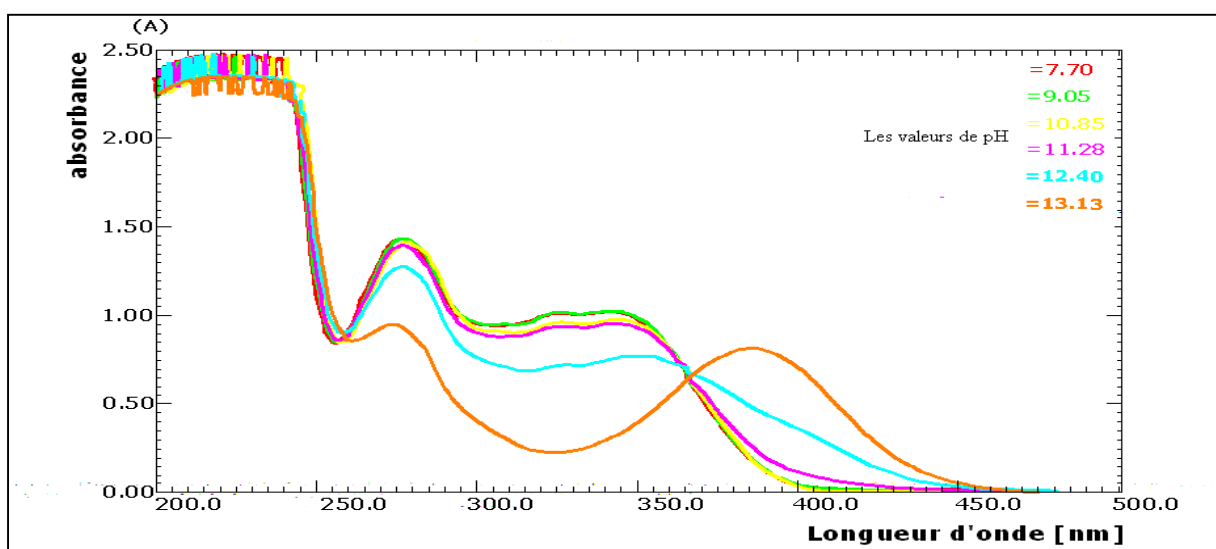


Figure III.9 : Spectre électronique de 2Cl-SA dans le mélange (eau -dioxane).

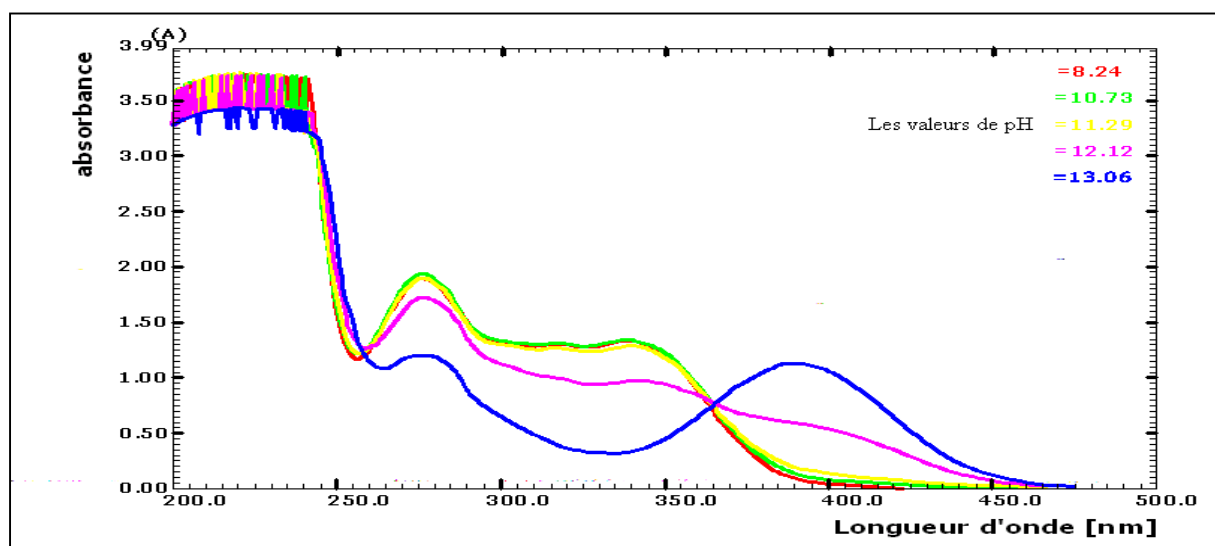


Figure III.10 : Spectre électronique de 3Cl-SA dans le mélange (eau –dioxane).

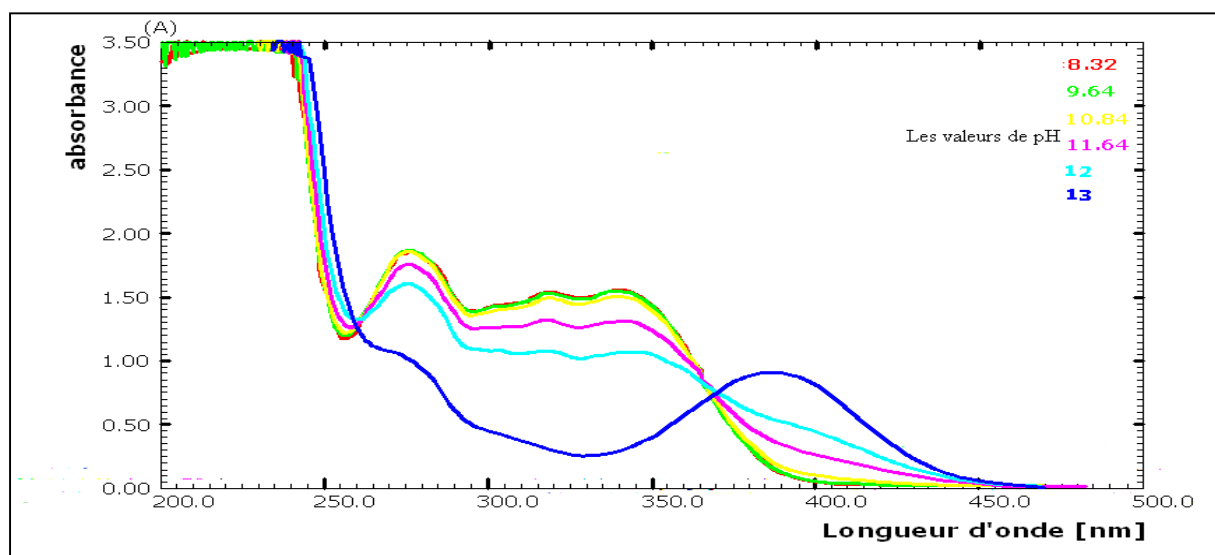


Figure III.11 : Spectre électronique de 4Cl-SA dans le mélange (eau –dioxane).

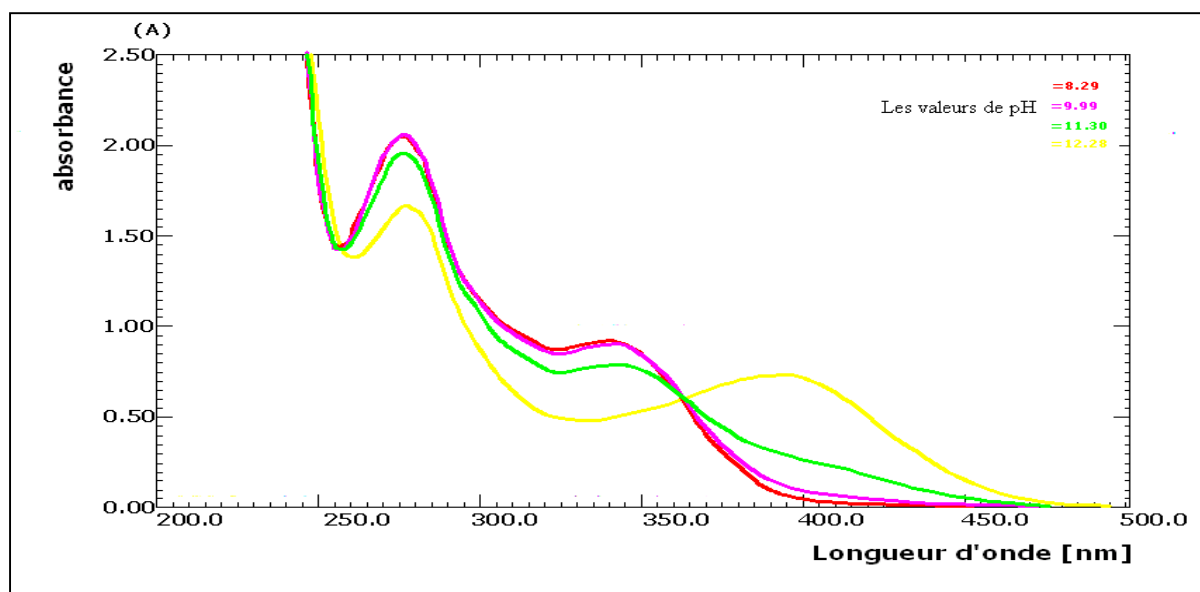
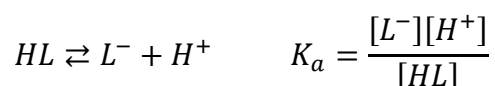


Figure III.12 : Spectre électronique de 3NO₂-SA dans le mélange (eau –dioxane).

Les spectres d'absorption de l'anilinesalicylidène non substitué et celles des anilinesalicylidènes substitués par le groupement méthyl, chloro en positions ortho, méta et para, et le groupement nitro en position méta montrent que les bandes d'absorption à 258 nm et 325 nm diminuent. En outre, une nouvelle bande d'absorption à 382 nm qui absorbe en deçà de 400 nm apparaît et s'intensifie avec l'augmentation du pH.

Cette nouvelle absorption est attribuée à la molécule déprotoné [76,77], ce qui implique que le groupement hydroxyl phénolique à été déprotoné.

Dans ce système nous notons que les spectres obtenus pour chacune des dix bases de Schiff sont caractérisés par un seul point isobestique à $\lambda = 360$ nm du à la dissociation acide du groupement hydroxyl phénolique selon l'équilibre suivant :



La constante K_a représente la dissociation acide du groupement phénolique.

Pour le groupement nitro en position para (figure III.13), on observe la diminution d'une large bande d'absorption centré à 350 nm, qui est suivi par l'apparition d'une nouvelle bande autour de 382 nm qui s'intensifie avec l'augmentation du pH. Cette nouvelle absorption est attribuée à la forme déprotonée du para nitro hydroxybase de Schiff. Le spectre d'absorption reflété par la figure III.13 montre l'existence d'un équilibre entre les deux formes céto-énoliques.

Pour le groupement nitro en position ortho (figure III.14), le spectre d'absorption ne présente pas d'évolution significative tout au long du titrage, il présente une bande d'absorption en deçà de 400 nm qui est du à la présence d'une seule forme cétonique pour ce composé.

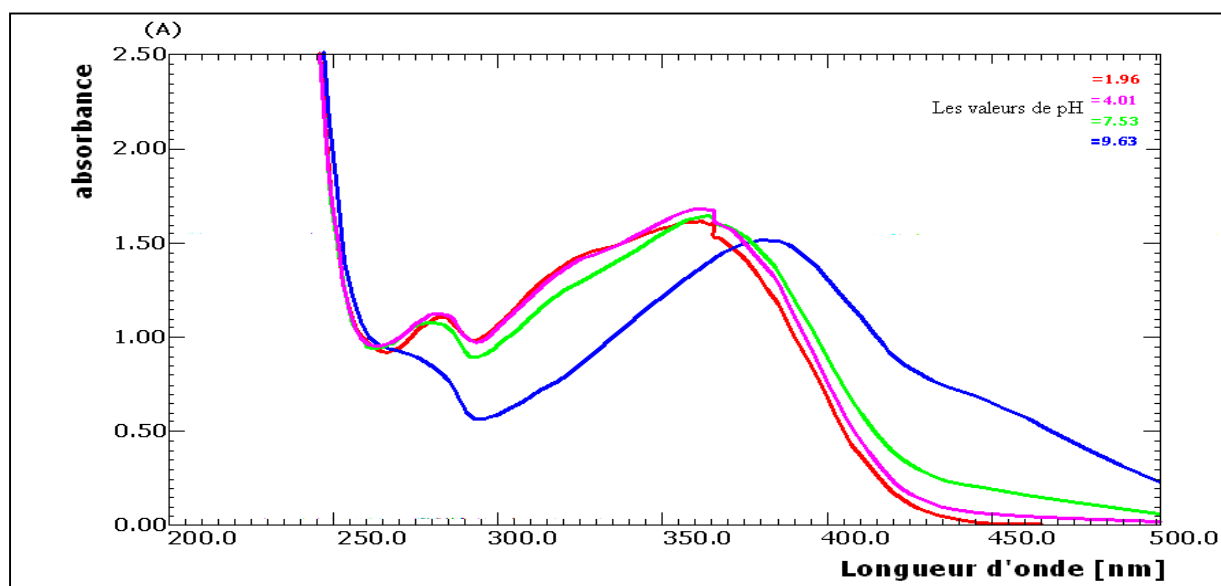


Figure III.13 : Spectre électronique de 4NO₂-SA dans le mélange (eau –dioxane).

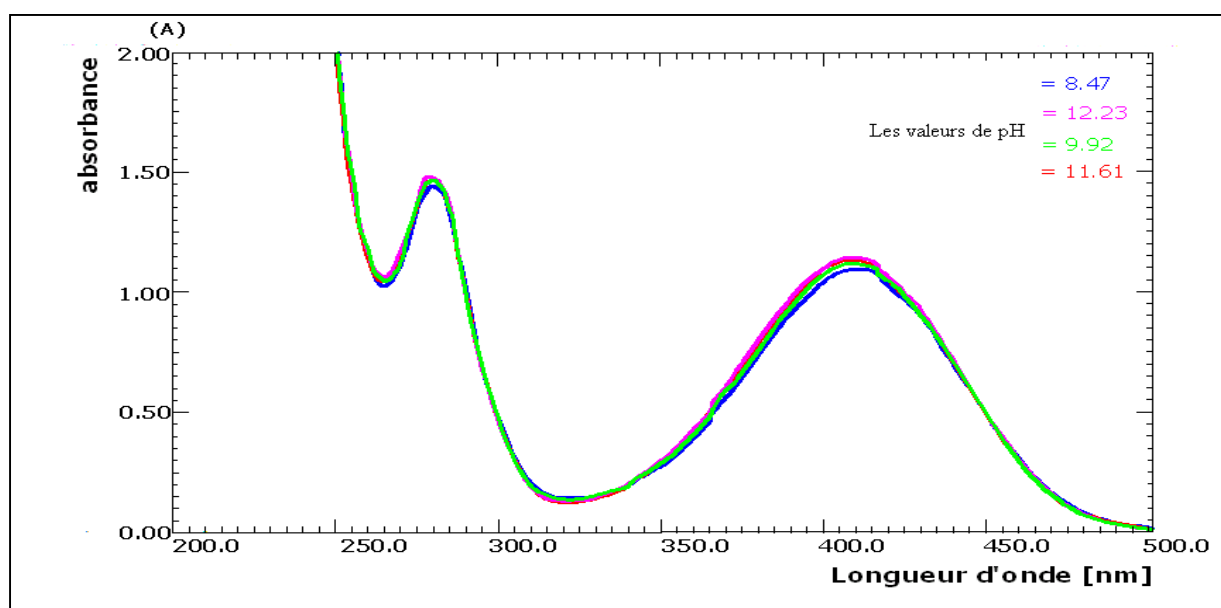


Figure III.14: Spectre électronique de 2NO₂-SA dans le mélange (eau –dioxane).

III. 2. 2. Comportement acido-basique des hydroxybases en présence de l'acide perchlorique

Les figures III.15 – III.22 représentent les spectres électroniques de titrage spectrophotométrique de l'anilinesalicylidène protonée non substitué et des anilinesalicylidènes protonés substitués par les groupements méthyl, chloro et le groupement nitro en position méta.

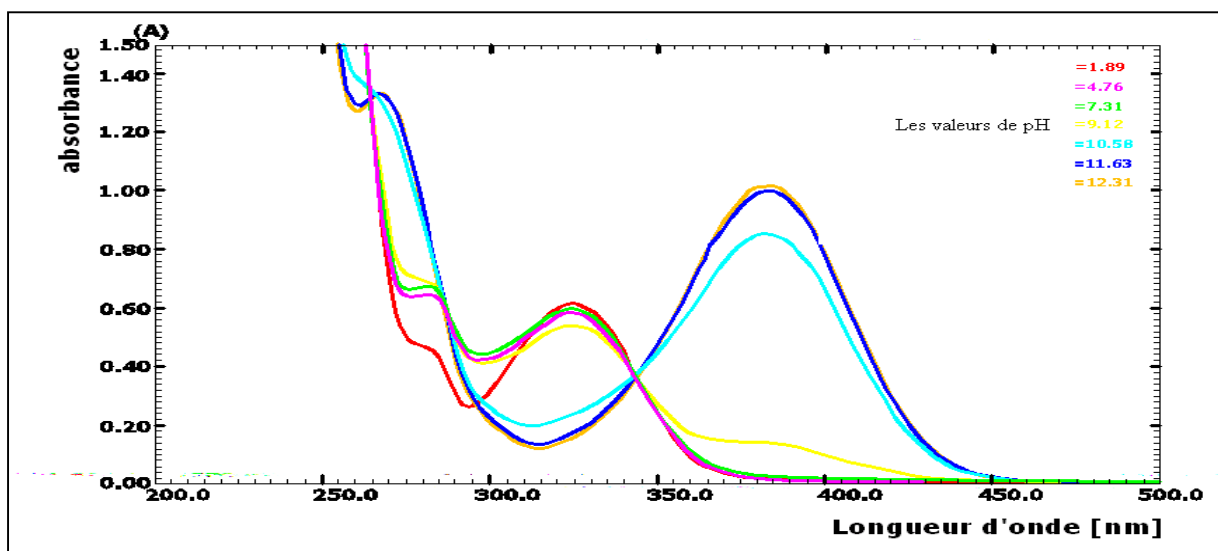


Figure III.15 : Spectre électronique de l'anilinesalicylidène protonée dans le mélange (eau – dioxane).

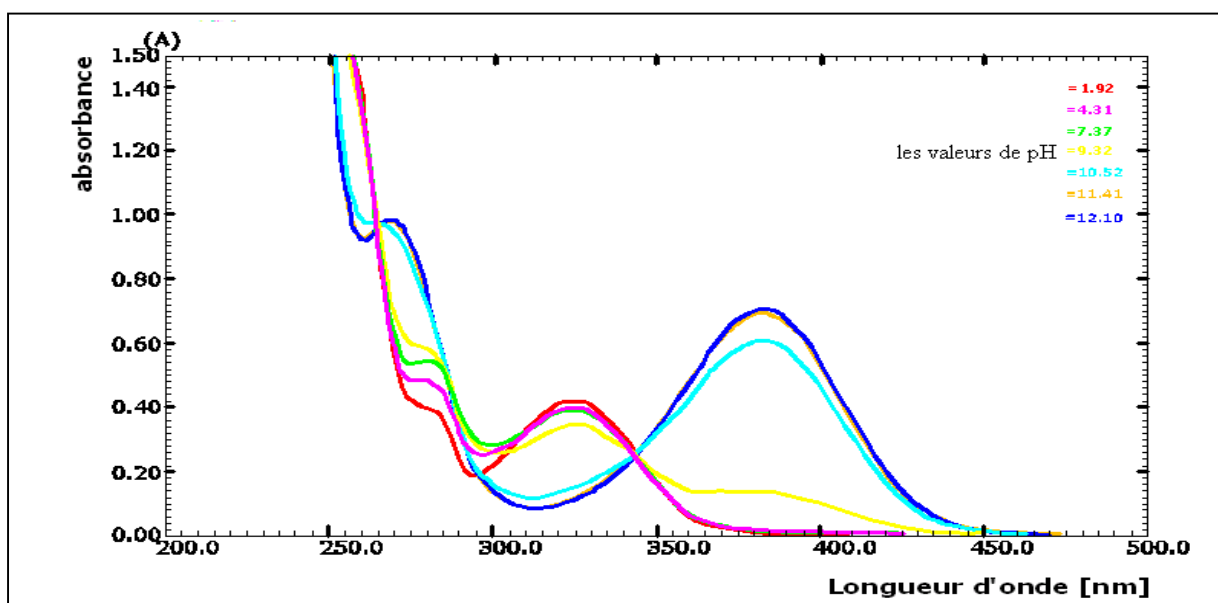


Figure III.16 : Spectre électronique de 2CH₃-SA protonée dans le mélange (eau – dioxane).

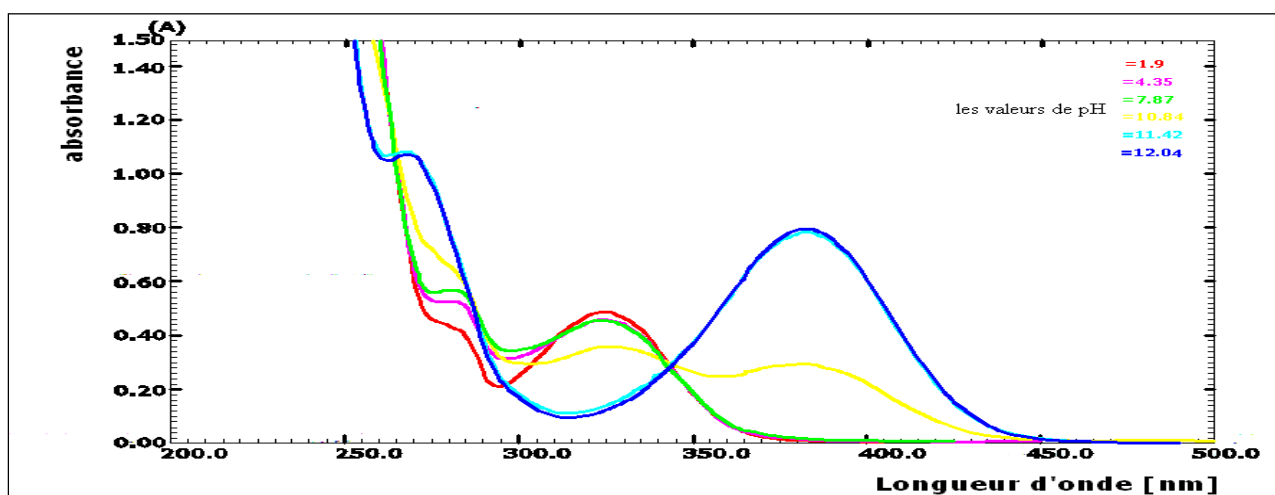


Figure III.17 : Spectre électronique de 3CH₃-SA protonée dans le mélange (eau –dioxane).

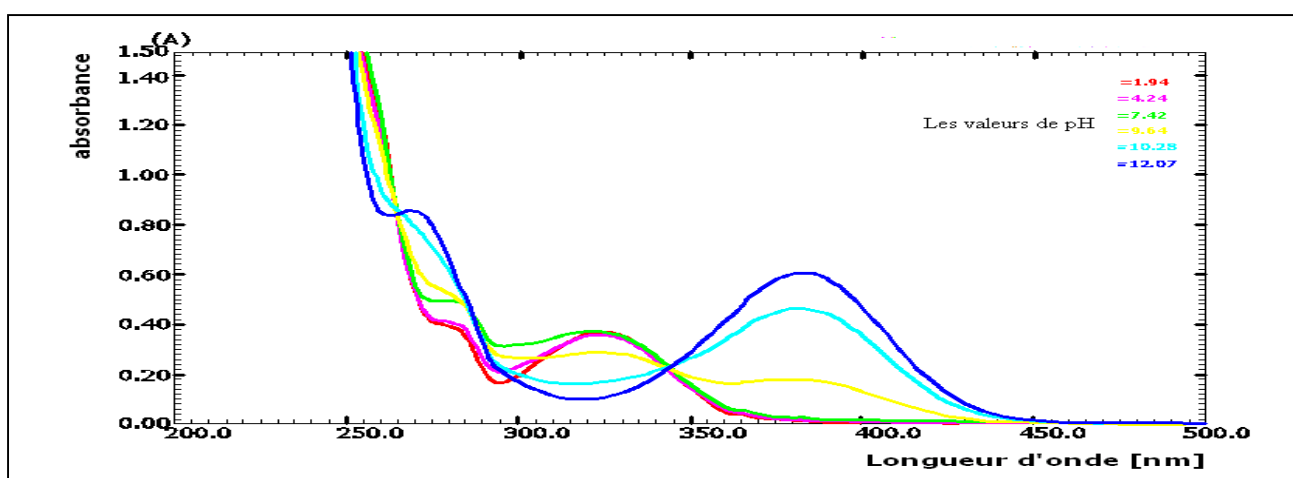


Figure III.18 : Spectre électronique de 4CH₃-SA protonée dans le mélange (eau –dioxane).

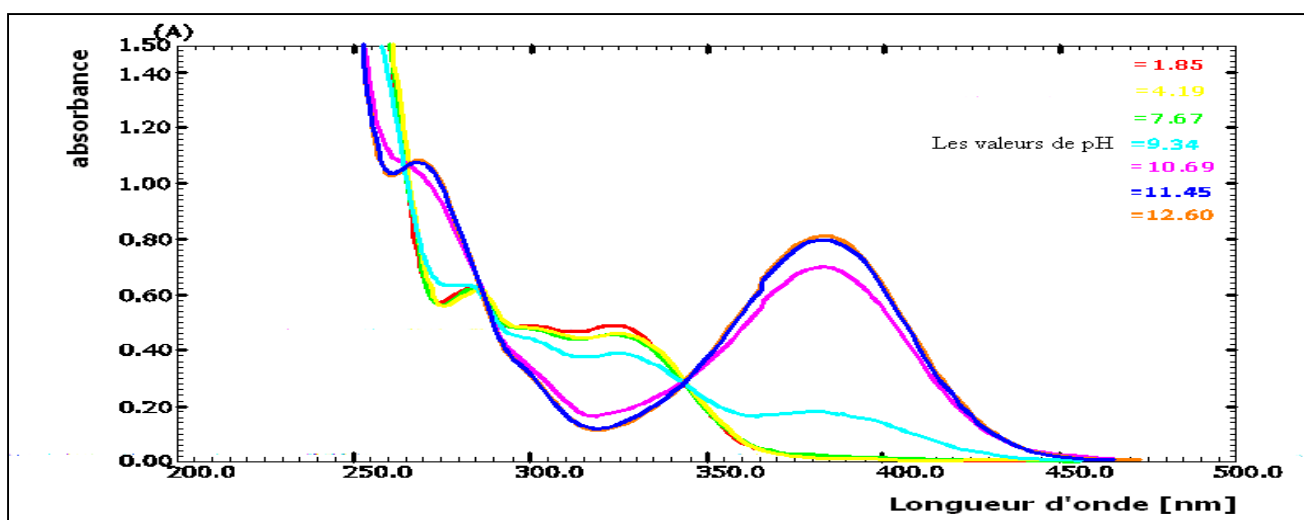


Figure III.19 : Spectre électronique de 2Cl-SA protonée dans le mélange (eau – dioxane).

