

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمى - برج بوعريريج
UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ
BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie analytique

Intitulé

Synthèse, caractérisation et études par DFT des
molécules base de Schiff

Présenté Par :
Kassa Latifa
Akmoum Sabrina

Le : /06/2022

Jury de soutenance :

| | | |
|---------------------------------|-----|---------------------|
| Président : KHELLADI M. Ridha | Pr | Université B.B.A. |
| Encadreur : MEHRI Mouna | MCB | Université B.B.A. |
| Examinatrice : MOUMENI Ouahiba, | MCB | Université Sétif-1. |

Dédicace

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mes chères sœurs : Amel, Assia, Saliha et ouided pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A mes chers frères : Yacine et Djamel pour leur appui et leur encouragement.

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

A toutes mes amies sans exception

A ma binôme Sabrina et sa famille

Latifa

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents ma mère et mon père
Pour leur patience, leur amour, leur soutien et
leurs encouragements.

A mon très cher frère Adel et sa femme

A mes très chères sœurs : Linda, Nassima et
Ouided

A mon marié : Chaouki et mon fils Assil

Tous les membres de la famille

A mes camarades et mes amies

A ma binôme Latifa et sa famille

Sabrina

Remerciement

Tout d'abord, je tiens à remercier dieu, le généreux, le tout puissant qui nous a donnés la force et le courage, la volonté et les moyens nécessaires pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisée au laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC) de l'université Ferhat ABBAS Sétif-1.

Nous remercier Mme Mehri Mouna de nous avoir proposé le sujet et d'avoir dirigé ce travail.

Nous tenons aussi à remercier l'ensemble des membres de jury : Président KHELLADI M. Ridha et Examinatrice MOUMENI Ouahiba.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à L'aboutissement de ce travail.

Table des matières

Table des matières

| | |
|------------------------------------|----------|
| Table des matières..... | i |
| Liste des abréviations..... | iv |
| Liste des figures..... | vi |
| Liste des schémas | viii |
| Liste des tableaux..... | viii |
| Introduction générale | 1 |

Chapitre I : Généralité sur les bases de Schiff

| | |
|--|----|
| I.1.Définition..... | 4 |
| I.2.Synthèse des bases de Schiff..... | 4 |
| I.3.Mécanisme réactionnelle générale de synthèse des bases de Schiff..... | 5 |
| I.4.Classification..... | 7 |
| I.5. Application des bases de Schiff..... | 9 |
| I.5.1. En catalyse..... | 9 |
| I.5.2. Applications en chimie analytique..... | 9 |
| I.5.3. En polymère..... | 9 |
| I.5.4. En magnétisme..... | 9 |
| I.5.5. Applications dans le domaine pharmaceutique..... | 9 |
| I.5.6. En biologie..... | 10 |
| I.5.7. Comme inhibiteurs de corrosion..... | 10 |
| 1.6. Mise au point bibliographique sur la synthèse, caractérisation et application des bases de Schiff et leurs complexes..... | 11 |
| Référence bibliographie | 17 |

Chapitre II : Méthodes et techniques d'analyse utilisées

| | |
|---|----|
| II.1. Chromatographie sur couche mince (C.C.M)..... | 22 |
| II.1.1. Définition..... | 22 |
| II.1.2. Principe de la technique..... | 22 |
| II.1.3. Réalisation de la technique | 22 |
| II.1.4. Rapport frontale..... | 23 |
| II.2. Spectroscopie..... | 23 |
| II.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible..... | 24 |

| | |
|---|----|
| II.2.1.1. Principe..... | 24 |
| II.2.1.2. Transitions électroniques..... | 24 |
| II.2.1.3. Loi d'absorption de la lumière : loi de Beer-Lambert..... | 25 |
| II.2.2. Spectroscopie FT-IR..... | 25 |
| II.2.2.1. Domaine spectral..... | 25 |
| II.2.2.2. Principe..... | 26 |
| II.3. Point de fusion..... | 26 |
| II.4. Calculs de chimie quantiques..... | 27 |
| II.4.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité "DFT"..... | 27 |
| II.4.2. Avantages et inconvénients de la DFT..... | 29 |
| II.5. Appareille utilisées | 29 |
| II.6. Logiciels utilisés | 31 |
| Références bibliographiques..... | 33 |

Chapitre III : Synthèse et caractérisation

| | |
|--|----|
| III.1. Réactifs et solvants utilisés..... | 35 |
| III.2. Matériels utilisés..... | 36 |
| III.3. Montage utilisé pour les trois synthèses..... | 36 |
| III.4. Synthèse des molécules ciblées..... | 37 |
| III.4.1. Mode opératoire..... | 37 |
| III.4.2. Réactions de synthèse des produits désirés..... | 38 |
| III.5. Mécanismes réactionnels..... | 38 |
| III.6. Caractérisation des produits synthétisés..... | 39 |
| III.6.1. Rendement des produits synthétisés..... | 39 |
| III.6.2. Analyse par chromatographie sur couche mince CCM..... | 40 |
| III.6.3. Solubilité..... | 41 |
| III.6.4. Point de fusion..... | 41 |
| III.6.5. Analyse par Spectrophotométrie..... | 42 |
| III.6.5.1. Analyse par Spectrophotométrie UV-Vis..... | 42 |
| III.6.5.2. Analyse par Spectrophotométrie FT-IR..... | 45 |
| Références bibliographiques | 51 |

Chapitre IV : Etude théorique par DFT

| | |
|--|-----------|
| IV.1. Optimisation géométrique..... | 52 |
| IV.2. Charges Mulliken..... | 53 |
| IV.3. : Analyse des orbitales moléculaires frontières..... | 54 |
| IV.4. Indices de réactivités..... | 55 |
| IV.5. Distribution de la densité électronique totale | 58 |
| IV.6. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) | 59 |
| IV.7. Analyse des spectres infrarouges théoriques..... | 60 |
| Conclusion générale | 63 |

Liste des abréviations

| Abréviations | Significations |
|-------------------------|--|
| A | |
| A | Affinité électronique de la molécule |
| B | |
| B3-LYP | Becke three parameters Lee-Yang-Parr |
| C | |
| C | Vitesse de la lumière |
| C° | Celsius |
| C.C.M | Chromatographie sur couche mince |
| cm | Centimètre |
| D | |
| DFT | Density functional theory |
| DMF | Diméthylformamide. |
| DMSO | Diméthylsulfoxyde |
| ΔE_{gap} | Gap énergétique |
| E | |
| ELUMO | Energie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée. |
| EHOMO | Energie de la plus haute orbitale moléculaire occupée. |
| eV | Electronvolt |
| F | |
| FT-IR | Infra rouge à transformée de fourier |
| G | |
| g | Gramme |
| I | |
| I | Potentiel d'ionisation de la molécule |
| J | |
| J | Joule |
| L | |
| L | Litre |
| l | Larguer de cuve |
| M | |
| M | Masse molaire |
| MEP | Potentiel électrostatique moléculaire |

Liste des abréviations

| N | |
|----------------------|-----------------------|
| nm | Nanomètre |
| R | |
| R | Rendement |
| R_f | Rapport frontale |
| T | |
| T | Température |
| T_f | Température de fusion |
| THF | Tétrahydrofurane |
| U | |
| UV-Vis | Ultraviolet visible |

Les symboles :