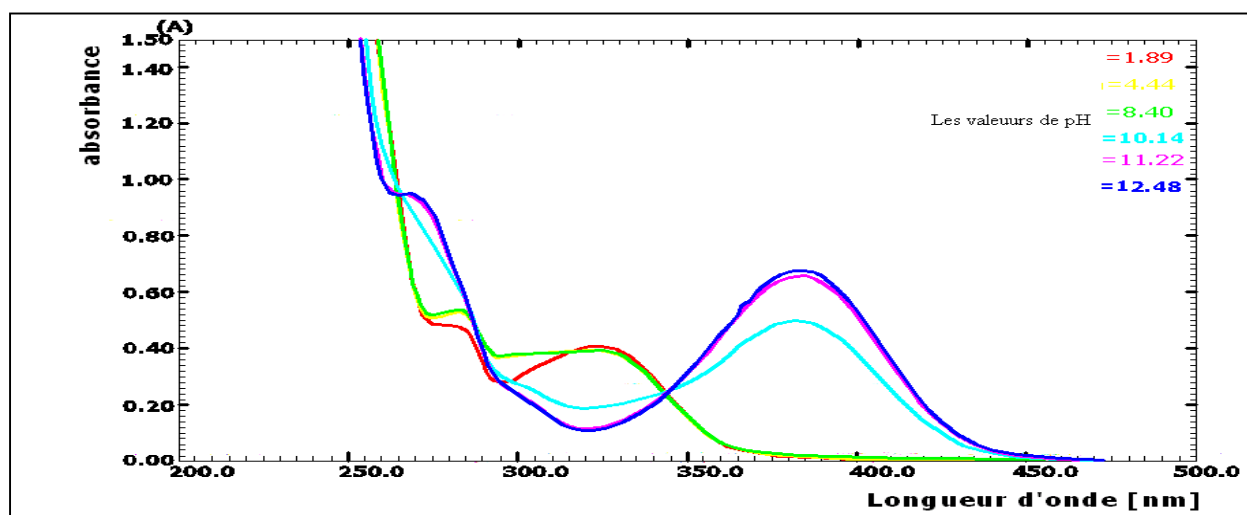


Figure III.20 : Spectre électronique de 3Cl-SA protonée dans le mélange (eau - dioxane).

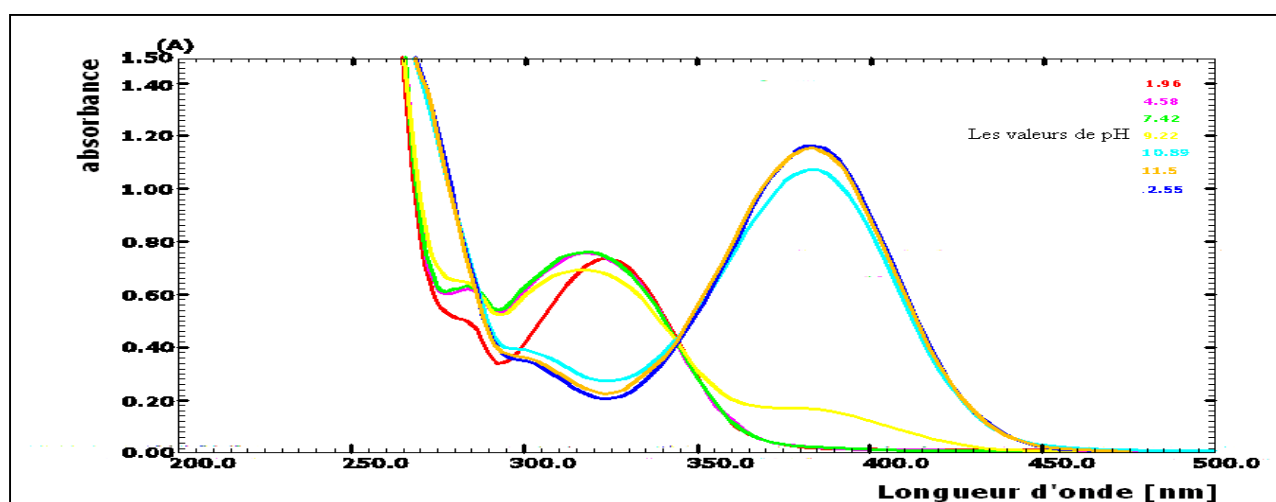


Figure III.21 : Spectre électronique de 4Cl-SA protonée dans le mélange (eau - dioxane).

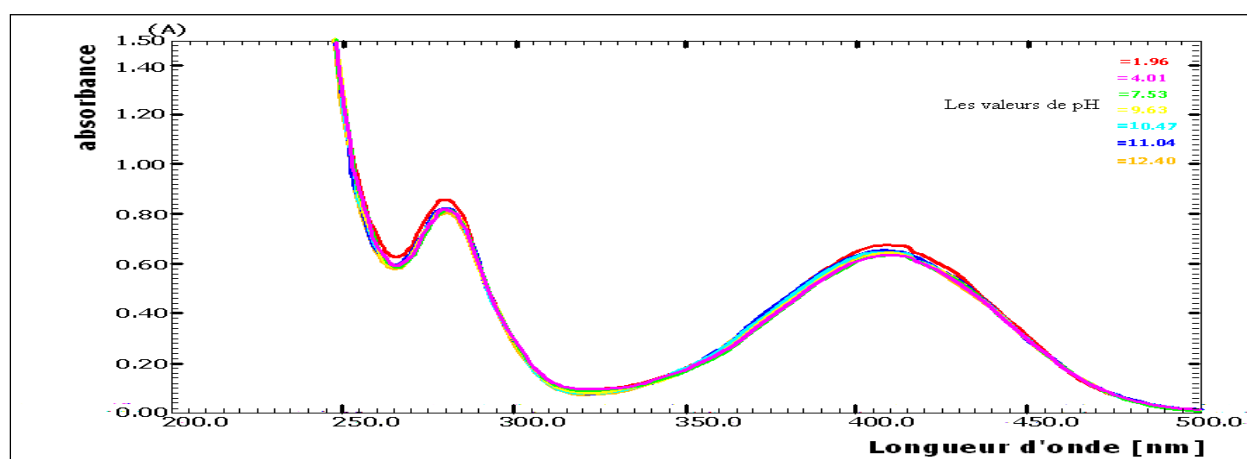


Figure III.22: Spectre électronique de 3NO₂-SA protonée dans le mélange (eau - dioxane).

L'étude des différents spectres reflétant la variation de l'absorbance en fonction du pH établi (figures III.15–III.22), indique pour chacune des anilinesalicylidènes différemment substitués l'obtention de deux bandes UV variables avec le pH. L'intensité de ces deux bandes centrée à 256.5 nm et à 325 nm semble s'estomper avec l'augmentation du pH en faveur de l'apparition de deux nouvelles bandes déplacée vers les fortes longueurs d'ondes (280 nm et 380 nm).

Sur nos spectres les points isobestiques sont nets, toutes les courbes se coupent en deux points, à la longueur d'onde d'environ 265nm et 345 nm. Cela signifie, que pour ces longueurs d'ondes les absorbances sont les mêmes, et ils indiquent l'existence d'un équilibre acido-basique.

Le composé substitué par le groupement nitro en positions para (figures III.23) possède un épaulement supplémentaire autour de 430 nm qui pourrait être dû à la présence de la forme cétonique. On remarque pour le groupement nitro en position ortho l'absence des points isobestiques, c'est-à-dire quelque soit la variation du pH aucun changement du spectre est signalé, les spectres obtenus dans ce cas sont ceux de la forme cétonique des hydroxybases de Schiff (figure III.24).

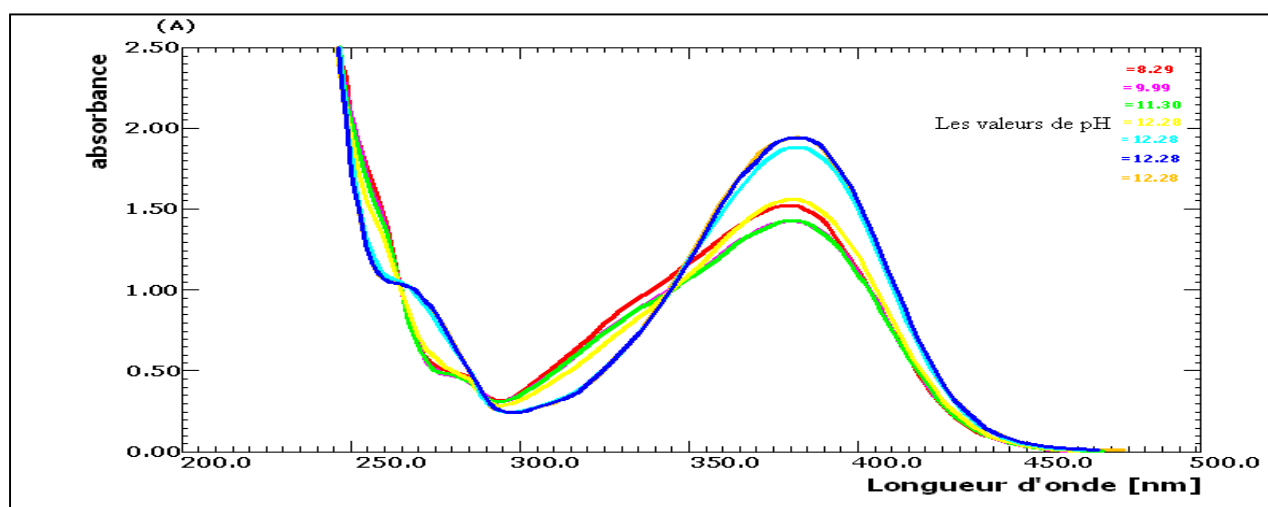


Figure III.23 : Spectre électronique de 4NO₂-SA protonée dans le mélange (eau - dioxane).

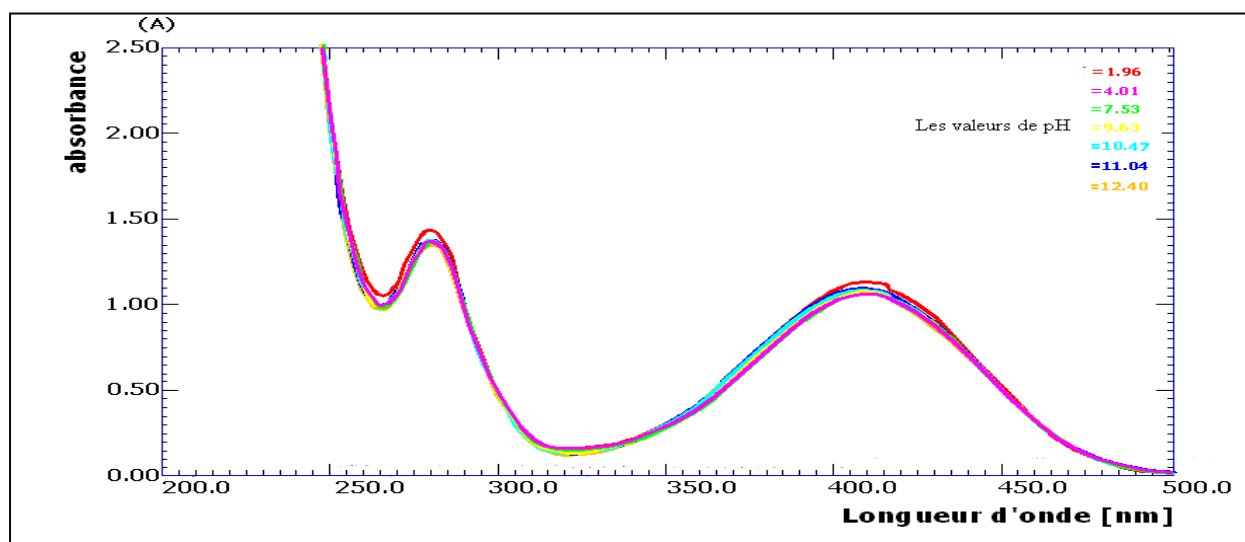
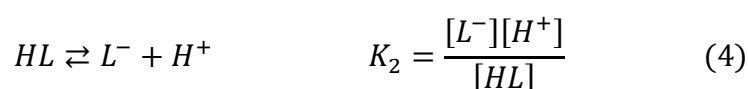


Figure III.24: Spectre électronique de 2-NO₂-SA protonée dans le mélange (eau – dioxane).

Les constantes de déprotonation de bases de Schiff obtenue par la méthode de titrage spectrophotométrique sont énumérés dans le tableau 15, les valeurs sont les moyennes d'au moins de trois résultats. Ces constantes sont définies par les équations 3 et 4 où HL représente la base de Schiff:



Où K_1 correspond à l'équilibre de déprotonation du groupe azote azométhine et K_2 à l'hydroxyl phénolique. Les valeurs de $\log K_1$ et $\log K_2$ de tous les bases de Schiff suggèrent que les déprotonations des espèces H_2L^+ et HL se déroulera en deux étapes distinctes.

La première et la seconde constantes de protonation de bases de Schiff à partir des données spectrophotométriques ont été calculées selon la méthode de régression linéaire basée sur les équations suivantes [19]:

$$(A_{\lambda} - A_{\lambda L}) \cdot 10^{pH} = -\frac{1}{K_1} \cdot A_{\lambda} + \frac{1}{K_1} \cdot A_{\lambda HL}$$

$$(A_{\lambda} - A_{\lambda H_2L}) \cdot 10^{-pH} = -K_2 \cdot A_{\lambda} + K_2 \cdot A_{\lambda HL}$$

Où:

$A_{\lambda H_2L}$ = absorbance de l'espèce H_2L à longueur d'onde λ .

$A_{\lambda HL}$ = absorbance de l'espèce HL^- à longueur d'onde λ .

$A_{\lambda L}$ = absorbance de l'espèce L^{2-} à longueur d'onde λ .

A_{λ} = absorbance à chaque point de titrage à longueur d'onde λ .

Les valeurs de $A_{\lambda H_2L}$ calculées avec les constantes de protonation des bases de Schiff ont été enregistrées avec les valeurs d'absorbance au début du titrage (à la région acide) dans le système protoné, les valeurs de $A_{\lambda HL}$ ont été obtenus au début de titrage dans le système non protoné, et les valeurs de $A_{\lambda L}$ ont été enregistrés avec les valeurs d'absorbance à la fin de la titrage, où la solution de titrage était suffisamment basique.

Pour nos composés, les λ_{max} caractéristiques sont 267 nm et 382 nm, alors que l'ensemble de ces observations conduit à proposer pour les anilinesalicylidènes que la diminution d'absorbance à 257 nm est due à la déprotonation du groupement azote azométhine et que l'augmentation de celle à 382 nm est le résultat de la déprotonation du groupement phénolate.

Tableau III.2: Valeurs de pK_1 et pK_2 des anilinesalicylidènes différemment substitués protonées dans le mélange (eau-dioxane) à 25°C.

Les constantes de protonation Les Anilinesalicylidènes	pK_1	pK_2
HSA	3.75	9.90
2CH ₃ -SA	3.53	9.80
3CH ₃ -SA	4.02	9.83
4CH ₃ -SA	4.20	9.85
2NO ₂ -SA	-	-
3NO ₂ -SA	2.61	9.70
4NO ₂ -SA	2.63	9.78
2Cl-SA	3.14	9.72
3Cl-SA	3.23	9.92
4Cl-SA	3.48	9.96

Pour le groupement nitro en position ortho, la constante de protonation est difficile à déterminer parce que le spectre reste le même pendant le titrage.

D'après les résultats trouvés, nous avons remarqué que les valeurs de pK_a calculées dans ce travail sont en bon accord avec des recherches publiées [6, 10, 46,16].

Nous remarquons que les valeurs des pK_{a1} pour les bases de Schiff protonées portant les substituants X en passant du l'ortho à para, suivent un ordre d'acidités croissantes.

L'ordre de l'acidité des dérivés du l'anilinesalicylidène est le suivant :

$$2-X < 3-X < 4-X$$

III.3. APPLICATION DE L'ACIDITE DE HAMMETT AU ANILINESALICYLIDENES DIFFEREMMENT SUBSTITUES :

Pour étudier quantitativement l'effet des substituants sur l'acidité de l'azote azométhine des anilinesalicylidènes différemment substitué dans le système eau-dioxane, une corrélation de Hammett de type linéaire a été proposée selon l'équation qui a été déjà présentée dans le premier chapitre :

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho \quad (5)$$

K et K_0 : représentent les valeurs des constantes de protonation correspondants respectivement aux anilinesalicylidènes substituées et non substituée.

σ : est une constante qui caractérise le substituant.

ρ : est la pente qui représente la constante de réaction.

Le terme (σ) ne dépend que du substituant. C'est donc une constante pour chaque substituant. Hammett et d'autres ont mesuré ces constantes avec la dissociation de l'acide benzoïque et de ses dérivés [17]. Ils les ont tabulées et on peut maintenant les utiliser pour toutes les autres réactions.

Il est à remarquer que la grande linéarité observée pour l'équation de Hammett ne s'applique pas aux substituants situés en position ortho. Ceci s'explique par une influence qui n'est pas seulement électronique mais aussi stérique comparativement au substituant situé en para ou en méta [74].

Le tableau suivant regroupe les constantes σ pour les substitutions méthyl, chloro et nitro dépendant de sa position, méta (σ_m) ou para (σ_p).

Tableau III.3 : la constante σ de Hammett pour les substituants utilisé dans ce travail [29].

Groupements	σ_m	σ_p
CH ₃	- 0.07	-0.16
Cl	+0.37	+0.23
NO ₂	+0.71	+0.79

Hammett a remarqué que les constantes d'acidité d'une grande variété des molécules organiques ont été affectées par les effets électroniques des substituants aromatiques. Il a proposé un deuxième paramètre, soit la constante de proportionnalité ρ qui est un indice de la sensibilité d'une réaction à l'effet électronique des substituants.

Ainsi en déterminant la pente du graphique du logarithme du ratio des constantes d'acidité en fonction de la constante de substituant σ , il est possible d'obtenir la constante de proportionnalité ρ . Le signe et la valeur absolue de cette constante, qui est spécifique à chacune des réactions, est une source d'information importante sur le mécanisme d'une réaction.

La détermination de la constante ρ constituant donc un outil quantitatif important pour une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels, mais aussi pour prédire les constantes d'acidité avec d'autres substituants que ceux étudiés.

Pour ce faire, nous avons déterminé le rapport logarithmique des constantes d'acidité, pour pouvoir tracer le graphique lié à l'équation (5).

$$\Delta pK_1 = \sigma\rho \quad (6)$$

Il nous sera donc possible d'évaluer la constante ρ , puisque nous connaissons le rapport des constantes d'acidité pour chacune des nos composés, et les constantes σ sont connues pour tous les substituants utilisés dans ce travail.

III.3.1. Détermination de la constante de réaction ρ de Hammett à partir des pK_a déterminé par titrage acido-basique

La détermination de la constante de proportionnalité ρ est simple à effectuer : il suffit de tracer le ΔpK_1 (qui correspond dans notre cas au logarithme du ratio des constantes d'acidité du groupement azote azométhine) en fonction de la constante de substituant σ et de déterminer la pente de la droite.

Dans le tableau III.4, on résume les valeurs des constantes de Hammett (σ) des anilinesalicylidènes substitués en position méta et para par les groupements méthyl, chloro et nitro, ainsi que les ΔpK_1 qui sont calculés comme suit pour les deux systèmes étudiés:

$$\Delta pK_1 = pK_1 - pK_{1(0)} \quad (7)$$

D'où :

$pK_{1(0)}$: est la constante d'acidité de l'anilinesalicylidène non substitué (molécule de référence) calculée à partir des courbes de titrage.

pK_1 : est la constante d'acidité des anilinesalicylidènes substitués calculée à partir des courbes de titrage.

Tableau III.4 : ΔpK_1 des anilinesalicylidènes différemment substitué et la constante de Hammett relative dans le système eau – dioxane.

Les Anilinesalicylidènes Substitués	3CH ₃ -SA	4CH ₃ -SA	3NO ₂ -SA	4NO ₂ -SA	3C-ISA	4Cl-SA
La constante de Hammett (σ)	-0.07	-0.16	0.71	0.79	0.37	0.23
ΔpK_1 (eau – dioxane)	-0.1	0.15	-1.5	-1.57	-1.2	-0.92

Le signe de la constante σ montre combien un groupement est donneur ou attracteur relativement à la molécule de référence. La valeur absolue de σ nous indique que ces groupements ont un effet inductif ou mésomère.

D'après le tableau III.4, on remarque que les valeurs négatives de σ pour le substituant méthyl montre que ce groupement présente un caractère électrodonneur, par contre les valeurs positives de σ reflètent un caractère électroattracteur pour les groupements chloro et nitro.

Les valeurs absolues des constantes des substituants σ regroupées dans le tableau III.4, indiquent que les valeurs des constantes dans le cas du groupement nitro sont supérieures à celles des groupements méthyl et chloro. Ceci confirme que l'effet mésomère du groupement nitro est prédominant dans les deux positions méta et para par rapport au groupement azote azométhine.

A cause de leurs faibles valeurs de σ , les groupements méthyl et chloro reflètent un effet inductif dans les deux positions.

A partir des données du tableau III.4, on peut tracer la courbe qui représente l'équation de Hammett. Sur la figure III.25, on représente les variations de pK_1 en fonction de la constante des substituants σ de tous les composés porteurs des groupements méthyl, chloro et nitro en position méta et para dans le système eau - dioxane.

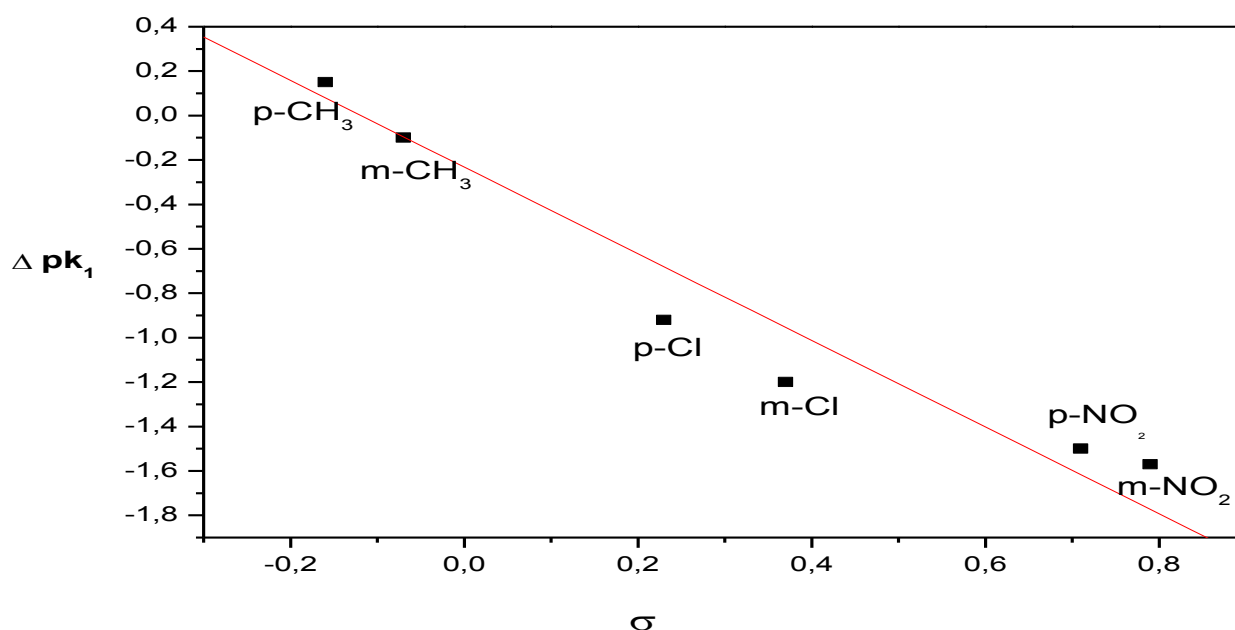


Figure III.25 : ΔpK_1 de l'anilinesalicylidène substitué en fonction de la constante de Hammett dans le mélange (eau - dioxane)

La première remarque que l'on peut tirer de ces deux courbes est la linéarité de l'équation de Hammett. Il a été montré qu'il existe plusieurs réactions présentant une absence de linéarité [58].

Un autre élément qui ressort de ce graphique est la présence d'une seule droite reliant les points de tous les substituants. En effet, nous aurions pu observer un point d'inflexion entre les groupements électrodonneurs et ceux électroattracteurs.

Nous avons effectué la régression linéaire de la droite, nous permettant ainsi d'identifier la constante de proportionnalité ρ , qui est de (2.21). Cette valeur nous informe sur le mécanisme réactionnel.

La valeur positive de la constante de réaction nous informe que les substituants électrodonneurs baissent la dissociation tandis que les groupements électroattracteurs l'augmentent [27].

Ces résultats est en accord avec les valeurs obtenus lors de l'étude du titrage acido-basique ; c'est à dire la détermination des constantes d'acidités pK_a des anilinesalicylidènes substitués.

Pour les composés porteurs du groupement électrodonneur méthyl les pK_a supérieurs à celles des autres composés porteurs des groupements attracteurs chloro et nitro (tableaux III.1 et III.2). La déprotonation dans les composés porteur du groupement électrodonneur est faible (diminution de la dissociation) et dans le cas des autres composés la déprotonations est facile (dissociation rapide), ce qui est en faveur de la valeur de la constante de réaction $\rho = - 2.21$ pour le système eau-dioxane.

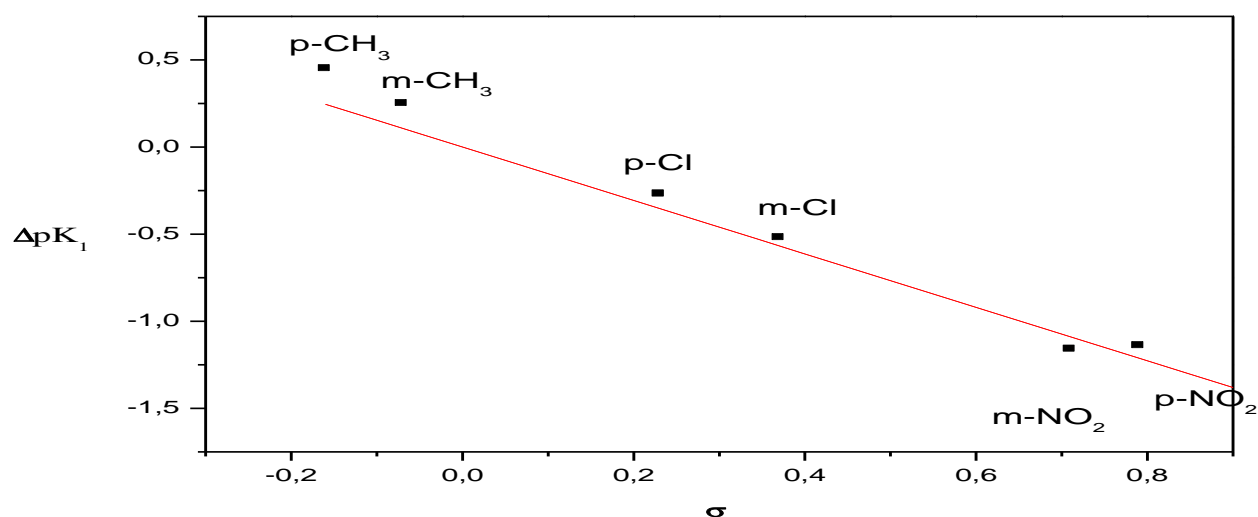
III.3.2. Détermination de la constante de réaction ρ de Hammett a partir des pK_a déterminé par titrage spectrophotométrique

Après avoir déterminé les constantes de déprotonation de chacune de nos substituants à partir de la méthode de titrage spectrophotométrique dans le système eau-dioxane, une équation de Hammett sera appliquée sur ces résultats afin de prédire l'effet électronique de chaque groupement.