σ : mollesse globale

η : Dureté globale

χ : Electronégativité absolue

ω : Indice global d'électrophilicité

μ : Moment dipolaire

ν : Nombre d'onde

λ : Longueurs d'onde

μm : Micromètre

Liste des figures

| Figure | Titre | Page |
|--------------------|---|------|
| Chapitre I | | |
| Figure I.1 | Structure générale d'une base de Schiff | 4 |
| Figure I.2 | Formation de bases de Schiff | 4 |
| Figure I.3 | Mécanisme réactionnel de préparation d'une imine | 5 |
| Figure I.4 | Mécanisme de formation de base de Schiff dans un milieu acide | 6 |
| Figure I.5 | Complexe de Pd à base de Schiff monodentate | 7 |
| Figure I.6 | Différentes structures de ligands base de Schiff | 8 |
| Figure I.7 | Structure des ligands bases de Schiff | 11 |
| Figure I.8 | Structure du ligand 4,4'-bis (Acétylacétone diphenyle éther) diimine | 12 |
| Figure I.9 | Structure des bases de Schiff synthétisés par L. Sibous et al | 12 |
| Figure I.10 | Structure du ligand | 12 |
| Figure I.11 | Structure des complexes de Palladium (II) | 13 |
| Figure I.12 | Structure des complexes métalliques ; M= Mn(II), Co(II), Zn(II) | 13 |
| Figure I.13 | Structures des bases de Schiff 2-(2,6-dichloroanilino) et 4-amino-1,5-diméth-yl-2-phenylpyrazol-3-one | 14 |
| Figure I.14 | Structures des complexes de base de Schiff préparés par Zong et al. | 14 |
| Figure I.15 | Structure de base de Schiff 3,3'-(hydrazine-1,2-diylidene) bis(5-méthylindolin-2-one) | 14 |
| Figure I.16 | Structure de base de Schiff ayant une activité antivirale | 15 |
| Figure I.17 | Structures chimiques des bases de Schiff étudié comme inhibiteurs de corrosion | 16 |
| Chapitre II | | |
| Figure II.1 | Plaque de CCM (chromatographie sur couche mince) | 22 |
| Figure II.2 | Le spectre électromagnétique | 23 |

Listes des figures, des schémas

| | | |
|---------------------|---|----|
| Figure II.3 | Les diverses transition | 24 |
| Figure II 4 | Différentes vibrations d'une molécule triatomique | 25 |
| Figure II.5 | Spectromètre CHIMADZU-IR spirit | 29 |
| Figure II.6 | Appareille spectrophotomètre JASCO V-650 | 29 |
| Figure II.7 | Une lampe à UV | 30 |
| Figure II.8 | Fusion mètre STUART -SMP3 | 30 |
| Figure II.9 | Agitateur magnétique chauffant Agimatic | 31 |
| Chapitre III | | |
| Figure III.1 | Montage a reflux utilisé pour la synthèse | 35 |
| Figure III.2 | Plaque CCM | 36 |
| Figure III.3 | Filtration de produit | 36 |
| Figure III.4 | Les trois imines obtenues après le séchage | 37 |
| Figure III.5 | Résultats d'analyse par CCM | 39 |
| Figure III.6 | Les spectres UV-Vis des réactifs (a) 2-aminothiophénol, (b) benzaldéhyde (c) 2-méthoxybenzaldéhyde et (d) 2-nitrobenzaldéhyde | 41 |
| Figure III.7 | Les spectres UV- Vis des imines synthétisés (a) imine I, (b) imine II et (c) l'Imine III | 42 |
| Figure III.8 | Les spectres UV-Vis caractéristiques des imines synthétisés et leurs réactifs | 43 |
| Figure III.9 | Spectre IR de 2-aminothiophénol | 45 |
| Figure III.10 | Spectre IR de benzaldéhyde | 46 |
| Figure III.11 | Spectre IR de 2-méthoxybenzaldéhyde | 46 |
| Figure III.12 | Spectre IR de 2-nitrobenzaldéhyde | 46 |
| Figure III.13 | Spectre IR de l'imine I | 47 |
| Figure III.14 | Spectre IR de l'imine II | 48 |
| Figure III.15 | Spectre IR de l'imine III | 48 |
| Chapitre IV | | |