Pour ce faire, nous avons déterminé le rapport logarithmique des constantes d'acidité, pour pouvoir tracer le graphique lié à l'équation (5).

Tableau III.5 : ΔpK_1 des bases de Schiff et la constante de Hammett relative dans le mélange (eau-dioxane).

Les hydroxy bases de Schiff	2CH ₃ -SA	4CH ₃ -SA	3NO ₂ -SA	4NO ₂ -SA	3Cl-SA	4Cl-SA
La constante de Hammett (σ)	-0.07	-0.16	0.71	0.79	0.37	0.23
ΔpK_1 (eau-dioxane)	0.27	0.45	-1.14	-1.12	-0.52	-0.27

**Figure III.26** : ΔpK_1 de l'anilinesalicylidène substitué en fonction de la constante de Hammett dans le mélange (eau - dioxane).

Comme le montrent la figure III.26, d'excellentes corrélations linéaires régissent l'influence du substituant X sur la constante de protonation de l'azote azométhine.

Pour les deux méthodes de titrage, les valeurs de ρ sont négatives et se situent entre (-1,86 et -2,21) ce qui signifie que la réaction est sensible de l'effet du substituant électrodonneur.

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE ET DE DISTRIBUTION DES HYDROXYBASES DE SCHIFF DANS UN SYSTEME A DEUX PHASES ET EXTRACTION DU CUIVRE(II)

L'objet de cette partie est d'étudier le comportement acido-basique des anilinesalicylidènes différemment substitués dans un système à deux phases et sera être réaliser par un titrage pH-métrique et titrage spectrophotométrique.

Ces études s'avèrent complémentaires de celles concernant le comportement acido-basique dans un système homogène de nos bases de Schiff en ce sens qu'elles nous permettront de rapprocher les conditions opératoires de l'extraction liquide-liquide des métaux.

Le même comportement acido-basique dans un milieu à deux phases dans des solvants a polarité différentes, a en plus des titrages pH-métrique sont étudiés par spectroscopie électronique.

En effet l'utilisation de la spectroscopie UV, nous permettra, outre les informations déduites des titrages pH-métriques de déterminer pour nos bases de Schiff leur mode d'absorption et de le comparer à celle déterminé en système homogène dans le chapitre précédent.

Nous clorons enfin ce chapitre par l'étude de la distribution de nos composés dans le système à deux phases. Une telle étude visera l'établissement pour chaque bases de Schiff de ses constantes d'acidité et de distribution et de corrélérer éventuellement la valeur de chacune de ses constantes avec l'effet du substituant sur la partie aniline.

IV.1. ETUDE DU COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE PAR TITRAGE PH-METRIQUE DANS UN SYSTEME A DEUX PHASES

IV.1.1. Partie Expérimentale

IV.1.1.1. Produits et matériels utilisés

- Le pH-mètre utilisé dans ce travail est de la marque OHAUS, combiné avec une électrode de verre, qui a été normalisée en utilisant des solutions tampon de pH 4,7 et 10.
- Les solvants utilisés sont :
 - Chloroforme de formule brute CHCl_3 : est commercialisé auprès de Scharlau, de pureté égale à 99.6% et sa masse molaire est de 119.38 g/mol.
 - 4-méthyl-2-pentanone (MIBK) de la formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$: commercialisé par Sigma Aledrich ; de pureté égale à 98.5% et du masse molaire de 100.16 g/mol.

- Cyclohexane (C_6H_{12}) : est commercialisé auprès de Biochem ;sa pureté est de 99.5% et du mase molaire égale à 84.16 g/mol.
- L'acide chlorhydrique de formule brute HCl : fournit par BIOCHEM, de masse molaire égale à 100,46g/mol et de pureté de 70-72%.
- L'hydroxyde de sodium de formule brute NaOH est commercialisé par BIOCHEM, la masse molaire égale à 40g/mol et la pureté de 98%.

IV.1.1.2. Mode opératoire

Dans une cellule de verre thermorégulée, 30 ml d'une solution aqueuse $10^{-2}M$ de NaOH sont mélangés à 30 ml d'une solution de base de Schiff $10^{-2}M$ dans trois différents systèmes de solvant de polarité différente tels que le chloroforme, MIBK et le cyclohexane. Le tout est laissé sous agitation magnétique et à température ambiante pendant 30 minutes.

Le mélange est ensuite titré à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique $10^{-2}M$.

IV.1. 2. Discussion des résultats

Pour une meilleure lecture des résultats, nous avons étudié le comportement de nos composés dans des trois différents systèmes de solvants de polarité différente tels le chloroforme, le cyclohexane et le MIBK.

Les courbes obtenues lors du titrage de nos bases de Schiff dans les différents systèmes étudiés sont représentées sur les figures suivantes :

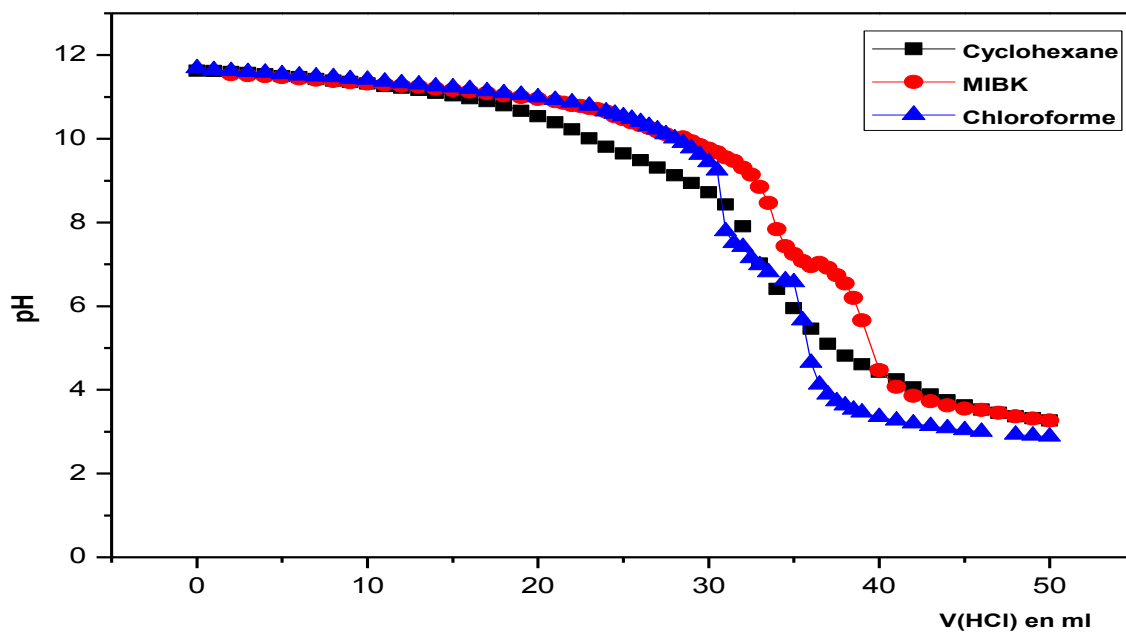


Figure IV.1: Titrage pH métrique de l'anilinesalicylidène 10^{-2} M par HCl 10^{-2} M dans les trois différents systèmes étudiés.

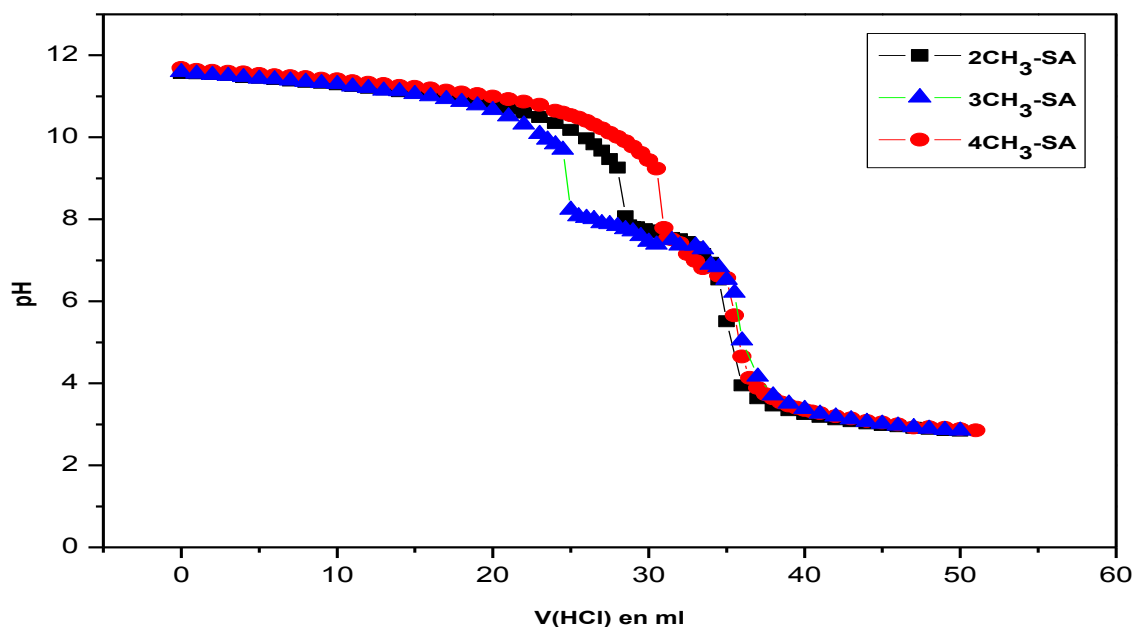


Figure IV.2: Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée en groupement méthyl par HCl dans le système (eau - chloroforme).

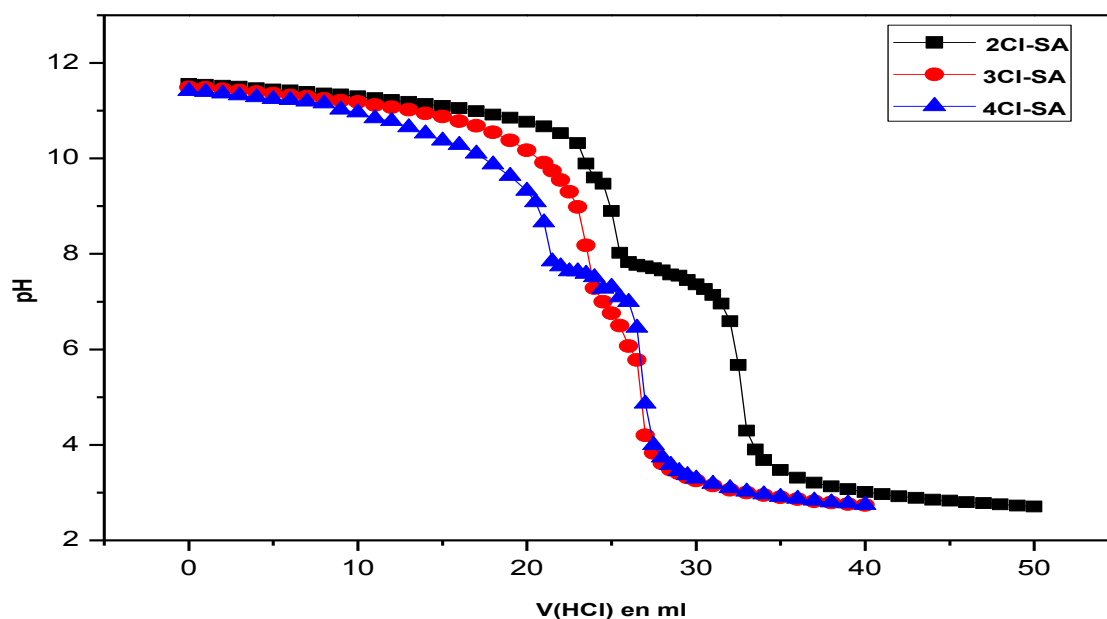


Figure IV.3: Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée en groupement chloro par HCl dans le système (eau - chloroforme).

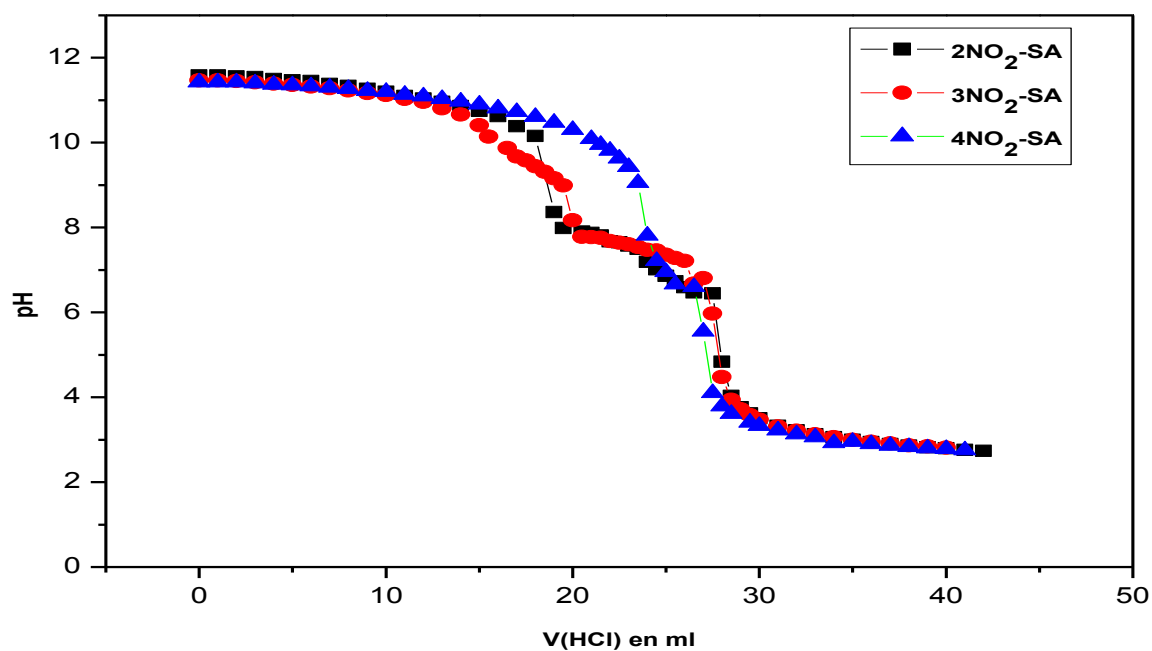


Figure IV.4: Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène substituée en groupement nitro par HCl dans le système (eau - chloroforme).

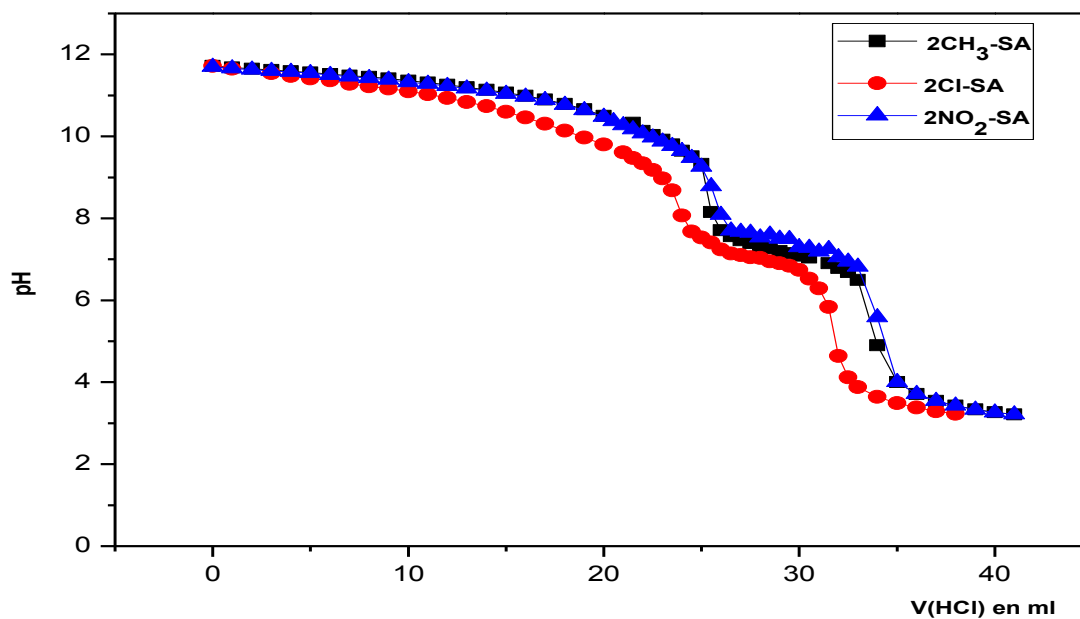


Figure IV.5: Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène différemment substituée par HCl dans le système (eau - MIBK).

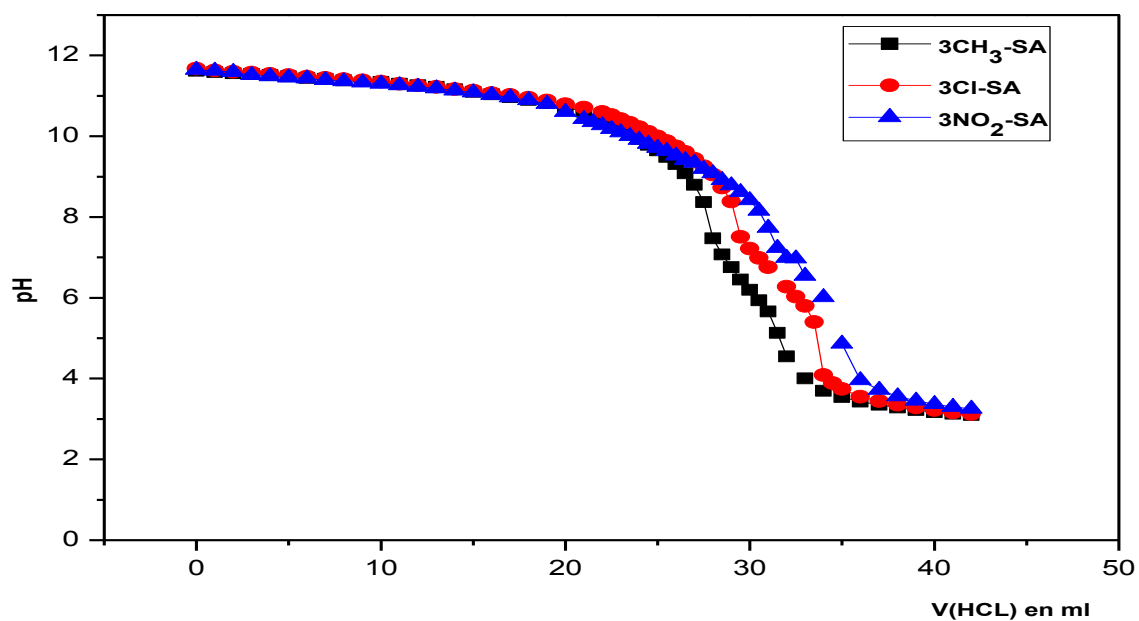


Figure IV.6: Courbe de titrage de l'anilinesalicylidène différemment substituée par HCl dans le système (eau -cyclohexane).

Nous observons pour tous les composés l'obtention de deux vagues de basicité bien distinctes ; où la première correspond à la neutralisation par HCl des sels (phénolates ou OH phénolique) préalablement formés par action de la soude sur nos composés, et la deuxième correspond à la protonation de l'azote du groupement imine.

D'après les courbes obtenues et précisément concernant les premières vagues de titrage ; on observe certaines sont assez proches les unes des autres, par contre d'autres présentent des écarts assez importants. Ces derniers peuvent être dus aux basicités différentes de ce groupement dans les différents composés (basicités probablement dus aux effets des substituants et de la polarité différent des solvants) et la distribution de ces derniers après déprotonation entre les deux phases organique et aqueuse.

Concernant la structure des bases de Schiff et plus particulièrement la non coplanéité des deux noyaux aromatiques, les différents substituants sur la partie aniline ne devraient avoir aucune influence sur la basicité du OH phénolique (chapitre III), donc ces écarts observés seraient dus par l'effet de la distribution. L'explication de tous ça ne pourrait donc se faire qu'à la lumière de l'étude détaillée de ce phénomène réalisée et discutée ultérieurement.

Pour les deuxièmes vagues qui caractérisent la protonation du groupement azote azométhine, elles présentent parfois aussi des écarts assez importants et l'étude de ce phénomène est bien détaillée dans le chapitre précédent.

Nous pouvons considérer, une fois les premières vagues obtenus, que la protonation du groupement OH phénolique a transféré nos composés de la phase organique vers la phase aqueuse. Ce transfert de phase s'accompagne obligatoirement et dans chacun des cas par l'établissement d'une liaison hydrogène entre l'hydroxyle formé et l'azote du groupement imine, ceci stabilise les substrats et rend difficile la protonation de l'azote.

IV.2. ETUDE DE DISTRIBUTION DANS UN SYSTEME A DEUX PHASES

IV.2.1. Partie Expérimentale

IV.2.1.1. Produits et matériels utilisés

- Les mêmes produits utilisés dans la première partie comme les différents trois solvants, l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium, sont aussi utilisés dans cette partie.
- Spectroscopie ultra-violet : les spectres pour nos composés ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre de type Perkin Elmer UV/Vis spectrometer Lambda dans les différents systèmes, en utilisant des cuves de quartz de 1cm d'épaisseur entre 500 et 200 nm avec une concentration de $10^{-4}M$.

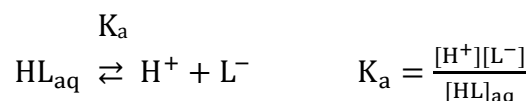
IV.2.1.2. Mode opératoire

20 ml d'une solution $10^{-2} M$ de bases de Schiff dans trois différent système de solvant à polarité différentes tels que : le chloroforme, le cyclohexane et le MIBK, sont additionnées à 20ml de la phase aqueuse, le tout se mettre sous agitation magnétique. Le pH du mélange est déplacé par chaque ajouts successifs d'une solution de soude 0.1M. Pour chaque valeur de pH établi, le mélange est maintenu sous agitation pendant 30 minutes. Un prélèvement est alors effectué dans la phase aqueuse et puis analysé par spectroscopie électronique UV-VIS.

IV.2. 2. Discussion des résultats

Le mode de distribution de nos bases de Schiff dans les trois systèmes de solvant étudiés a été réalisé par spectroscopie électronique UV-Vis en suivant l'évolution de l'absorbance de la phase aqueuse en fonction de la valeur de pH.

Dans un système à deux phases, l'une aqueuse et l'autre organique, le comportement d'un extractant HL est régi par les équilibres suivants :





K_d : constante de distribution de (HL) d'une phase à une autre.

K_a : constant de dissociation acide, appelée aussi constante d'ionisation.

K_a / K_d : constante d'acidité dans le système à deux phases liquide, aqueuse et organique.

Le traitement des résultats peut se faire :

- Graphiquement (méthode de distribution).
- Directement (courbe de titrage).

Soit : V le volume total de la phase aqueuse.

X le volume de soude ajouté après neutralisation de l'acide.

V_{org} le volume de la phase organique.

On peut écrire :

$$[L^-] = \frac{X[OH^-]}{V} \quad (8)$$

$$[HL]_{org} = [HL]_{0\ org} - [L^-] \frac{V}{V_{org}} \quad (9)$$

$$d = \frac{[HL]_{org}}{[L^-]} \quad (10)$$

a. Méthode directe :

$$\text{Si } d = 1 \text{ on a } [HL]_{org} = [L^-] \text{ alors on obtient } pH = \log (K_d / K_a) \quad (11)$$

On détermine le volume de soude qui remplit cette condition et la valeur de $\log K_d / K_a$ découle alors d'une simple lecture du pH correspondant au volume de soude sur la courbe de titrage.

b. Méthode graphique :

$$\text{On a :} \quad K_a = K_d \frac{[H^+][L^-]}{[HL]_{org}}$$

De l'équation (10), on tire l'égalité suivante :

$$d = \frac{K_d}{K_a} [H^+]$$

La courbe $\log d = f(\text{pH})$ est une droite de pente -1, son intersection avec l'axe des pH, permet de déterminer la valeur de $\log K_d / K_a$.

Les spectres obtenus lors de ce titrage de quelques nos composés sont présentés sur les figures IV.7-IV.18 et d'autres spectres sont présentés dans l'annexe.

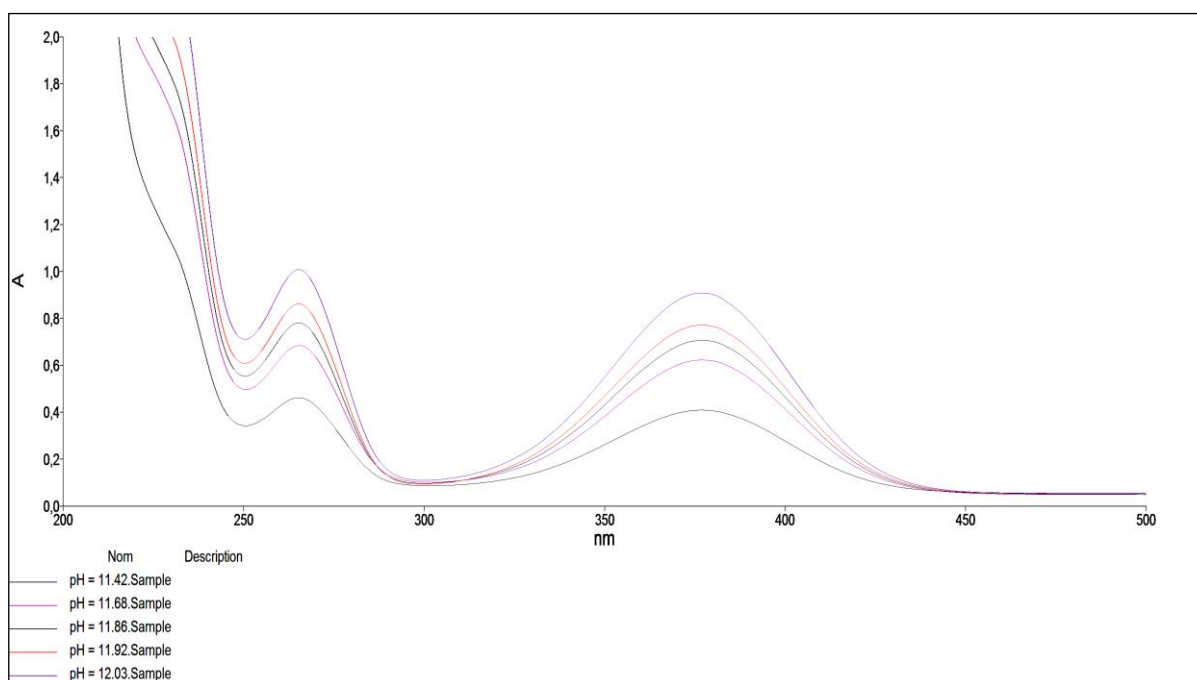


Figure IV.7 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène non substituée de la phase aqueuse dans le système chloroforme-eau.

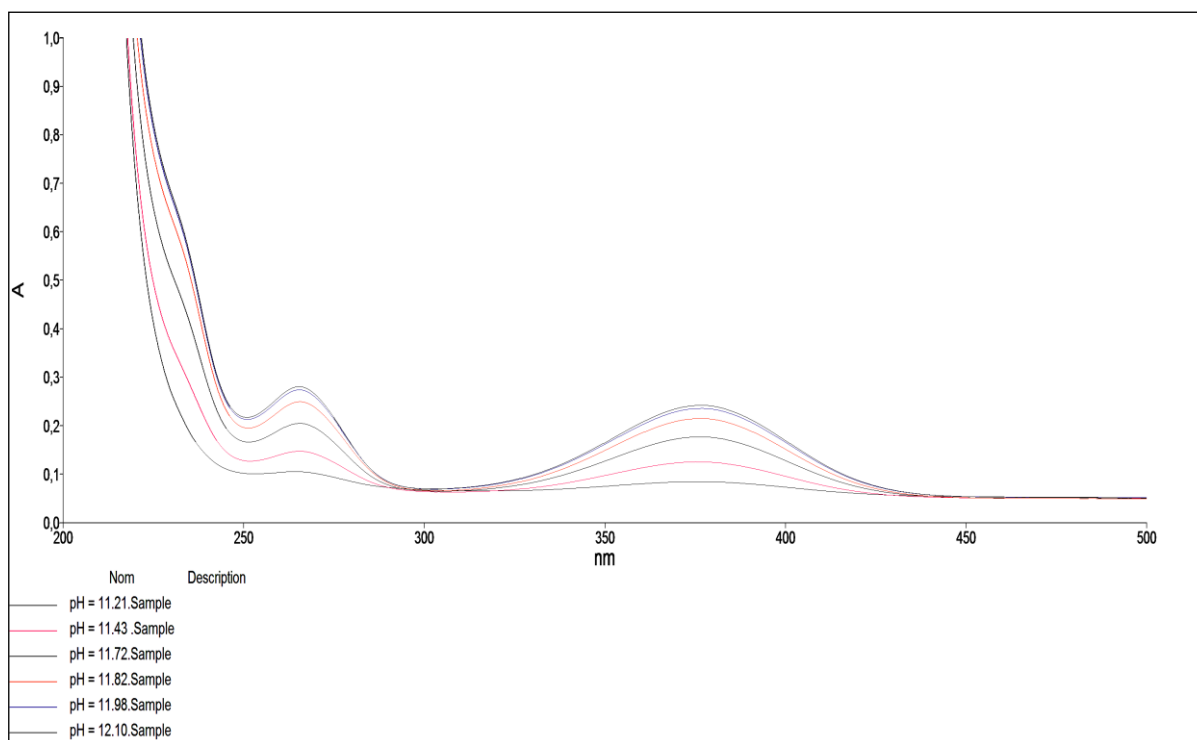


Figure IV.8 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le méthyl en position ortho dans le système (chloroforme-eau).

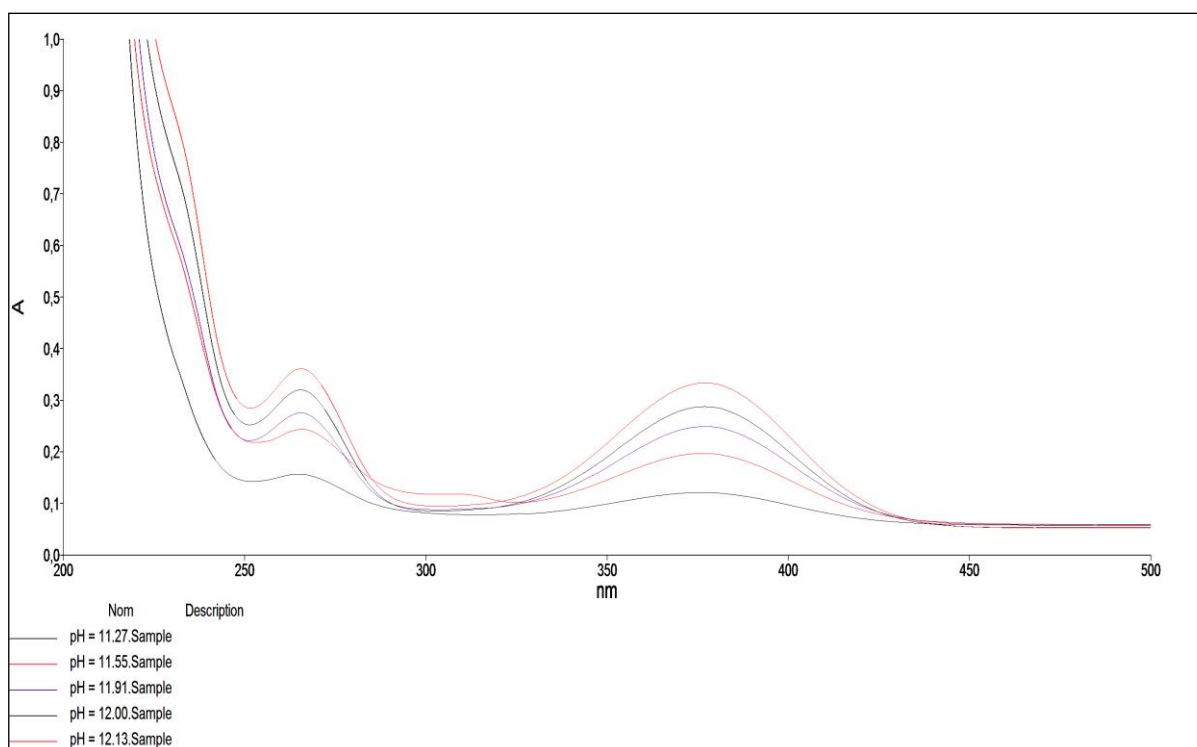


Figure IV.9 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le méthyl en position méta dans le système (chloroforme-eau).

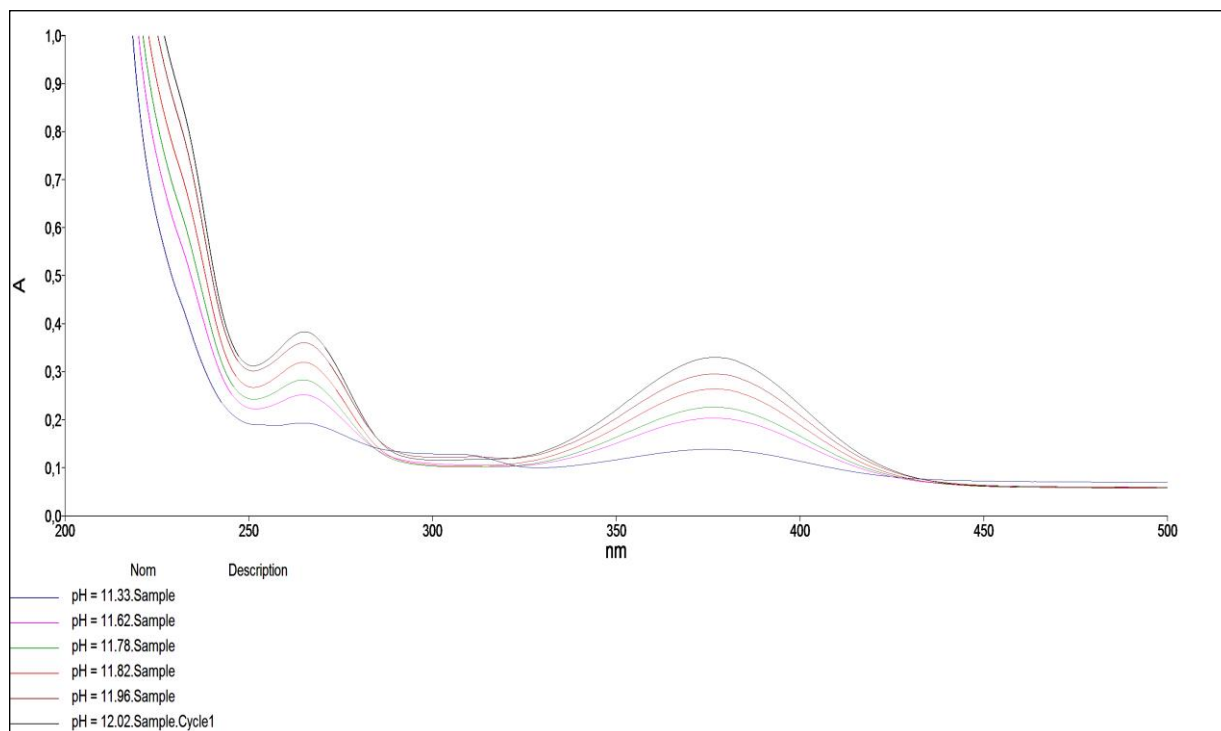


Figure IV.10 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le méthyl en position para dans le système (chloroforme-eau).

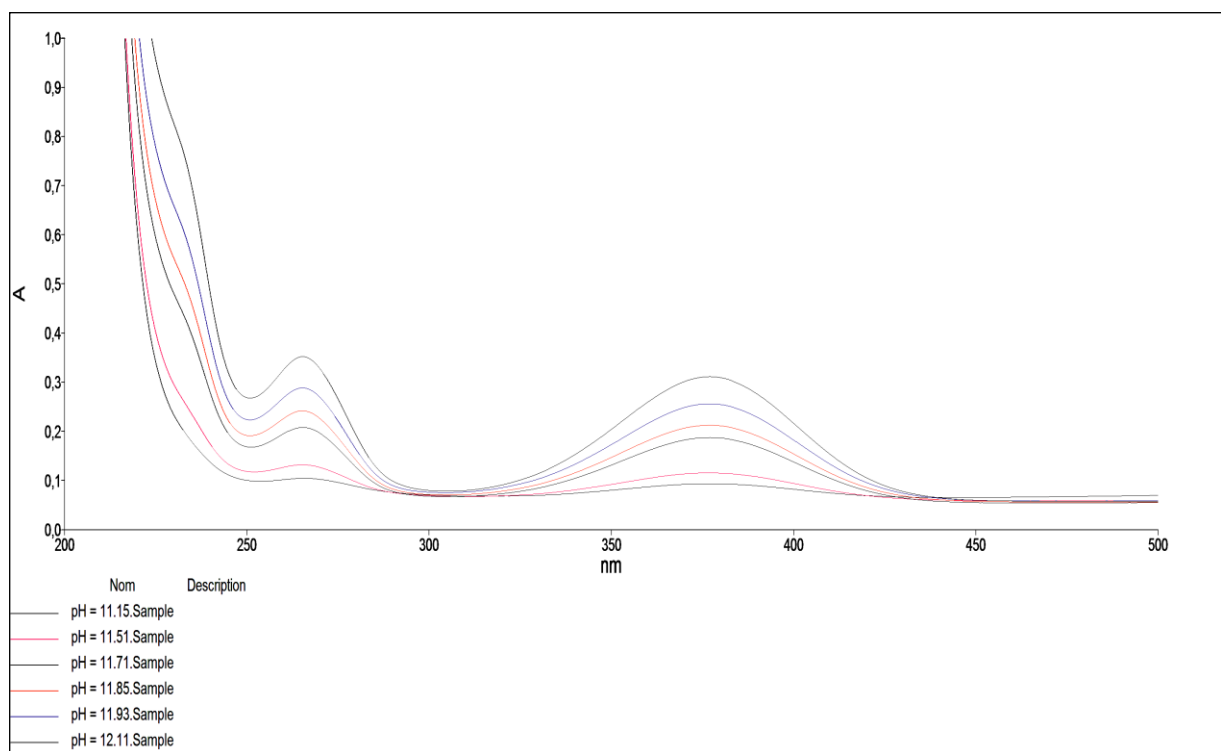


Figure IV.11 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le chloro en position ortho dans le système (chloroforme-eau).

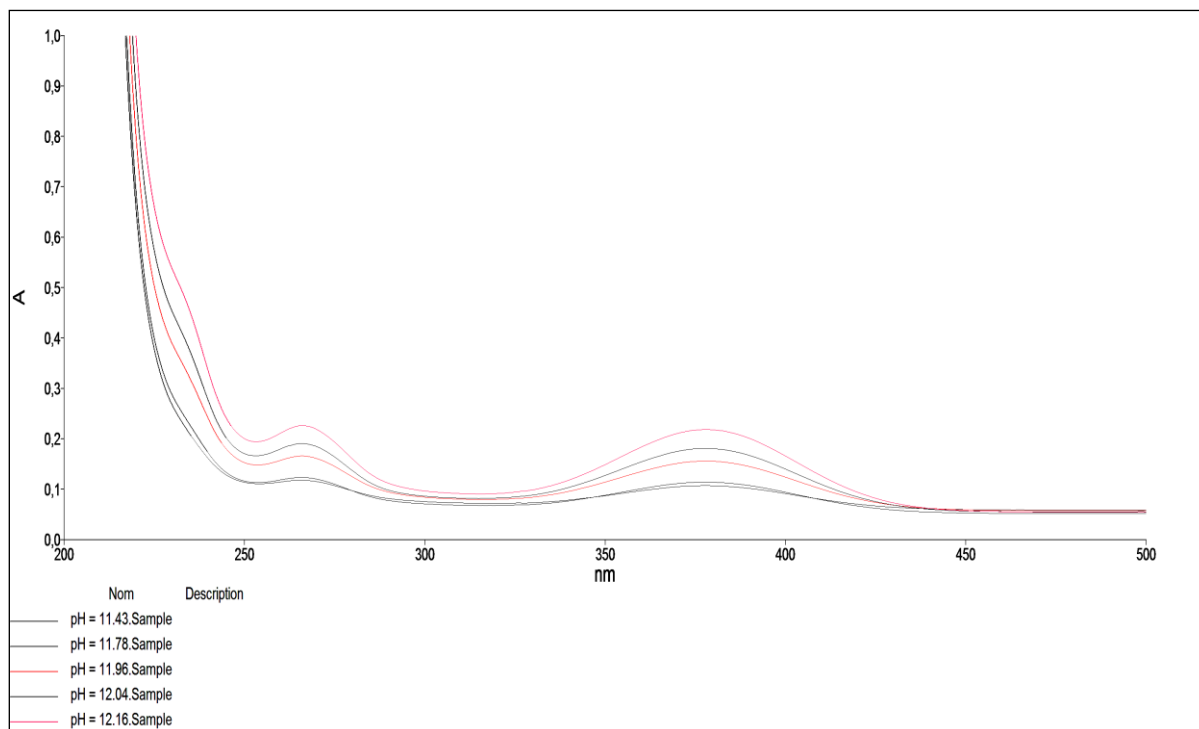


Figure IV.12 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le chloro en position méta dans le système (chloroforme-eau).

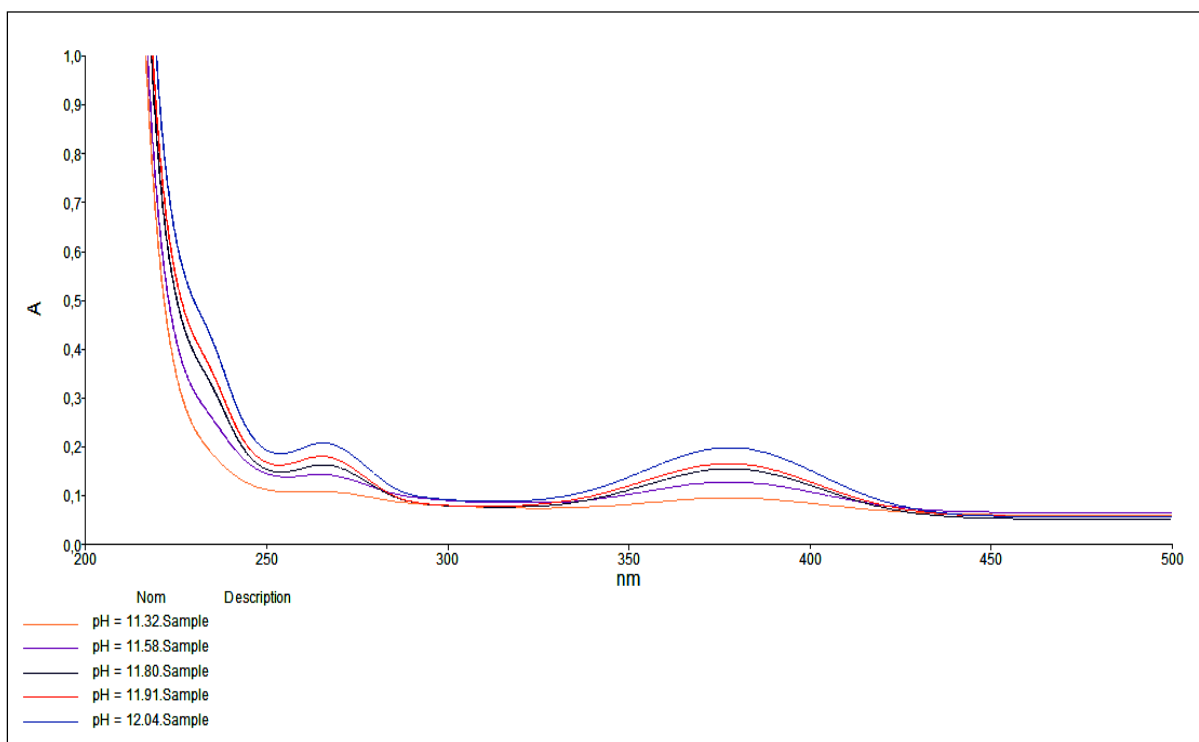


Figure IV.13 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le chloro en position para dans le système (chloroforme-eau).

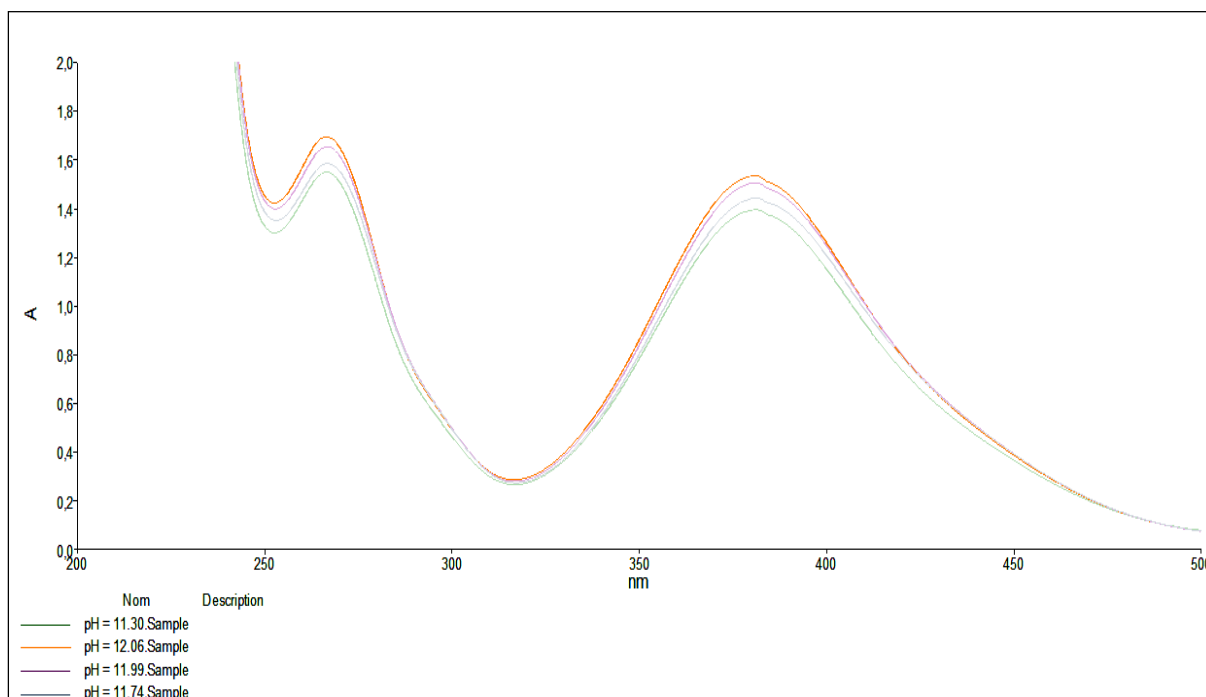


Figure IV.14: Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le nitro en position ortho dans le système (chloroforme-eau).

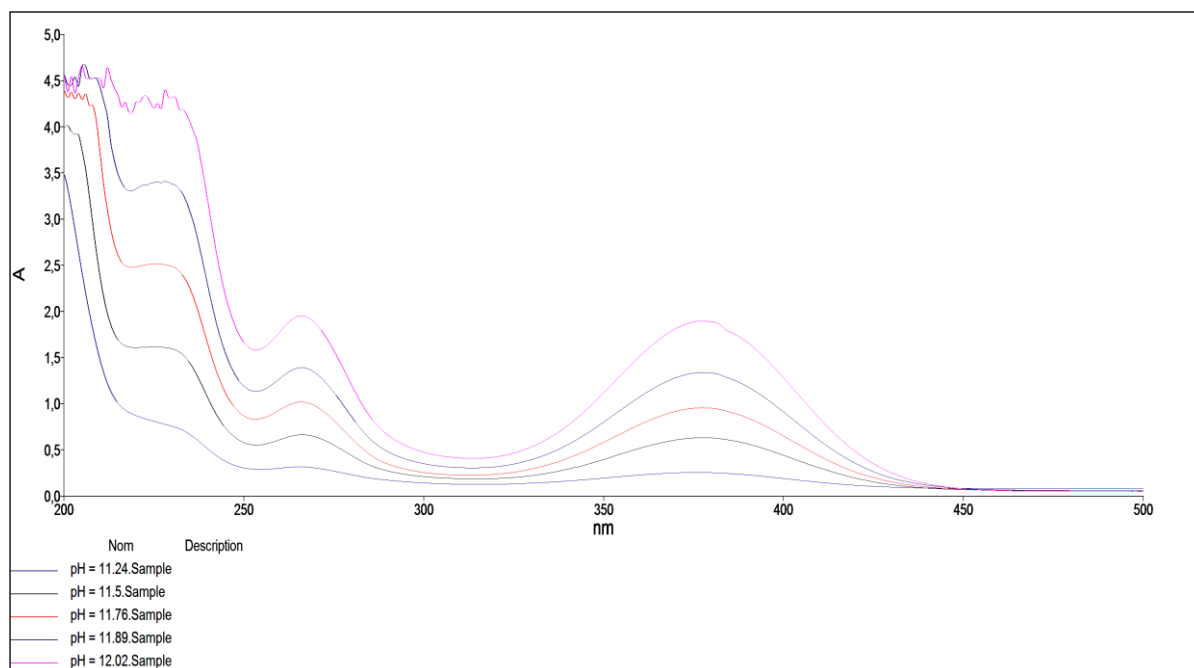


Figure IV.15: Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le chloro en position méta dans le système (cyclohexane-eau).

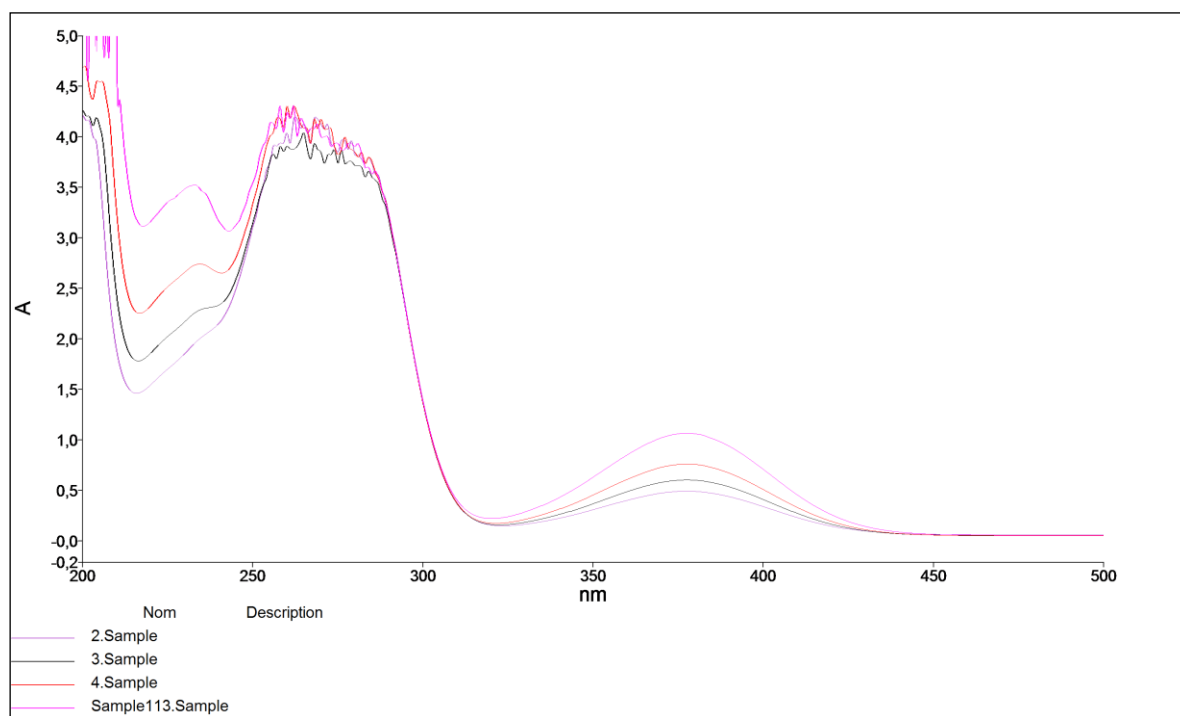


Figure IV.16: Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le méthyle en position para dans le système (MIBK-eau).