Listes des figures, des schémas

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure IV.1 | Structures optimisées des imines (imine I, imine II, imine III) | 52 |
| Figure IV.2 | Les orbitales moléculaires (HOMO-LUMO) des trois imines | 54 |
| Figure IV.3 | L'histogramme des valeurs de ΔE_{gap} calculées des imines étudiées. | 56 |
| Figure IV.4 | L'histogramme de moment dipolaire. | 58 |
| Figure IV.5 | Distribution de la densité électronique totale des imines étudiées. | 58 |
| Figure IV.6 | Potentiel électrostatique des imines I, II et III. | 59 |
| Figure IV.7 | Spectres IR théorique et expérimentale de l'imine I. | 60 |
| Figure IV.8 | Spectres IR théorique et expérimentale de l'imine II. | 60 |
| Figure IV.9 | Spectres IR théorique et expérimentale de l'imine III. | 61 |

Liste des schémas

| Schéma | Titre | Page |
|---------------|---|------|
| Schéma III. 1 | Les réactions générales de synthèse des imines. | 37 |
| Schéma III. 2 | Mécanisme réactionnel proposé pour la formation des bases de Schiff | 38 |

Liste des tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|---------------------|---|------|
| Chapitre III | | |
| Tableau III.1 | Caractères physicochimiques principaux des réactifs utilisés. | 35 |
| Tableau III.2 | Caractères physicochimiques des solvants utilisés. | 35 |
| Tableau III.3 | L'aspect, la masse molaire et le rendement des déférents imines synthétisées. | 39 |
| Tableau III.4 | Rapports frontaux de la plaque de CCM des réactifs et les composés synthétisés. | 40 |
| Tableau III.5 | Solubilité des produits synthétisés dans les déférents solvants. | 41 |
| Tableau III.6 | Points de fusion des produits synthétisés. | 41 |
| Tableau III.7 | Résultats des spectres d'absorption électroniques des réactifs et des produits synthétisés. | 45 |
| Tableau III.8 | Fréquences vibrationnelles des groupements fonctionnels caractéristiques des composés synthétisés et leurs produits de départ correspondants. | 50 |
| Chapitre IV | | |
| Tableau IV.1 | La distribution des charges Mulliken sur les atomes des trois imines synthétisées. | 53 |
| Tableau IV.2 | Les indices de réactivités des imine I, imine II et l'imine III | 55 |
| Tableau IV.3 | Fréquences théorique et expérimentale des groupements fonctionnels de l'imine I. | 60 |
| Tableau IV.4 | Fréquences théoriques et expérimentale des groupements fonctionnels de l'imine II. | 61 |
| Tableau IV.5 | Fréquences théoriques et expérimentale des groupements fonctionnels de l'imine III. | 61 |

Introduction

générale

Introduction générale

Les bases de Schiff portent réellement le nom de leur inventeur Hugo Schiff (1834-1915) qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés. Depuis, nous devons faire remarquer que la synthèse de ces produits est toujours d'actualité particulièrement durant les deux dernières décennies. Ainsi, leurs complexes de métaux de transition continuent à attirer l'attention de nombreuses équipes de recherche dans le monde que ce soit les universitaires ou les industriels [1]. Le grand intérêt accordé à ces composés est dû principalement à leur procédé facile de préparation, leur obtention avec de bons rendements et leur grande [2].

Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $R_1CR_2=NR_3$, dont les radicaux R_1 , R_2 et R_3 peuvent être des groupements alkyles, cyclo-alkyles ou des noyaux aromatiques. Le plus souvent R_2 est un atome d'hydrogène. Le groupement imine $C=N$ est lié à travers l'atome d'azote à un groupement aryle ou alkyle et non pas à un hydrogène : ce sont les imines secondaires [3].

Leurs propriétés physico-chimiques très variées, les bases de Schiff sont appliquées dans différents domaines de la chimie, il occupent une place privilégiée dans le domaine de chimie de coordination [4] grâce à leurs différentes possibilités d'applications tel que la préparation des complexes métalliques (conception de matériaux), traitement des eaux, où ils sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion en plus plusieurs travaux réalisés sur les bases de Schiff montrent que ces composés ont des activités biologiques importantes comme des agents antibactériens et antifongiques, [5-9] anti-inflammatoires, antioxydants et anticancéreux ont été testés avec succès [2].