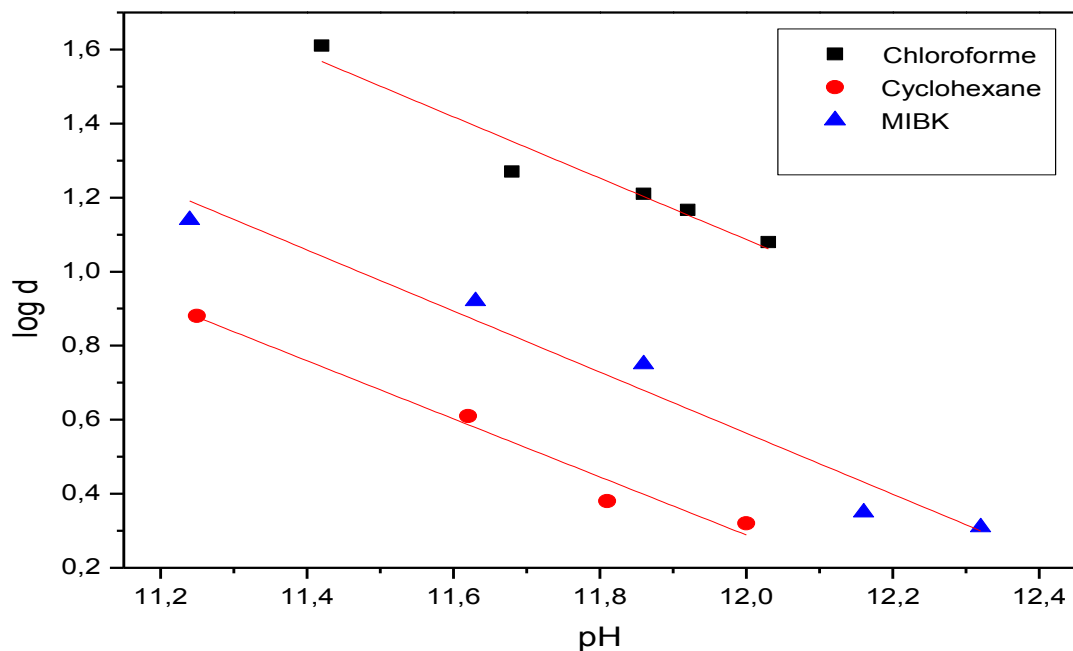
D'après les figures précédentes on remarque que l'allure des spectres s'avère analogue à celles déjà évoquée dans le cas de l'étude de comportement de ces mêmes bases de Schiff dans le milieu homogène. Ils sont caractérisés par deux bandes distinctes principaux dont la première large, centré à environ 376 nm et la seconde plus aigue à 270 nm.

Le composé substitué par le groupement nitro en positions ortho (figure IV.14) possède un épaulement supplémentaire autour de 430 nm qui pourrait être dû à la présence de la forme cétonique. On remarque pour ce groupement et comme nous avons déjà vus dans le chapitre précédent que quelque soit la variation du pH aucun changement du spectre est signalé, les spectres obtenus dans ce cas sont ceux de la forme cétonique des hydroxybases de Schiff.

L'élévation du pH de la solution s'avère engendrer une augmentation de l'intensité de ces deux bandes dans chacun des trois systèmes. Ceci devient compréhensible si on considère que l'élévation du pH déplace l'équilibre dans le sens de la formation du sel correspondant à la base de Schiff et augmente sa concentration dans la phase aqueuse.

L'utilisation de la méthode de calcul dite de distribution nous a permis par ailleurs de tracer pour chacune des nos bases de Schiff la courbe ($\log d$) en fonction de l'élévation du pH,

et donc de suivre leur distribution dans les différents solvants étudiés; et les courbes qui représentent ce phénomène sont résumées dans les figures suivantes:



FigureIV.17: Distribution de l'anilinesalicylidène non substitué en fonction du pH de la phase aqueuse dans les trois systèmes étudiés.

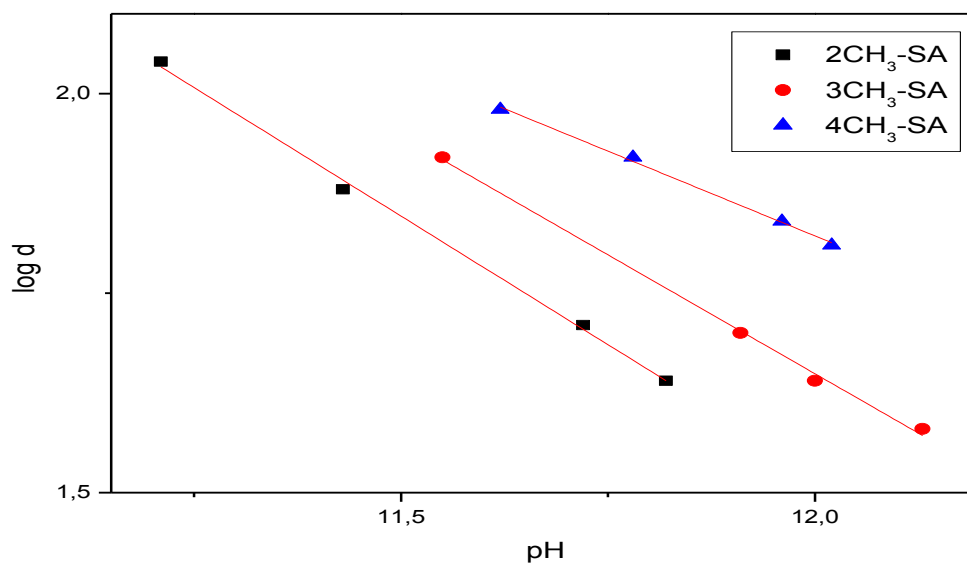


Figure IV.18: Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement méthyl en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-chloroforme.

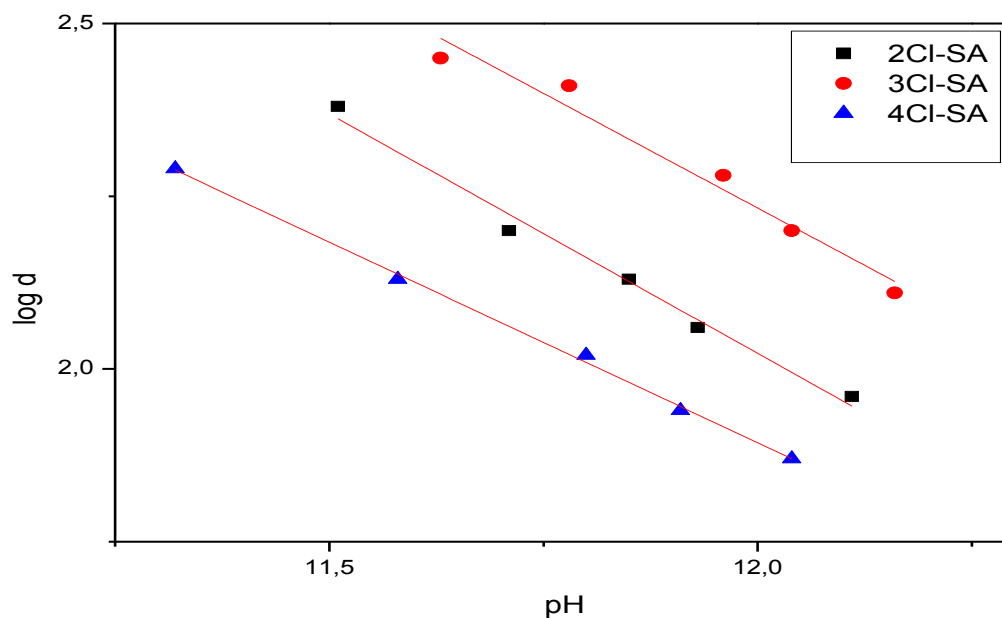


Figure IV.19: Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement chloro en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-chloroforme.

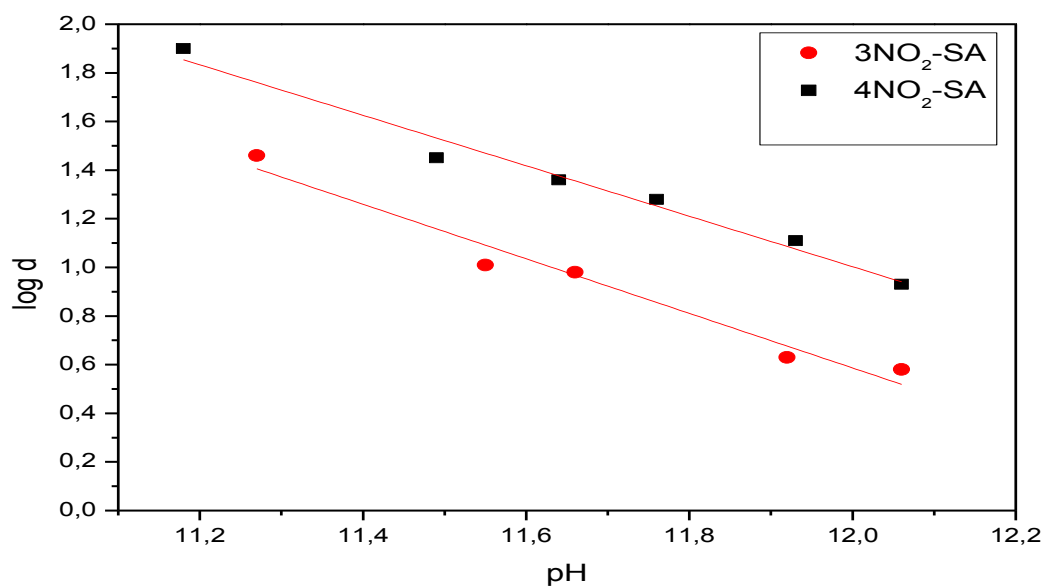


Figure IV.20: Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement nitro en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-chloroforme.

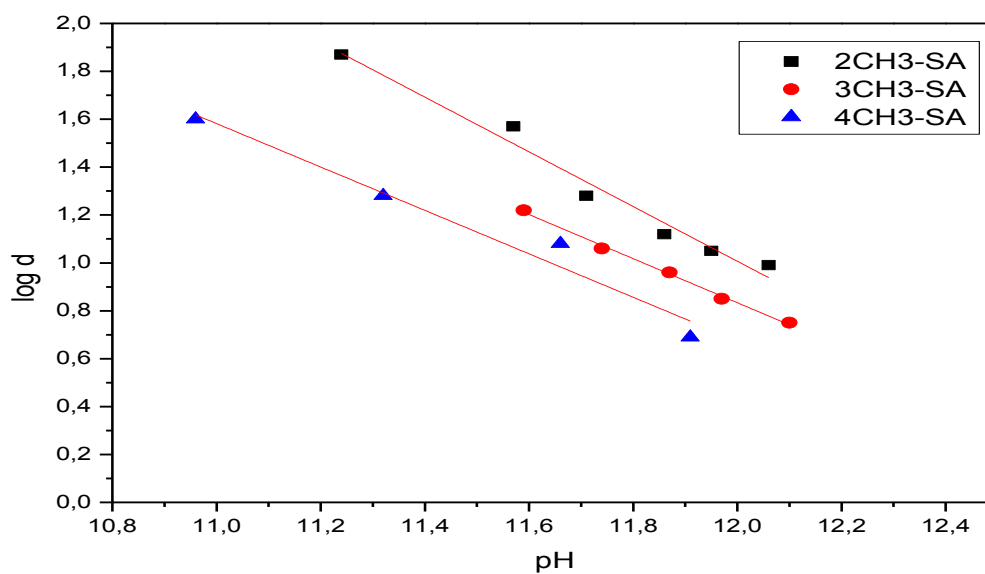


Figure IV.21: Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement méthyle en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-cyclohexane.

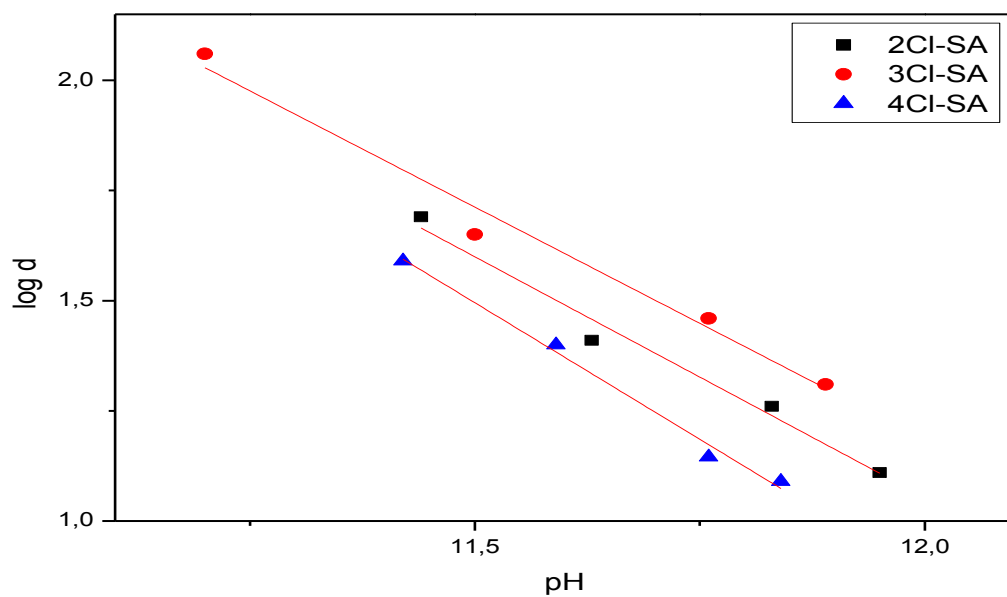


Figure IV.22: Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement chloro en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-cyclohexane.

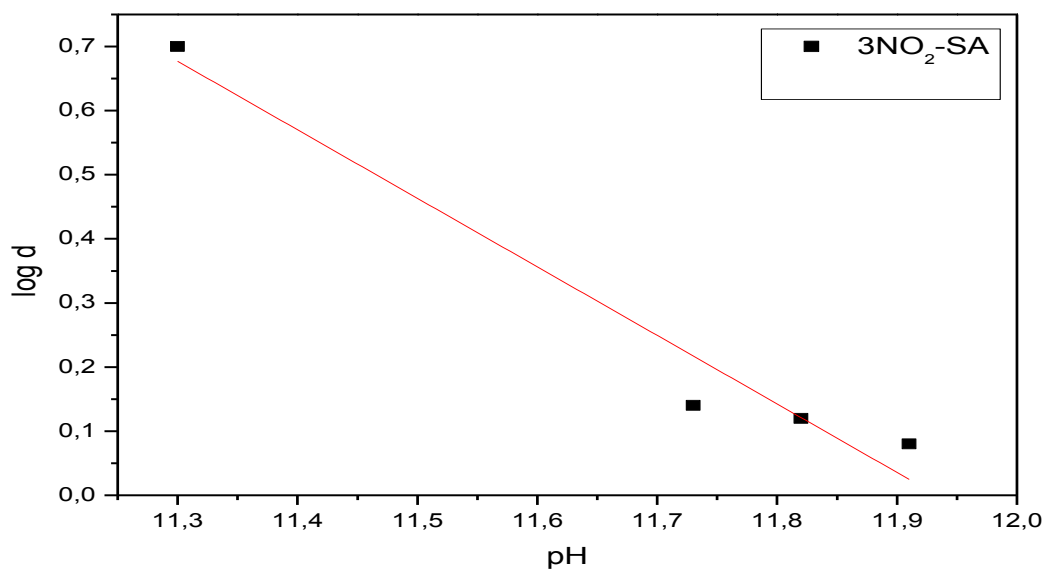


Figure IV.23: Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement nitro en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-cyclohexane.

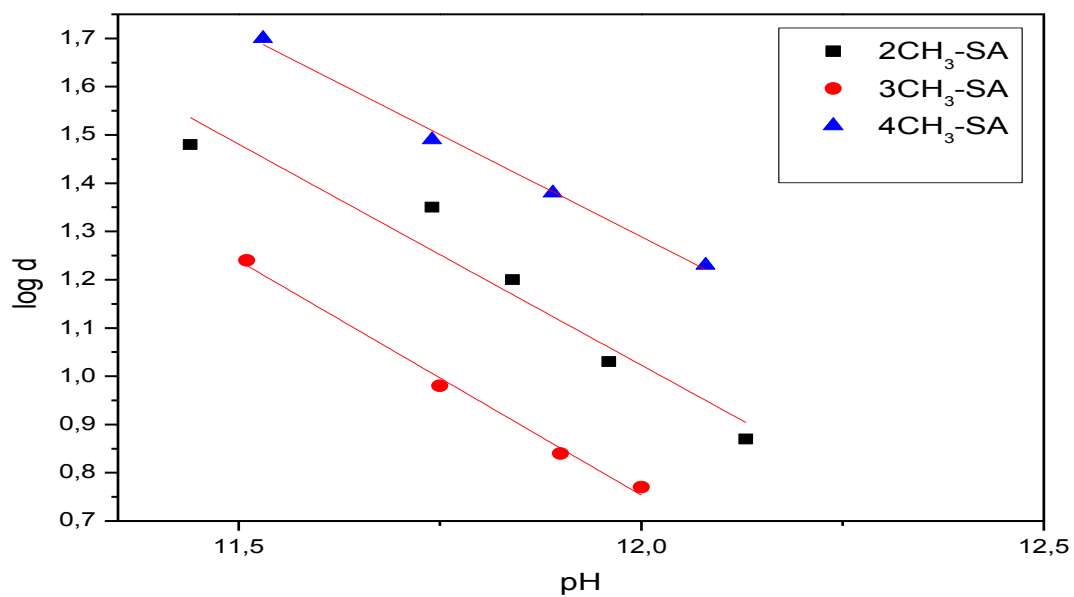


Figure IV.24: Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement méthyl en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-MIBK.

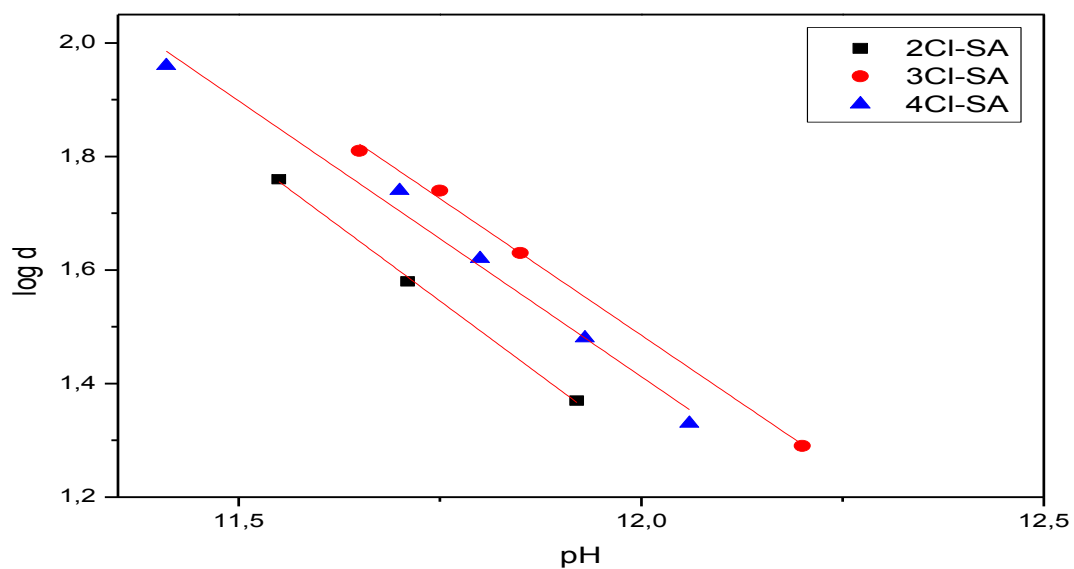


Figure IV.25: Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement chloro en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-MIBK.

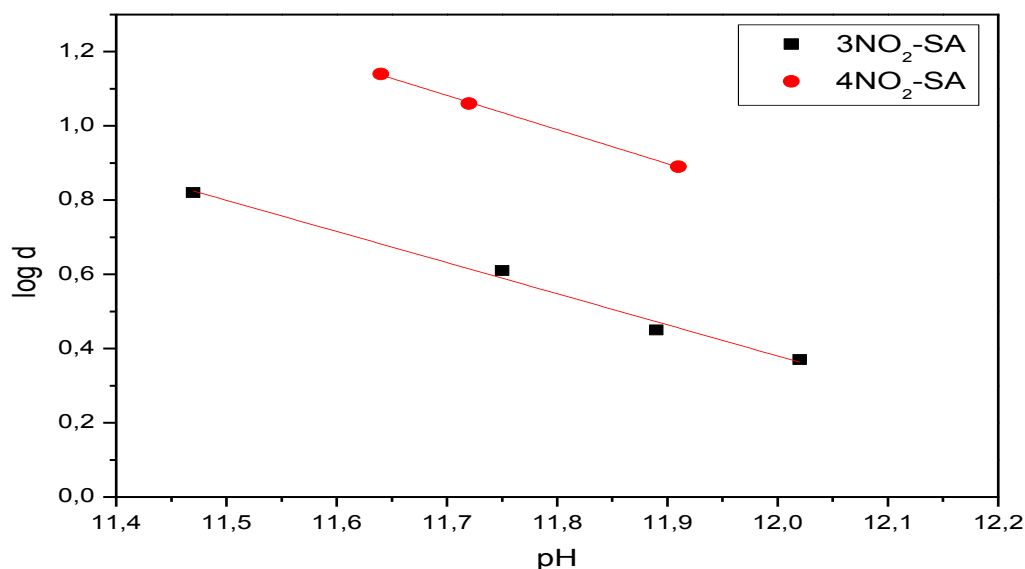


Figure IV.26: Distribution de l'anilinesalicylidène substitué en groupement nitro en fonction du pH de la phase aqueuse dans le système eau-MIBK.

D'après les courbes obtenues on remarque qu'ils sont tous des droites de pente égale à (-1). Afin d'interpréter ces écarts, il faut bien d'établir les valeurs des constantes $\log K_d / K_a$ pour chacun de nos composés.

Le calcul de ces constantes se fait par l'utilisation de l'équation citée dans la première partie de ce chapitre.

$$\log d = \log K_d / K_a - \text{pH}$$

L'intersection de la courbe $\log d$ en fonction du pH, permet de déterminer la valeur de $\log K_d / K_a$. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau IV.4: Valeurs des constants $\log K_d / K_a$ pour nos bases de Schiff.

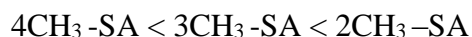
Les anilinesalicylidènes	$\log K_d / K_a$			pKa (*)	$\log K_d$		
	Chloroforme	MIBK	Cyclohexane		Chloroforme	MIBK	Cyclohexane
HSA (référence)	13.31	12.69	12.38	9.90	3.41	2.79	2.48
2-CH ₃ -SA	14.49	13.15	13.03	9.80	4.69	3.35	3.23
3-CH ₃ -SA	14.73	12.76	12.89	9.83	4.9	2.93	3.06
4-CH ₃ -SA	15.35	13.48	12.74	9.85	5.5	3.63	2.89
3-NO ₂ -SA	12.16	12.45	11.93	9.70	2.46	2.75	2.23
4-NO ₂ -SA	14.9	12.84	-	9.78	5.12	3.06	-
2-Cl-SA	14.92	13.23	12.97	9.72	5.20	3.51	3.25
3-Cl-SA	15.61	13.49	13.08	9.92	5.69	3.57	3.16
4-Cl-SA	14.93	13.44	12.72	9.96	4.97	3.48	2.76

(*) Les valeurs des pKa utilisées sont celles établies lors du titrage spectrophotométrique dans le système dioxane-eau calculées dans le chapitre III [92,93].

Nous remarquons que pour l'anilinesalicylidène substituée par le groupement nitro en position ortho, nous n'avons pas déterminé les valeurs de $\log K_d / K_a$, ce peut être expliqué par la présence de la forme cétonique de ce dernier lors de titrage. Cette remarque est aussi pour l'anilinesalicylidène substitué par le groupement nitro en position para dans le cyclohexane.

D'après les valeurs obtenues lors de cette étude, nous remarquons que la distribution de nos composés portant le substituant nitro dans les trois solvants, est meilleure pour l'anilinesalicylidène substituée par ce groupement en position méta que celle en position para.

Pour l'anilinesalicylidènes substituée en groupement méthyl dans le chloroforme, en passant du para à l'ortho, suivent un ordre de distribution croissant :



On remarque aussi que pour les autres composés que la distribution est en désordre.

A la lumière des valeurs de $\log K_d$ pour les ligands représentés dans le tableau précédent, nous pouvons conclure que la base de Schiff non substituée qui a la tendance à mieux se distribuer dans les systèmes à deux phases que nous avons étudié.

Afin d'étudier l'effet de solvant sur la distribution de ces bases de Schiff on remarque que la plus part des valeurs de $\log d$ de nos composés dans le cas du cyclohexane sont supérieures à celles dans les deux autres solvants. Ce phénomène s'explique par la différence de polarité entre les diluants. Le cyclohexane qu'a un moment dipolaire presque nul, ne présente pas d'interactions entre les composés étudiés et ce diluant, ce qui fournit une meilleure distribution dans la phase aqueuse.

Ce résultat est en accord avec des travaux déjà publiés, lors de l'extraction du cuivre(II) par l'anilinesalicylidène [94,95].

IV.3. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CUIVRE (II) PAR LES

HYDROXYBASES DE SCHIFF

L'ensemble des résultats acquis à travers les études préalablement réalisées sur nos composés (étude concernant leur équilibre céto-énolique, leur configuration spatiale, leur comportement acido-basique ainsi que leur mode de distribution dans le système chloroforme-eau et par la même, l'établissement de leurs constantes d'acidité et de distribution) nous ont permis de mettre en exergue leurs propriétés extractantes vis-à-vis des ions métalliques.

Cette partie traitera de l'utilisation de ces mêmes ligands organiques dans l'extraction liquide-liquide du cuivre (II). L'étude de l'extraction par nos bases de Schiff a été réalisée en faisant varier le pH du milieu aqueux. Cette partie de travail est aussi une contribution de plusieurs chercheurs de notre laboratoire, qui ont étudiés l'extraction de plusieurs métaux divalents avec une série des hydroxybases de Schiff différemment substituées [96,97].

IV.3.1. Partie Expérimentale

IV.3.1.1. Produits et matériels utilisés

- La solution du cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) qui est commercialisé par Fluka.
- Le sulfate de sodium (Na_2SO_4) fournit par Fluka aussi, est utilisé comme milieu ionique.
- Le dosage du cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).

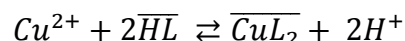
IV.3.1.2. Mode opératoire

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C , 25 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre(II), a agité avec 25ml de solvant organique contenant 0.02M de nos bases de Schiff. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante et à une température constante, la variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.1M de même force ionique dans le système.

Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du cuivre (II) au pH considéré. la concentration du cuivre dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations du cuivre dans la phase aqueuse avant et après extraction. Le cuivre absorbe à une $\lambda_{\text{max}}=810\text{nm}$.

IV.3. 2. Discussion des résultats

L'extraction du cuivre(II) par l'hydroxybase de Schiff (HL) est décrite par l'équilibre suivant :



Le coefficient de distribution est:

$$D = \frac{[\overline{\text{CuL}_2}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

d'où la relation :

$$\log D_{\text{Cu}} = \log K + 2 \text{pH} + 2 \log[\overline{\text{HL}}]$$

La détermination des coefficients stœchiométriques des complexes organométallique extraits dans la phase organique, se fait par l'utilisation de la méthode des pentes qui consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse. Les pentes des droites obtenues, qui nous permet de déduire les stœchiométries des espèces extraites ont été déterminés par plusieurs auteurs [95,98].

L'étude de l'influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate de force ionique unitaire par l'anilinesalicylidène et l'anilinesalicylidène différemment substituées dans le chloroforme, a été réalisé par l'établissement des courbes $\log D = f(\text{pH})$.

• Comparaison entre les extractants

Afin de pouvoir comparer entre les extractants, et de préciser lequel est le plus efficace pour extraire le cuivre (II), nous avons suivi l'évolution de $\log D$ en fonction du pH.

Les différents courbes obtenus nous permettront ensuite d'évaluer les effets des substituants et de les comparer entre eux. Les courbes pour tous les extractants de concentration égale à 0.02M sont représentés dans les figures IV.30-IV.34.

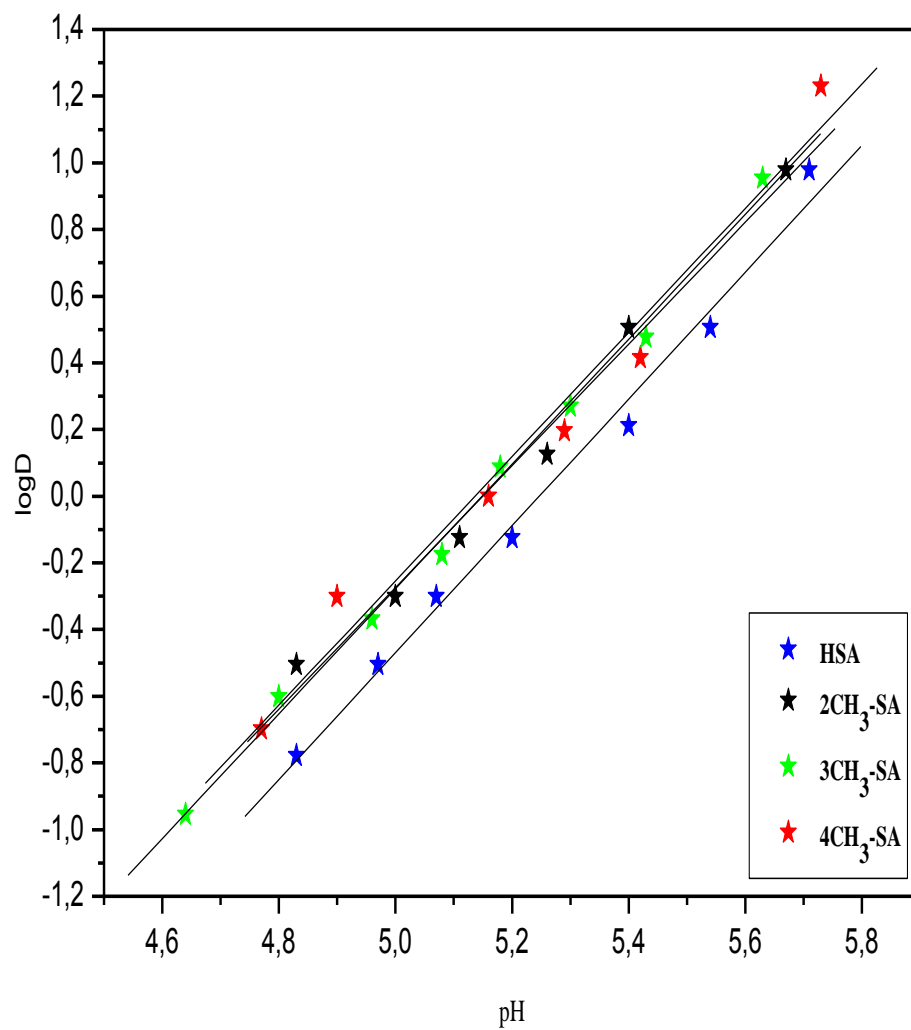


Figure IV.27: Influence du pH sur l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate 0.33M par le l'anilinesalicylidène substitué en groupement méthyl dans le chloroforme.

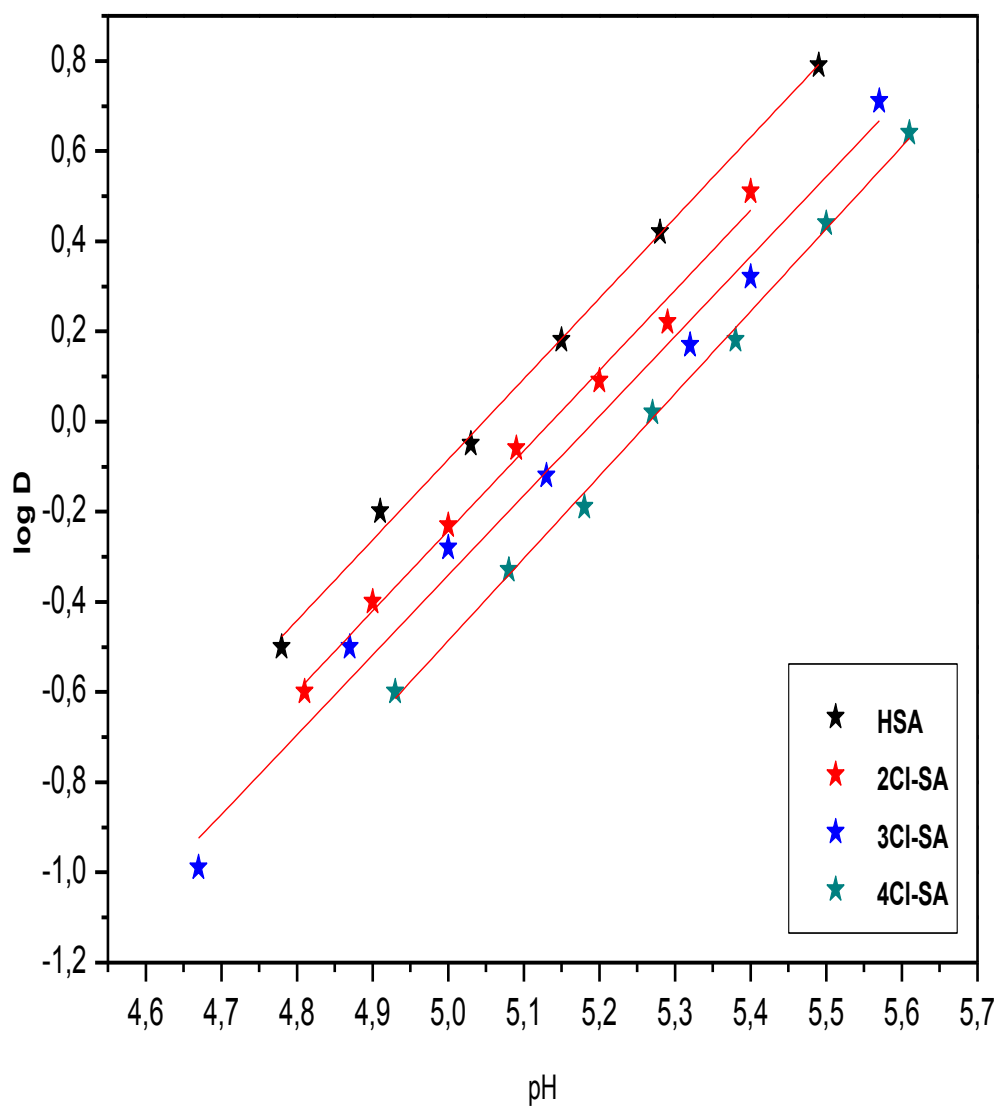


Figure IV.28: Influence du pH sur l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate 0.33M par l'anilinesalicylidène substitué en groupement chloro dans le chloroforme.

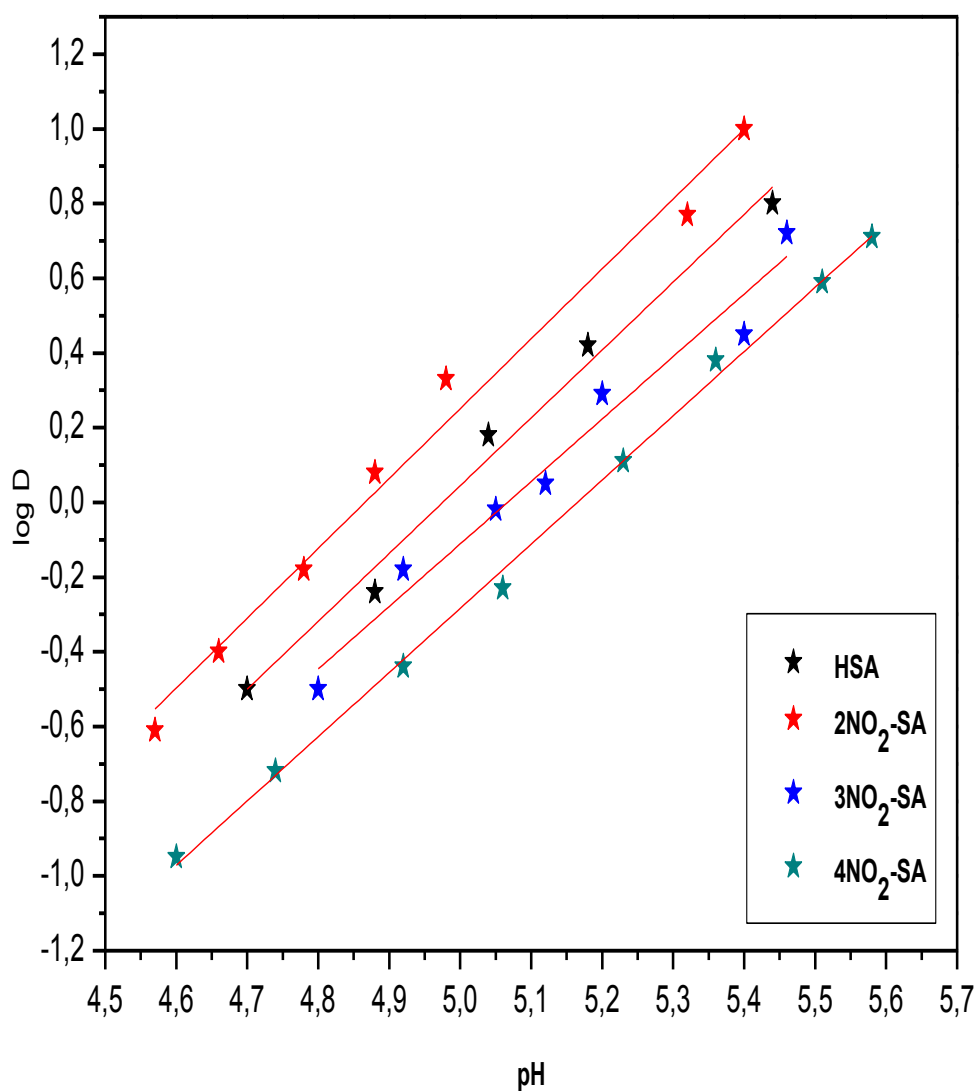


Figure IV.29: Influence du pH sur l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate 0.33M par l'anilinesalicylidène substitué en groupement nitro dans le chloroforme.

L'allure des courbes obtenues permet d'établir pour chaque extractant son ordre d'extraction ;

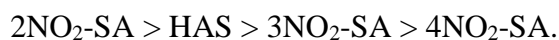
Dans le cas du substituant méthyl, l'extraction suit l'ordre suivant :



L'extraction du cuivre(II) est meilleure pour l'anilinesalicylidène substitué par le groupement méthyl dans les trois positions, par rapport à l'anilinesalicylidène non substitué.

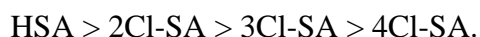
Nous remarquons que malgré la meilleure distribution de l'anilinesalicylidène non substitué par rapport aux anilinesalicylidènes substituées en groupement méthyl, l'extraction de HSA est la plus faible, ceci s'explique probablement à la lipophilie plus importante des anilinesalicylidènes substituées en groupement méthyl que l'anilinesalicylidène.

Dans le cas du substituant nitro, l'ordre d'extraction croissant est le suivant :



Pour le substituant nitro, la meilleure extraction du cuivre(II) a donc été obtenue avec l'anilinesalicylidène substitué par le groupement nitro en position ortho, viennent ensuite l'anilinesalicylidène non substitué et l'anilinesalicylidène substitué par le groupement nitro en position méta puis en position para.

Pour le substituant chloro, l'ordre d'extraction est comme suit :



On remarque que l'extraction du cuivre (II) a été obtenue avec l'anilinesalicylidène non substitué, ensuite l'anilinesalicylidène substitué par le groupement chloro en position ortho puis celle en position méta et enfin l'anilinesalicylidène substitué en position para.

Nous remarquons que l'extraction pour HSA est la meilleure, ceci devient évident si on considère en plus de l'acidité de l'extractant sa meilleure distribution dans le système chloroforme-eau, ce résultat a été déjà déterminé dans ce chapitre.

Pour les deux substituants nitro et chloro, l'extraction du cuivre(II) par l'anilinesalicylidène est la meilleur, ce phénomène reste difficile à interpréter ; si on considère le désordre obtenus lors de la détermination des constantes d'acidité et de distribution de nos composés.

Il a été évoqué dans le troisième chapitre qu'il est impossible d'établir une corrélation entre les valeurs des pKa et les effets électroniques exercés par les différents substituants sur nos composés, ceci est probablement due à l'éloignement du substituant par rapport au groupement OH.

D'autres phénomènes comme la lipophilie et l'effet électronique ou stérique peuvent s'ajouter pour expliquer l'ordre d'extraction du métal pour les anilinesalicylidènes substitués.

• **Effet de diluent sur l'extraction de l'anilinesalicylidène non substitué :**

Nous avons entrepris l'étude de l'extraction du cuivre (II) par l'anilinesalicylidène non substituée dans les diluants chloroforme, cyclohexane et la méthylisobutylcétone (MIBK).

Sur la figure VI.31, on représente les variations de Log D en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II), dans les diluants cités ci dessus.

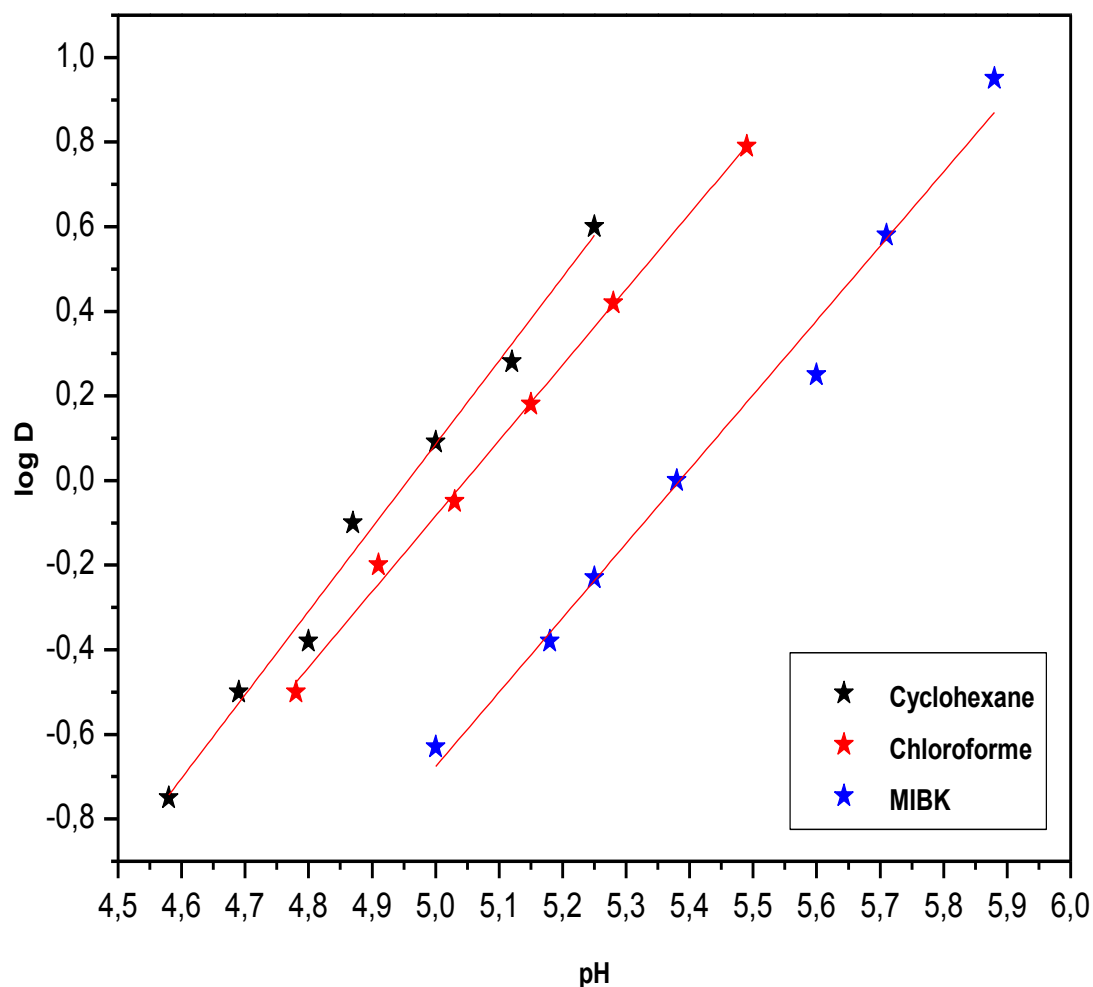


Figure IV.30: Influence du pH sur l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate 0.33M par l'anilinesalicylidène non substituée dans différents solvants.

D'après la figure IV.30 qui représente l'influence du pH sur l'extraction du cuivre (II) par l'anilinesalicylidène non substitué dans des différents solvants, on remarque que l'extraction est meilleure dans le cas des solvants non polaires et suit l'ordre d'extraction suivant :

Cyclohexane > Chloroforme > MIBK.

Dans le cas du cyclohexane qui a un moment dipolaire presque nul, l'extraction du cuivre (II) est meilleure que dans les autres diluants non polaires. L'exaltation de l'extraction dans ce cas est probablement due à l'absence des interactions entre les molécules de l'anilinesalicylidène et les diluants.

Dans le cas du MIBK qui est un solvant plus polaire, on remarque que la courbe d'extraction ne s'exalte pas comme dans le cas des diluants non polaire, ceci est probablement due à la présence des interactions nos extractans et ces solvant. Un autre fait qui pourrait ainsi défavoriser l'extraction du cuivre (II) dans le MIBK est la solubilité de ce dernier dans la phase aqueuse [68].

CONCLUSION GENERALE

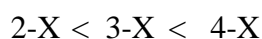
Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la synthèse des anilinesalicylidènes différemment substitués et à l'étude de leur comportement acido-basique et de distribution dans des systèmes de solvant à polarité différente.

Afin de mieux cerner le mode de synthèse de l'anilinesalicylidène et l'anilinesalicylidène substitués en position ortho, méta et para par les groupements méthyl, chloro et nitro, nous avons réalisé au préalable à l'étude de leurs caractérisations physico-chimiques, leur configuration spatiale et leur équilibre céto-énolique. Ceci nous a permis d'établir pour ces molécules une structure spatiale non coplanaire ou les deux moitiés (aldéhyde + azométhine) et amine aromatique occupent deux plans différents.

Concernant les composés substitués en groupement méthyl et chloro, une seule forme caractérise ces espèces, la forme énolique en l'occurrence et cela quelque soit leur position et la nature de solvant de dilution. Alors que les hydroxybases de Schiff substitué par le groupement nitro en position ortho adoptant la forme cétonique en équilibre avec la forme énolique.

L'originalité de notre travail concernant la détermination des constantes d'acidité des différents hydroxybases de Schiff par deux méthode ; la première est le titrage pH-métrique et la seconde concernant le titrage spectrophotométrique. Dans la première partie de ce travail deux facteurs principaux influent sur l'acidité de nos composés, l'effet de solvant et celui de substituant. Afin d'étudier ces deux effets, nous avons réalisé ce dosage dans le système (eau-dioxane). Dans une deuxième partie ; le comportement acido-basique et de distribution dans des différent systèmes de solvant à deux phases tels que le chloroforme, le cyclohexane et le MIBK est étudié ; afin de mieux comprendre le phénomène de distribution de nos base de Schiff dans la phase aqueuse et de déterminer leur constants de distribution.

Nous remarquons que les valeurs des constantes d'acidité pK_1 de nos composés protonées portant les substituants X en passant du para à l'ortho, suivent un ordre d'acidités croissantes comme suit :



Ou X: peuvent être un groupement méthyl, chloro ou nitro.

Pour les valeurs de pK_2 correspondant à la déprotonation du OH phénolique, reflètent pour nos composés une irrégularité dans l'ordre d'acidité, ceci est probablement due à l'éloignement du substituant X par rapport au groupement OH.

A la lumière des valeurs de $\log K_d$ pour nos bases de Schiff, nous pouvons conclure que la base de Schiff non substituée qui a la tendance à mieux se distribuer dans les systèmes à deux phases que nous avons étudié. Pour les anilinesalicylidène substituées, on remarque qu'il ya un désordre dans sa distribution.

En effet, les valeurs des pK_1 des hydroxybases de Schiff substitués en positions ortho, méta et para-nitro dans le système de solvant étudié (dioxane-eau) sont assez voisines et sont nettement inférieures qu'à ceux substitués par le groupement chloro et le groupement méthyl.

Le tracé de courbe qui représente l'équation de Hammett, nous permettant d'identifier la constante de proportionnalité ρ . Le signe négatif de cette constante nous informe que les substituants électrodonneurs baissent la dissociation tandis que les groupements électroattracteurs l'augmentent.

L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par nos composés a été étudiée en fonction du pH, cette étude a montré que l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) dépend de l'acidité des extractants et leurs distributions.

Les résultats obtenus permettent par ailleurs de dégager des perspectives nouvelles visant l'étude de l'effet d'autres substituants sur le comportement acido-basique des hydroxybases de Schiff dans les systèmes à deux phases ($\log K_d / K_a$), ainsi que l'étude de l'extraction des métaux en fonction de l'acidité et la distribution des nouvelles bases de Schiff hydroxylées.

ANNEXE

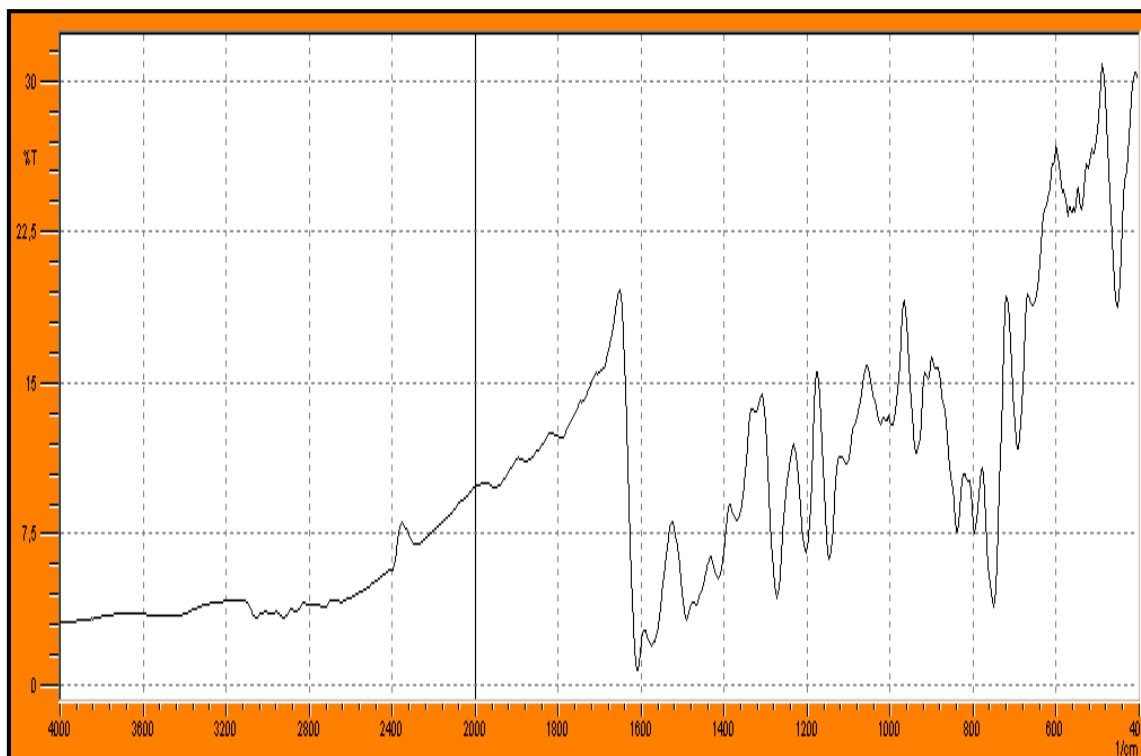


Figure 1 : Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl en position méta.

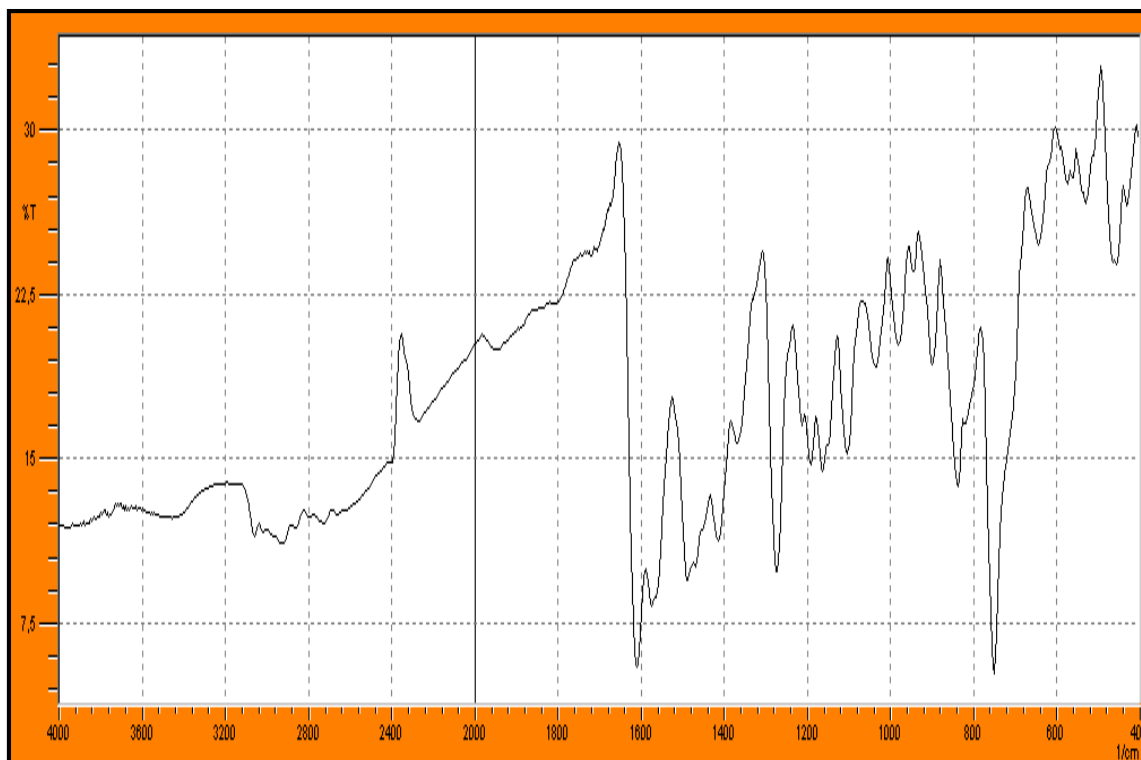


Figure 2 : Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl en position para.

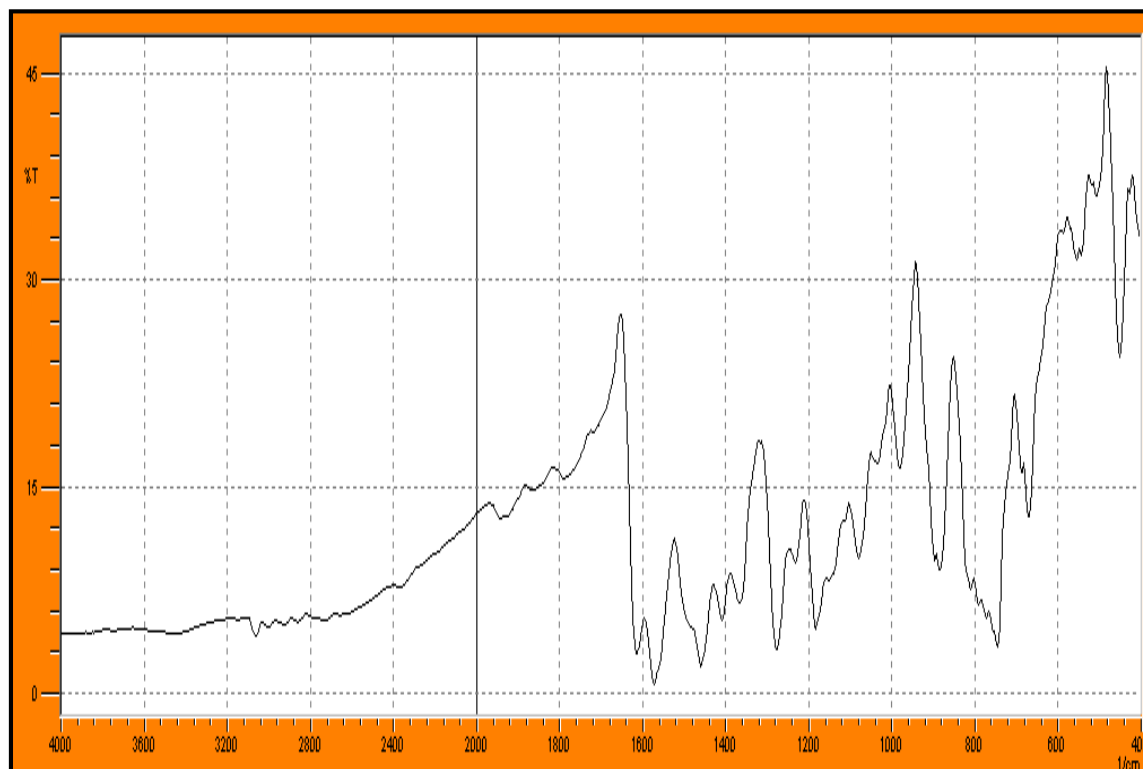


Figure 3 : Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement chloro en position méta.

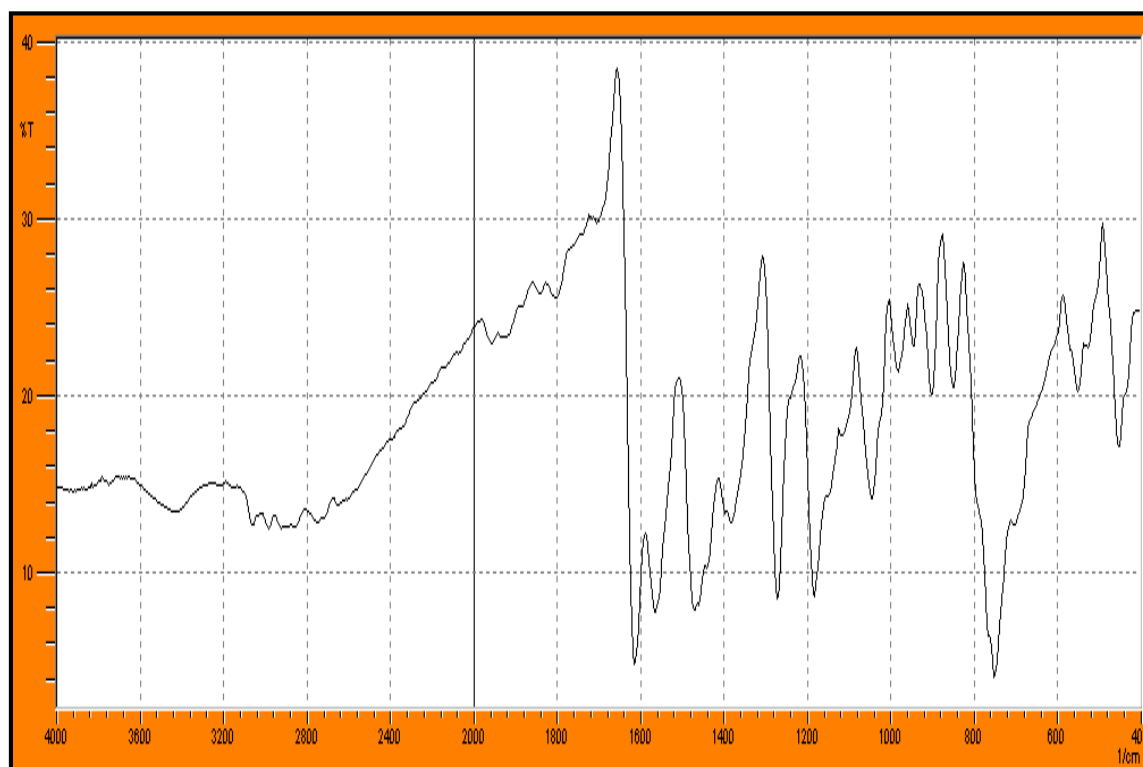


Figure 4 : Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement chloro en position para.

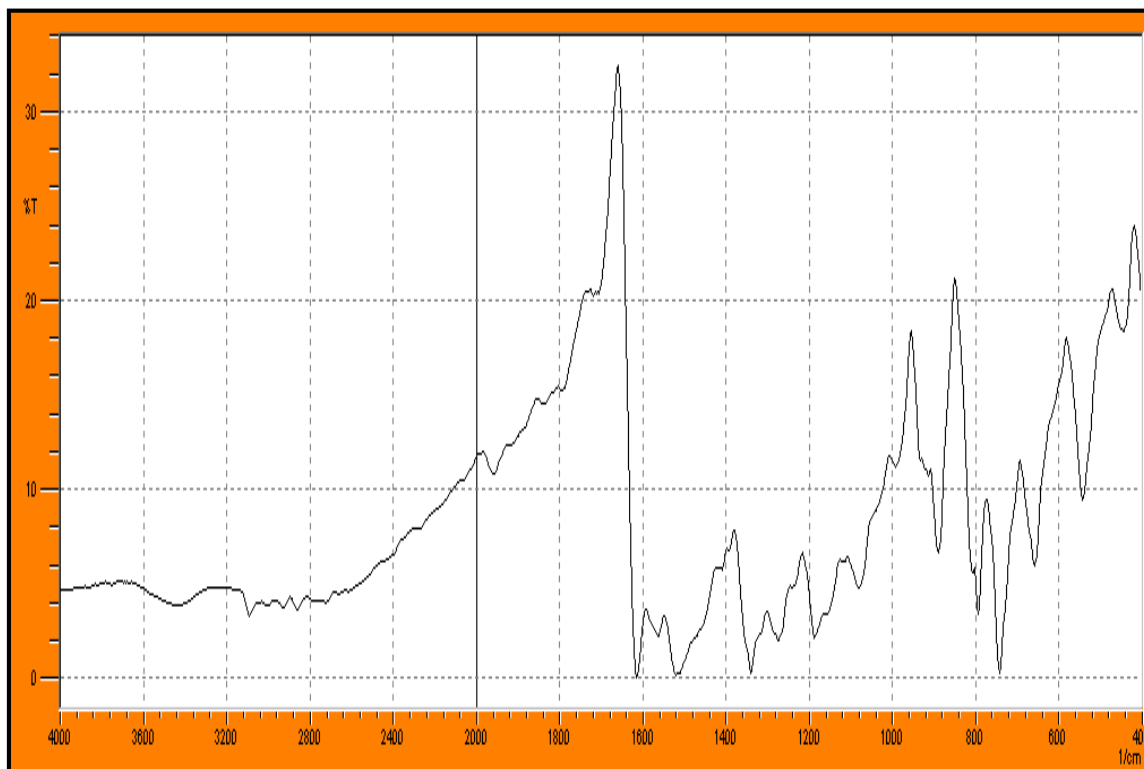


Figure 5 : Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement nitro en position ortho.

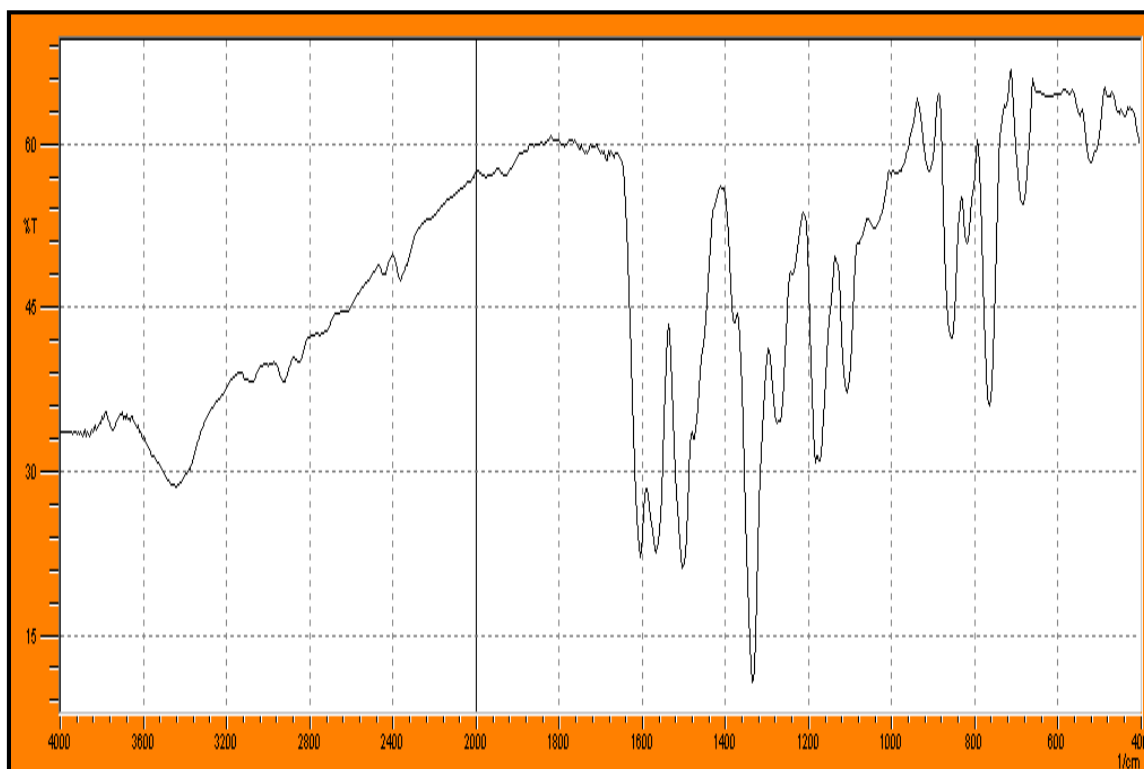


Figure 6 : Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement nitro en position para.

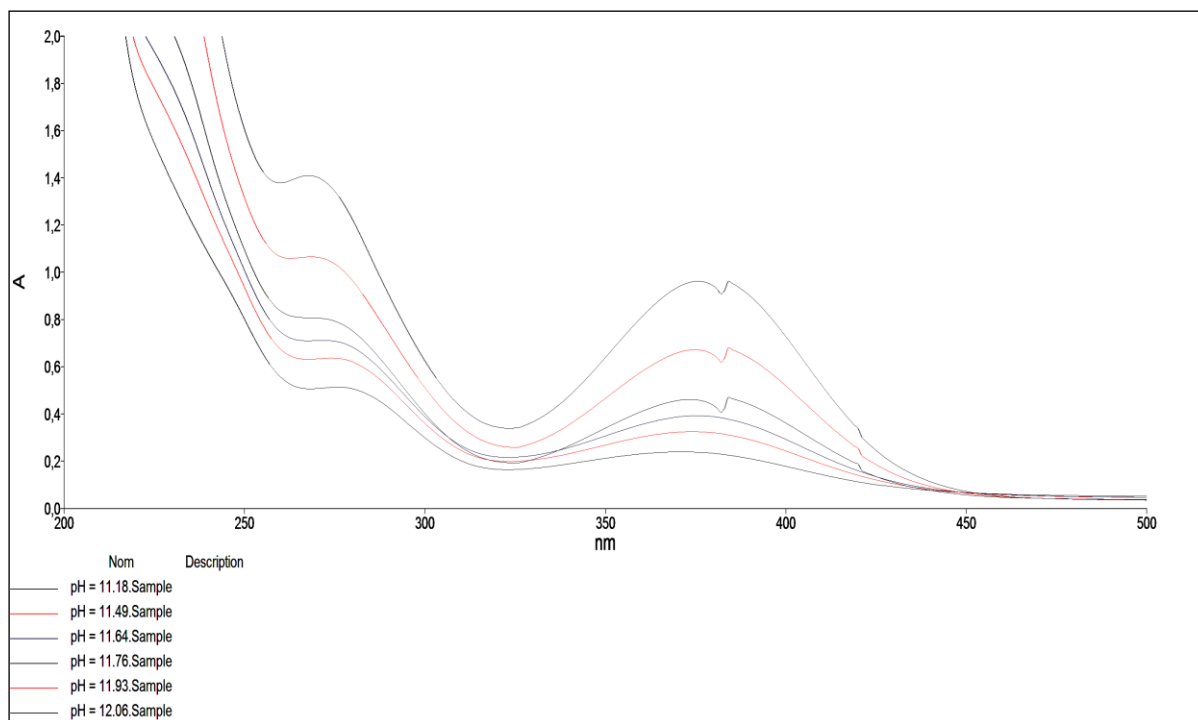


Figure 7 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le nitro en position méta dans le système (chloroforme-eau).

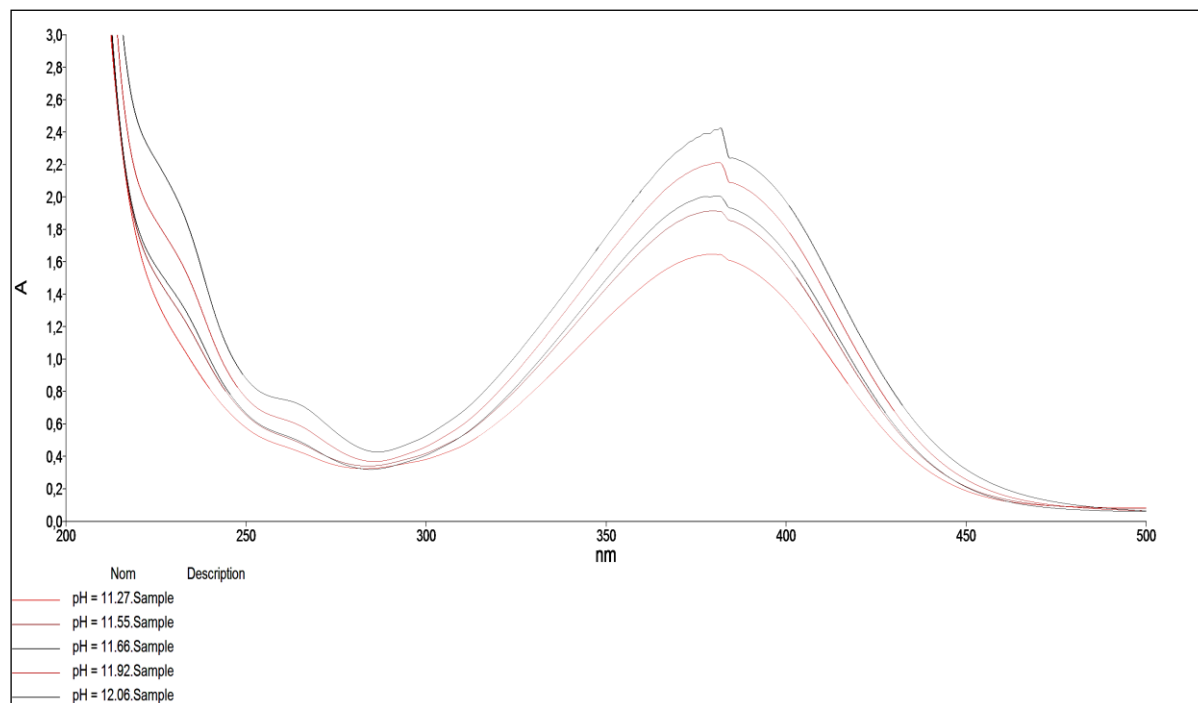


Figure 8 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le nitro en position para dans le système (chloroforme-eau).

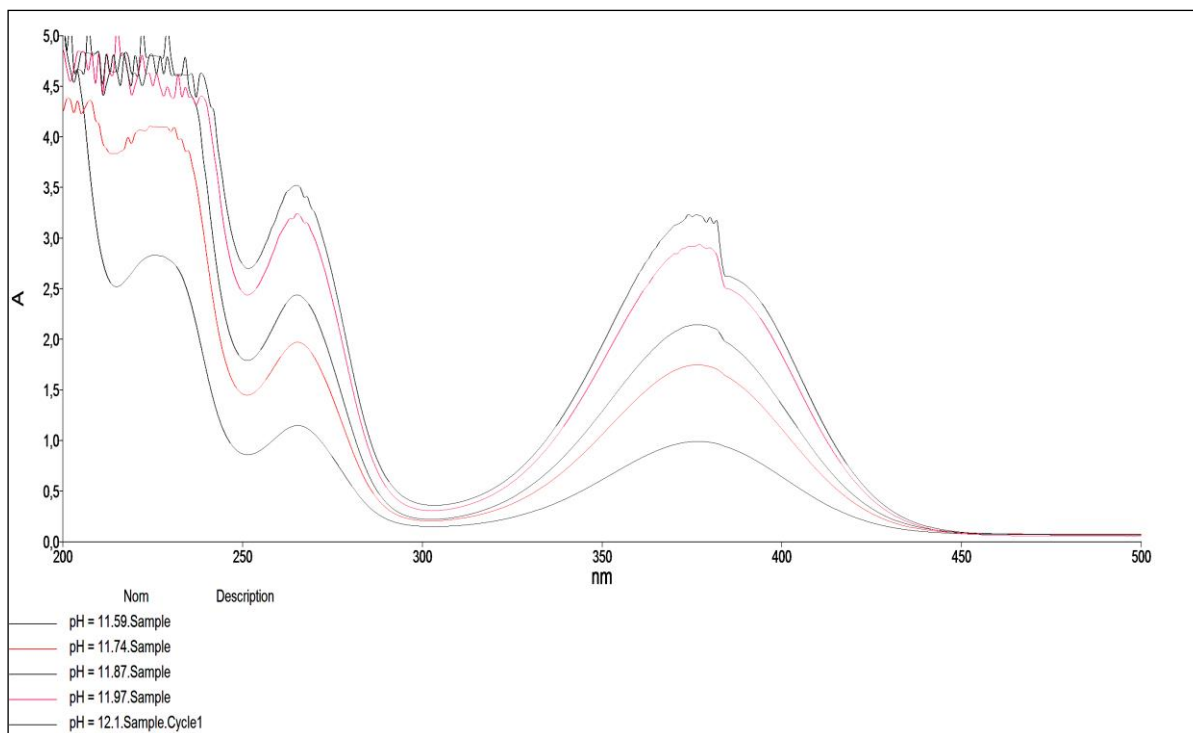


Figure 9: Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le méthyl en position méta dans le système (cyclohexane-eau).

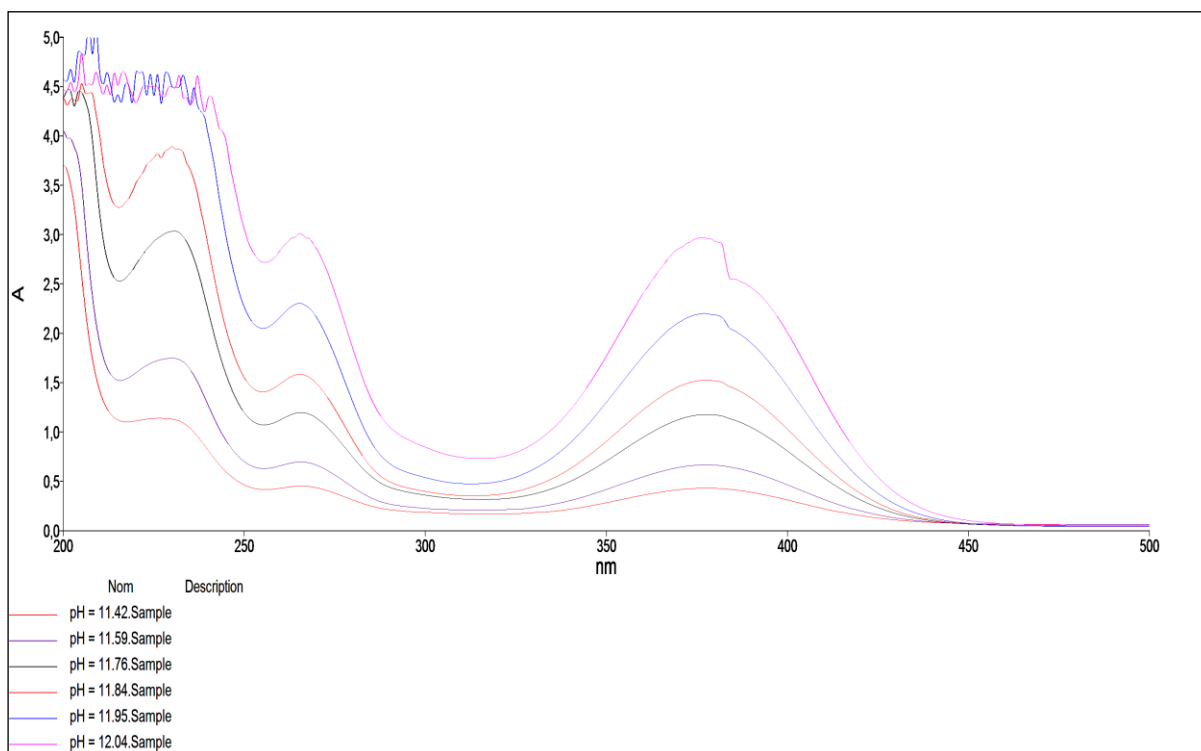


Figure 10: Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le chloro en position para dans le système (cyclohexane-eau).

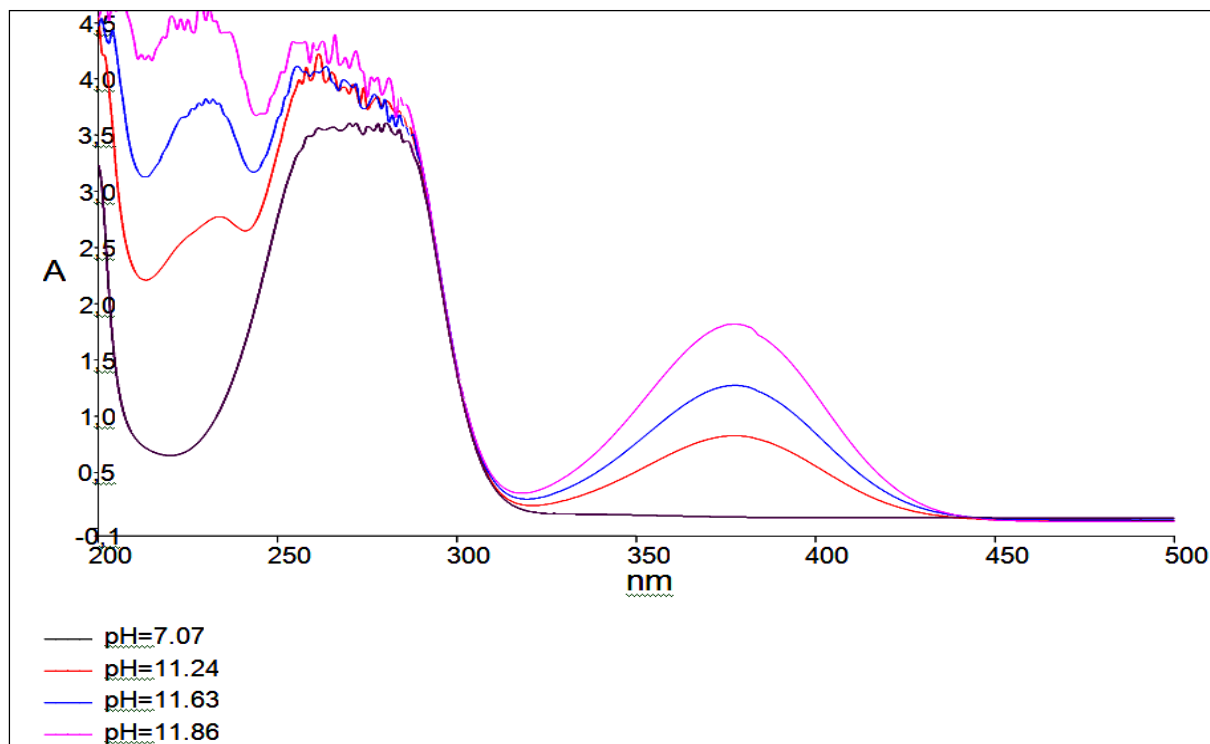


Figure 11 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène non substituée dans le système (MIBK-eau).

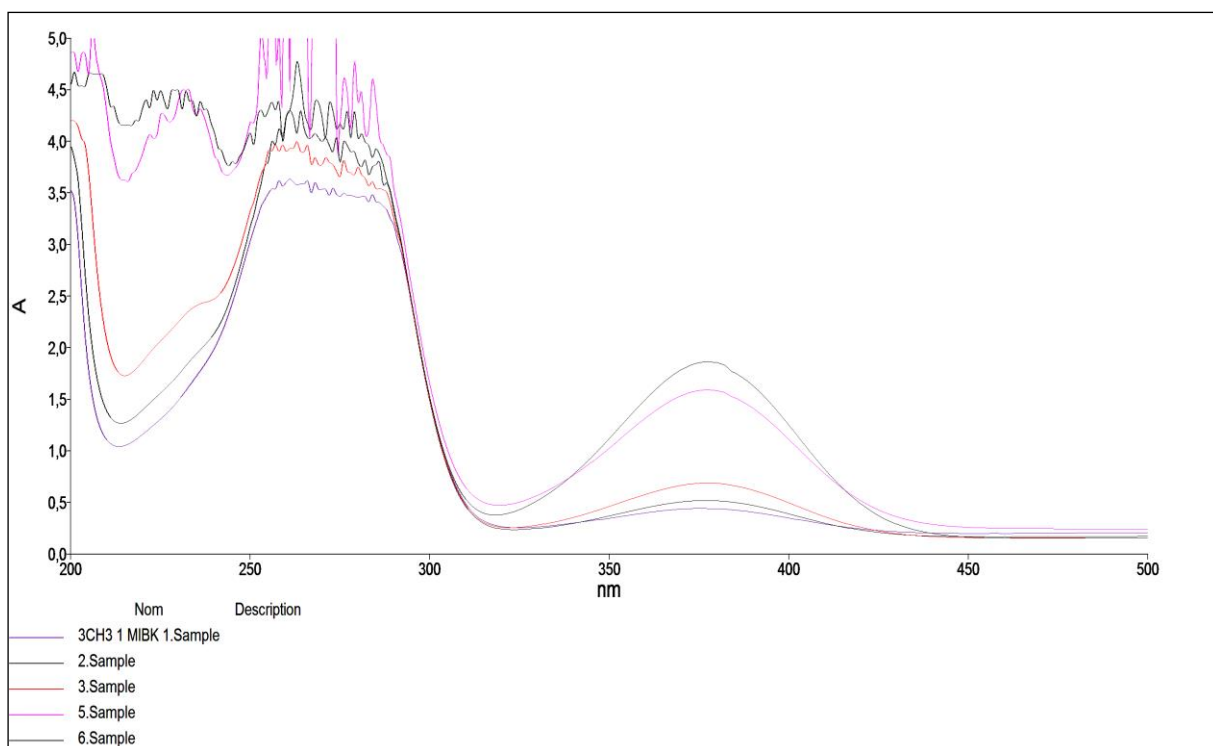


Figure 12: Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le méthyl en position méta dans le système (MIBK-eau).

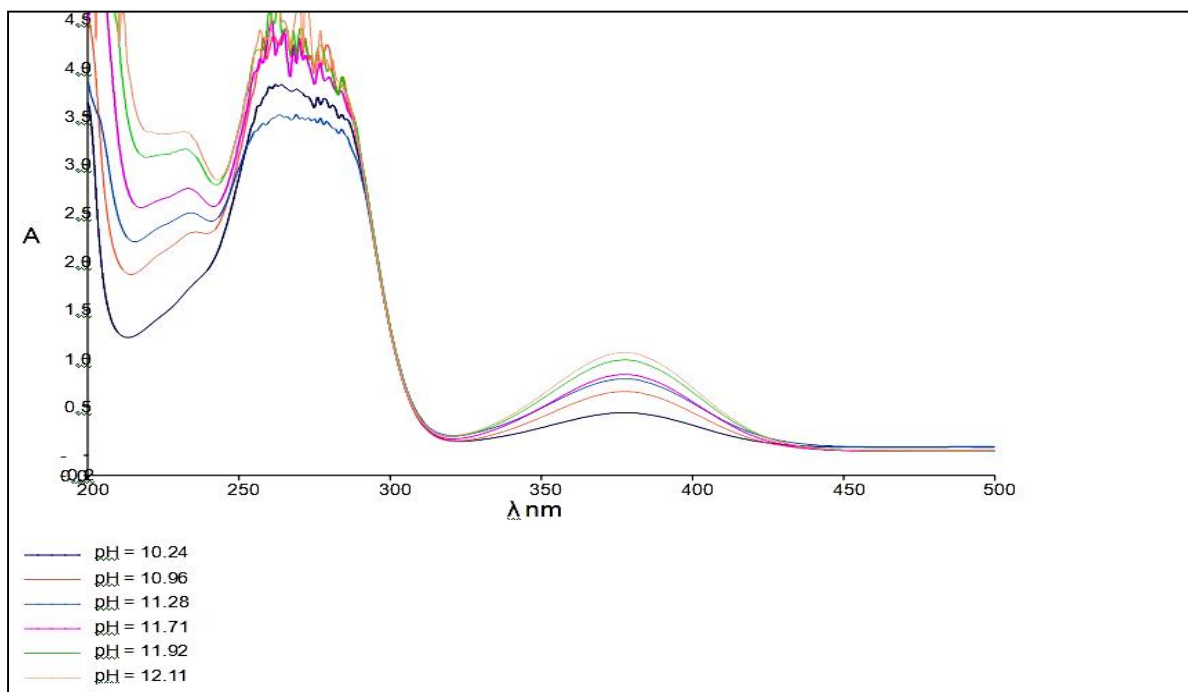


Figure 13 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le chloro en position ortho dans le système (MIBK-eau).

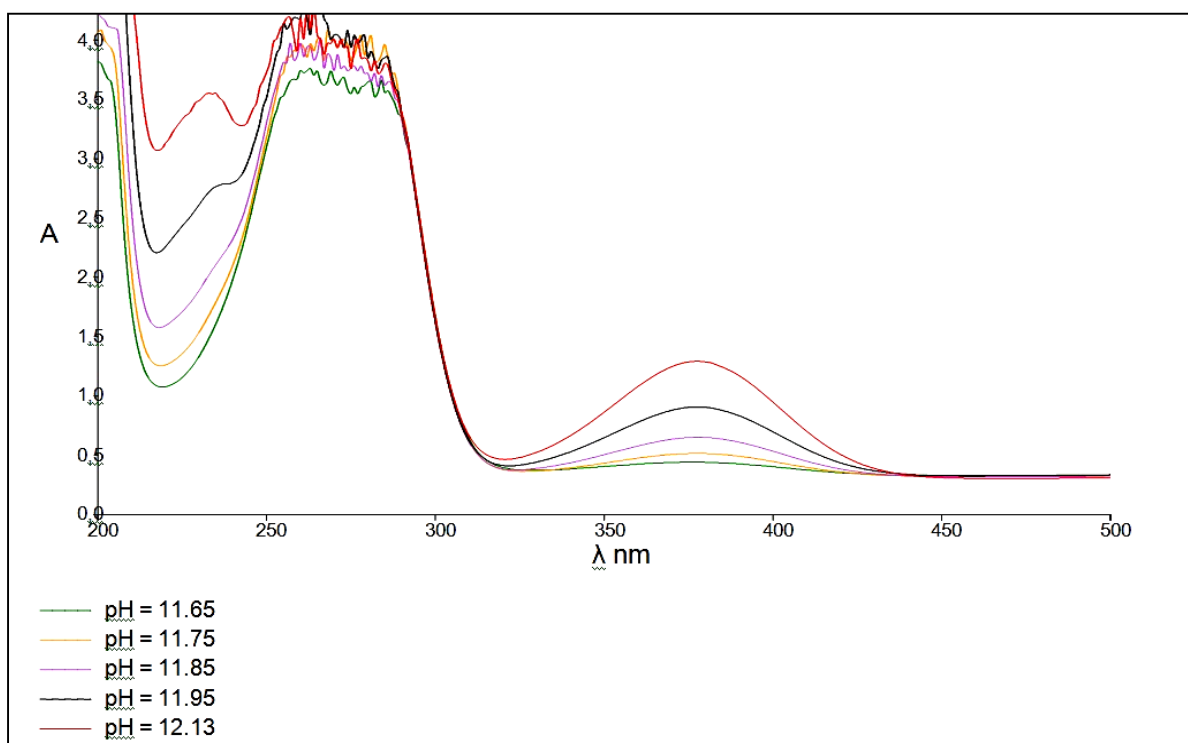


Figure 14 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le chloro en position méta dans le système (MIBK-eau).

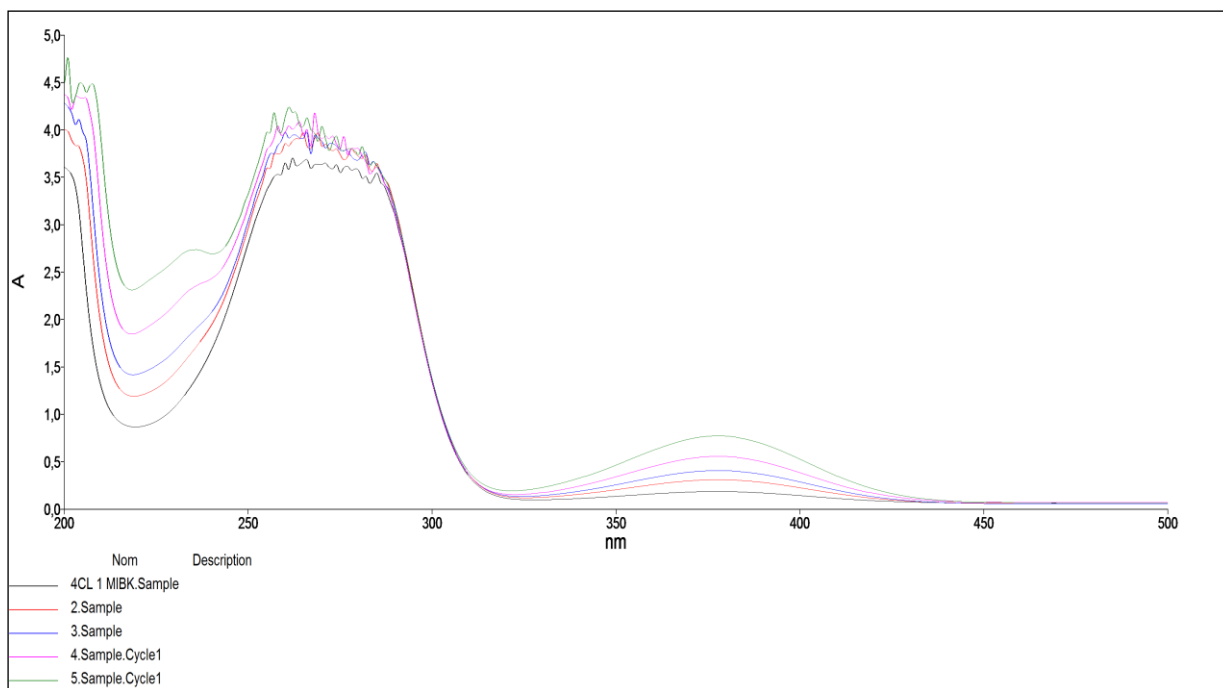


Figure 15 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le chloro en position para dans le système (MIBK-eau).

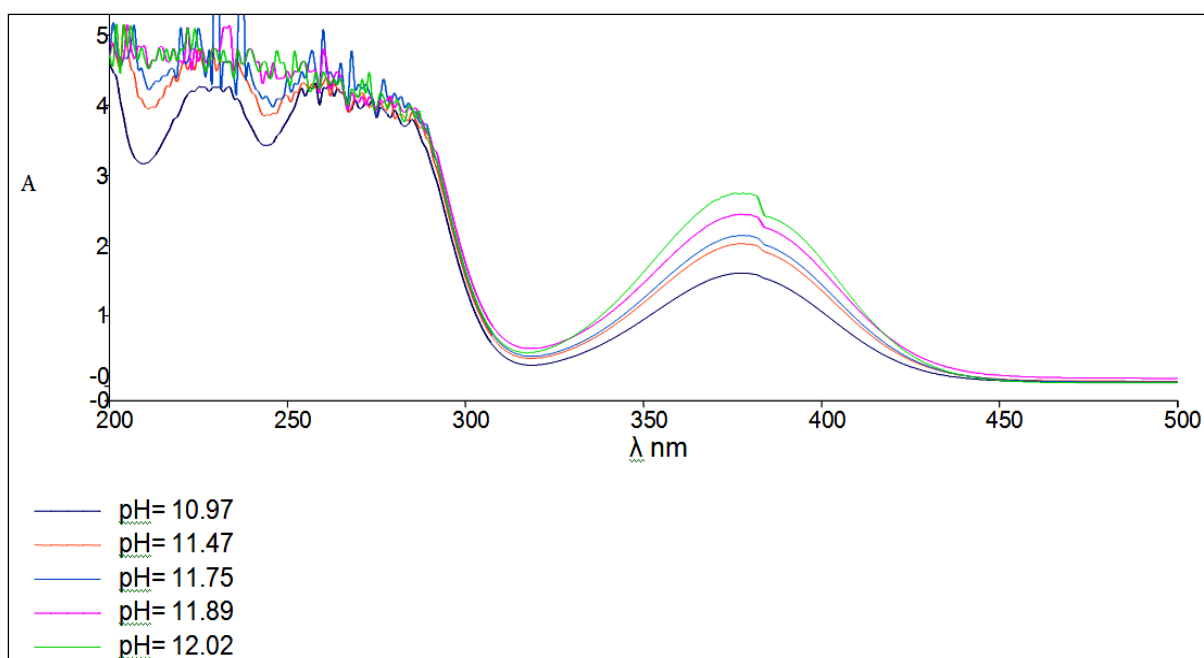


Figure 16 : Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le nitro en position méta dans le système (MIBK-eau).

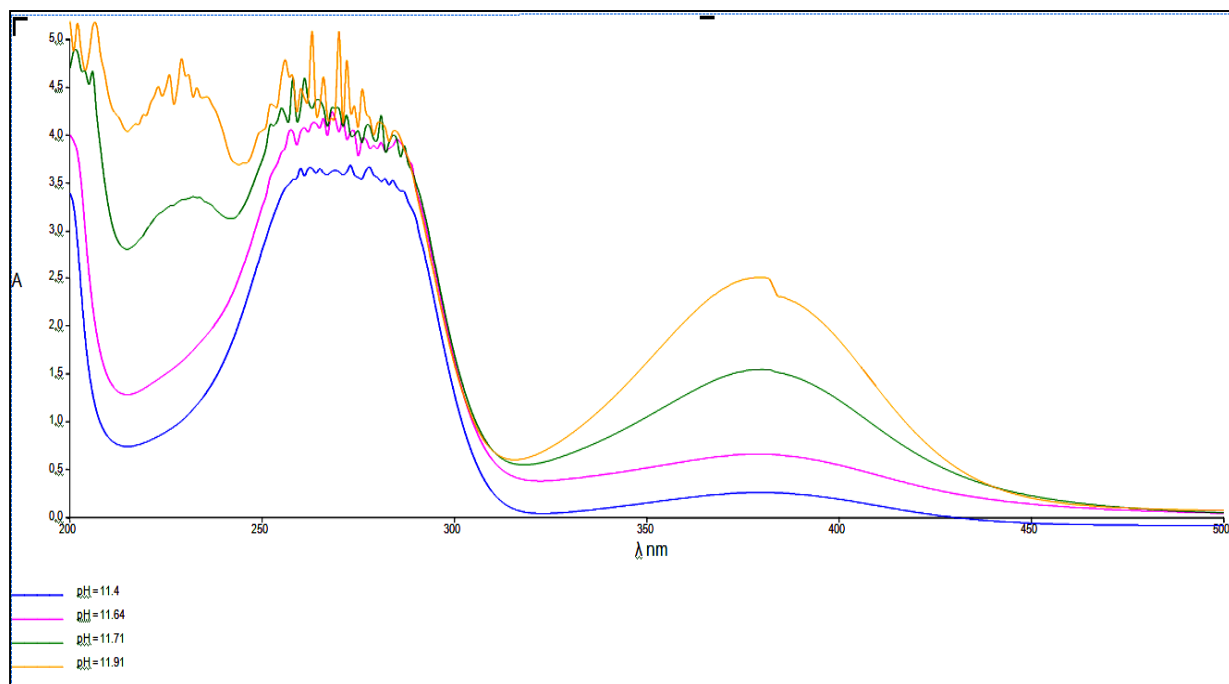


Figure 17: Spectres électroniques de l'anilinesalicylidène substituée par le nitro en position para dans le système (MIBK-eau).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] B. Dash, P.K. Mahapatra, D. Panda, J.M. Pattnaik, *J. Indian Chem. Soc.*, 61,1061, 1984.
- [2] J. Casaszar, J. Morvay, O. Herczeg, *Acta Phys. Chem.*, 31,717,1985.
- [3] C. Monticelli, G. Brunora, A. Fignani, A. Marchi, *Korroz. Figy.*, 28, 118,1988.
- [4] R.S. hakru, S. Kumar.K, V. K. Chityala, Shivraj, *Journal of Advanced Scientific Research*, 2(4), p. 58-62, 2011.
- [5] P. Butvin, S. Lubkeová, K. Capalová, Z. Pikulíková, *Chem. Papers*, 48(1), p.15-20,1994.
- [6] F. Lévesque, mémoire de maitre en science, université de Sherbrooke, Canda, 2005.
- [7] B. Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution. Réaction de transfert de phase et séparation par extraction*. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195, 1993.
- [8] Y. Marcus, A.S Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, NewYork, 1969.
- [9] M.A. Buch, Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6, 2001.
- [10] P.Kuad, Thèse de doctorat, université de Strasbourg I, Luis Pasteur, 2006.
- [11] M. A. Akay, E. Canel, E.Kiliç, *Turk. J. Chem.*, 26, 37– 44, 2002.
- [12] C. Ögretir, K. Görgün, M. Özkütük, H.C. Sakarya, *General Papers Arkivoc*, 197 – 209, 2009.
- [13] A. Dogan, E. Kiliç, *Turk. J. Chem.*, 29, 41– 47, 2005.
- [14] Y.L. Sim, W.H.W. Ahmed, A. Ariffin, M.N. Khan, *Indian Journal of Chemistry*,47A, 240 – 245, 2008.
- [15] A. Dogan, F.Köseoglu, E. Kiliç, *Analytical Biochemistry*, 309, 75–78, 2002.
- [16] L. Pfenndt, G.Popovic, M.Kostic, L.J. Stevovic, B.Drakulic, I.Juranic, *J. Serb. Chem. Soc.*, 65(11), 781– 788, 2000.
- [17] T. Gündüz, E. kiliç, E.Canel, *Analytica Chimica Acta.*, 282, 489– 495, 1993.
- [18] O. Exner, T.M.Krygowski, *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum Press, New York, 135-137, 1978.
- [19] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd Edition, 1997.
- [20] Nicolas Rabasso, *Chimie organique, Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques*, première édition, 2006.
- [21] F. Köseoglu, E. Kiliç, E. Canel, N. Yilmaz, *Anal. Chim. Acta.*, 293, 87,1994.
- [22] F. Köseoglu, E. Kiliç, D. Uysal, *Talanta*, 42, 1875- 1882, 1995.
- [23] T. Gündüz, E.Kiliç, E. Canel, F.Köseoglu, *Anal. Chim. Acta.*, 282, 489 ,1993.
- [24] E.Kiliç, O.Atakol, E.Canel, Z.Alibeseoglu and T.Gündüz.*Turk, J. Chem.*,22, 387-391,1998.
-

-
- [25] J.P.Foulon, C. Moreau. *Chimie Organique, Guides Prépas Belin*, p. 72-75, 1991.
- [26] A.Bécam, J.Lalande, J.Le Hir Masson, *Chimie Organique, les solvants moléculaires*, 1997.
- [27] R.A. Delorenzo, A.D. Kowalok, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 2329, 1974.
- [28] H. Irving, H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 10, 72, 1956.
- [29] L.G. Van Uitert, C.G. Haas, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 451, 1953.
- [30] J. Polster, H. Lachmann, *Spectrometric Titrations*, chap. 6-7, 1989.
- [31] C.L. Norman, J.M. White, R.L. Yoest, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5218, 1956.
- [32] T. Gündüz, N. Gündüz, E. Kiliç, A. Kenar, *Analyst.*, 111, 1345, 1986.
- [33] R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 14, 247, 1983.
- [34] J. Hine, *Structural Affects on Equilibra in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1975.
- [35] J. W. Boyles, A. F. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 417, 1961.
- [36] C. Hansch, A. Leo, S. H. Unger, K. H. Kim, D. Nikaitani, E. Lien, *J. Med. Chem.*, 16, 1207, 1973.
- [37] L. P. Hammett, *Trans. Fadaray Soc.*, 34, 156, 1938.
- [38] Graham L. Patrick, Paul Depovere, *Chimie pharmaceutique, traduction de la deuxième édition*, p. 258–267, 2002.
- [39] Francis A. Carey et Richard J. Sundberg, *Chimie organique avancée, Volume(1), troisième édition*, p. 199–200, 1996.
- [40] P. D. Bolton, K.A.Fleming, F.M.Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1033, 1972.
- [41] H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, 53, 191, 1953.
- [42] C. Hansch, A. Leo, *Exploring QSAR (American Chemical Society: Washington, DC)*, 1995.
- [43] E. Dumont, *Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie de Paris, France*, 2006.
- [44] A.A. Isse, A.M. Abdurahmane, E. Vianello, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 431, 249–255, 1997.
- [45] T. Gündüz, N. Gündüz, E. kiliç, O. Atakol, *Analytica Chimica Acta.*, 249, 427–431, 1991.
- [46] T. Gündüz, E.Kiliç, O.Atakol, F.Köseoglu, *Analyst.*, 114, 475, 1983.
- [47] T. Gündüz, N. Gündüz, E.Kiliç, A.Kenar, O.Atakol, *Analyst.*, 112, 1373, 1987.
- [48] René Milcent, *Chimie organique: stéréochimie, entités réactives et réactions*, EDP Sciences, pages 166–173, 2007.
- [49] A.C.Hipkinson, *J.Chem.Soc.B.*, 203, 1969.
-

-
- [50] Colin D. Johnson, *The Hammett equation*, CUP Ardrive, pages 1 –23, 1973.
- [51] W. P. K.Wynne-Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 140, 440, 1933.
- [52] J. H.Elliot, M.Kilpartick, *J. Phys. Chem.*, 45, 454, 1941.
- [53] M. Yurdakoç, M. Özcan, *Tr. J. of Chemistry*, 17, 133 137, 1993.
- [54] O. Exner, T. M. Krygowski, *Chem. Soc. Rev.*, 71–75, 1996.
- [55] David A. Rackhow, *CEE 690K Environmental reaction kinetics*, pages 533 578, 2008.
- [56] C. R. Panda, V. Chakravortty, K. C. Dash, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol.3, Issue 6, p. 857-866, 1985.
- [57] S. Kedy, N. Almhna, F. Kandil, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 8, p. 93-99, 2015.
- [58] D. Barkat, Z. Derrich, *Turk. J. Chem*, 25, 381-389, 2001.
- [59] D. Barkat, Z. Derrich, A. Tayeb, *J.Soc.Tunisie*, 4, 100-106, 1998.
- [60] S. Abe, T. Sone , K. Fujii, M. Endo, *Analytica Chimica Acta*, vol.274, Issue 1, p.141-146, 1993.
- [61] W.Al Zoubi, F. Kandil, M. K. Chebani, *Spectrochimica Acta, Part A* 79, p. 1909– 1914, 2011.
- [62] G. M. Ritcey, G. H. Lucas, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, London, 3, 2437-2481, 1974.
- [63] D. Barkat, M. Kameche, *Physics and Chemistry of Liquids*, vol.3, p.289-293, 2007.
- [64] M.H. Youcef, T. Benabdallah, H. Ilikti, H. Reffas, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol.26, Issue 5, p. 534-555, 2008.
- [65] F.Ghebghoub, D.Barkat, *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, vol. 12, p. 201-205, 2010.
- [66] R.W.Green, E.L. Le Mesurier, *Aust. J. Chem.*, vol. 19, p. 229-231, 1966.
- [67] M. D. Sabti, *Eng. Tech* , 26(5), p. 496-500, 2008.
- [68] D. Barkat, *Thèse de Doctorat d'état*, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [69] M.Sliwa, *Thèse de Doctorat de l'école normale superieure de Cachan*, 2005.
- [70] T. Jenny, *Chimie organique (cours de base)*, Institut de chimie organique, Université de Fribourg, 1995.
- [71] M.H. Youcef, D. Barkat, T. Benabdallah, *J. Saudi Chem .Soc.* Vol .10,No. 1, 15-20, 2006.
- [72] P.Teyssie, J.J.Charette, *Spectrochim, Acta*, 19, 1497, 1963.
- [73] S.R. Selman, S.H. Shawkat, G.M. El Obeidi, *Spectroscopie letters* 22, 1265, 1989.
- [74] A. Djafari, *Thèse de Doctorat 3^{ème} cycles*, Université d'Oran, 1977.
- [75] J. Iqbal, S.A. Tirmizi, F.H. Wattoo, M. Imran, M.H.S. Wattoo, S. Sharafuddin, S. Latif,
-

- Turk. Biol., 30, 1-4, 2006.
- [76] A.Senier, F.G.Shepherd, J. Chem. Soc., 1943-1955, 1909.
- [77] A.Senier, F.G.Shepherd, R.Clarke, J. Chem. Soc., 1950-1958, 1912.
- [78] M.D.Cohen, G.M.J.Schmidt, S. Flavian, J. Chem. Soc., 2041-20511964.
- [79] M. D. Cohen, G.M.J.Schmidt, J. Phys. Chem., 66(12), 2442-2446. 1962.
- [80] L.Antonov, M.F.Fabian, D.Nedeltcheva, F.S.Kamounah, J. Chem.Soc.,Perkin Trans., 2, 1173-1179, 2000.
- [81] A. Brink, A. Roodt, H. G. Visser, Acta Cryst., 65, 3175-3176, 2009.
- [82] S.Gakias, C.Rix, A.Fowless, G.Wills-Johnson, K.Latham, J.White, J. Mol. Struct., 737, 69-74, 2005.
- [83] F.Arod M., Gardon, P.Pattison, G. Chapuis, Acta Cryst., C61, 317-320, 2005.
- [84] E.Hadjoudis, Journal of Photochemistry, 17(2), 355-363, 1981.
- [85] M.D.Cohen, S.Flavian, Journal of the Chemical Society B-Physical Organic, (4), 321. 1967.
- [86] R.Nakagaki, T.Kobayashi, J.Nakamura, S. Nagakura, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 50(8), 1909- 1912. 1977.
- [87] J. Zhao, B. Zhao, J.Liu, W. Xu, Z. Wang, Spectrochim. Acta. A., 57, 149, 2001.
- [88] Y. Sim, N. Omer, M. Niyar Khan, L. M. Pratt, Tetrahedron, vol. 69, p. 2524-2533, 2013.
- [89] E. Hadjoudis, I. Moustakalimavridis, X. Exakis, Israel Journal of chemistry, 18(3-4), 202-207. 1979.
- [90] E.Hadjoudis, Journal of Photochemistry. 17(3-4), 355-363., 1981
- [91] M. A. El Bayouni, M. El Aasser et F. A. Abdelhalim, J. Am. Chem. Soc, 93, 586, 1971.
- [92] R. Hadjeb, D. Barkat, Matec Web of Conference, 3, 01047, 2013.
- [93] R. Hadjeb, D. Barkat, Arabian Journal of Chemistry, 10.1016, 2014.
- [94] Y. Boukraa, D. Barkat, T. Benabdellah, A. Tayeb, M. Kameche, *Phys. Chem. Liq*, 44, 693, 2006.
- [95] A. Aidi, D. Barkat, J. Coord. Chem, 63, 4136-4144, 2010.
- [96] M. Bouzgou, mémoire de magister, université de Biskra, 2011.
- [97] Y. Kouadria, Mémoire de magister, université de Biskra, 2011.
- [98] S. Almi, R. Benakcha et D. Barkat, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2015.