Notre objectif, dans ce travail, est de synthétiser trois bases de Schiff à partir d'une amine aromatique (2-aminothiophénol) et de quelques aldéhydes aromatiques (benzaldéhyde, 2-nitrobenzaldéhyde, 2-méthoxybenzaldéhyde), puis l'étude des caractérisations physico-chimiques pour ces bases de Schiff. Ensuite, on a fait une étude par la méthode DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité) en vue de déterminer les propriétés géométriques des structures et des paramètres électroniques et énergétiques de ces composés.

Notre travail est réparti en quatre chapitres :

- Le premier chapitre rappelle les travaux bibliographiques effectués sur les bases de Schiff.
- Le deuxième chapitre porte sur les principales méthodes et appareils exploités pour la caractérisation des molécules synthétisées.

Introduction générale

- Le troisième chapitre comporte la synthèse et la caractérisation physico-chimique des imines.
 - Le quatrième chapitre contient la discussion des résultats obtenus en calculs DFT.
- Enfin, ce mémoire est clôturé par une conclusion générale.

Référence bibliographique

- [1] DERAFA WASSILA, thème (synthèse de nouveaux complexes de base de schiff de métaux de transition non symétrique (manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire electopolymerisable) mémoire Pour L'Obtention du Diplôme de magistère université Ferhat Abbas -Sétif 2018.
- [2] J. Mar. Chim. Heterocycl., SCHIFF BASES : CLASSIFICATION AND APPLICATIONS LES BASES DE SCHIFF : CLASSIFICATION ET APPLICATIONS, Moroccan Journal of Heterocyclic Chemistry, 19, (2020), 16-22.
- [3] Rhmoune Meriem. Ouadjene Zahra, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Antibactériennes des bases de Schiff à base de 2-amino-5-nitro-phénols, mémoire de master, université Djilali Bounaâma, Khemis Miliana 2016.
- [4] A. F. Kolodziej, prog. inorg. chem. (1994), 41,493.
- [5] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa et G. P. Gardini; Electrochemical polymerization of pyrrole, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 14, (1979), 635-636.
- [6] P. J. Pospisil, d. h. carsten, E. N. Jacobsen. Chem-Eur. J., (1996), 2,974.
- [7] R. Neumann, M. Dahan; A ruthenium-substituted polyoxometalate as an inorganic dioxygenas for activation of molecular oxygen, Nature., (1997), 388,353.
- [8] L. Canali. D. C. Sherrington; Utilisation of homogeneous and supported chiral metal(salen) complexes in asymmetric catalysis, chem. soc. Rev., (1999), 28,85.
- [9] Katsuki, coord. chem. rev. (1995), 140,189.

Chapitre I

**Généralité sur les bases
de Schiff**

Dans ce chapitre, on présentera d'abord un rappel théorique sur les bases de Schiff, puis une mise au point bibliographique sur les principaux brevets et les études concernant la synthèse, la caractérisation et l'application des bases de Schiff.

I.1. Définition

Les bases de Schiff (azométhine ou imines) sont des composés de formule générale $RR'C=NR''$ sachant que R peut être un groupe alkyle ou aryle. Également R' peut être un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle. Quant à R'', il peut être soit de la série aliphatique ou de la série aromatique et pas un hydrogène [1]. Par extension, on appelle base de Schiff tout produit comportant une double liaison C=N [2].

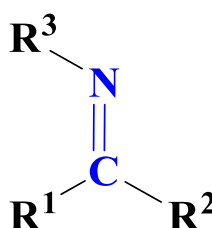


Figure I.1 : Structure générale d'une base de Schiff [3].

I.2. Synthèse des bases de Schiff

Les bases de Schiff ont été synthétisées pour la première fois en 1864 par Huggo Schiff [4]. Ils sont obtenus par l'action d'une amine primaire et un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) accompagnée par l'élimination d'une molécule d'eau.

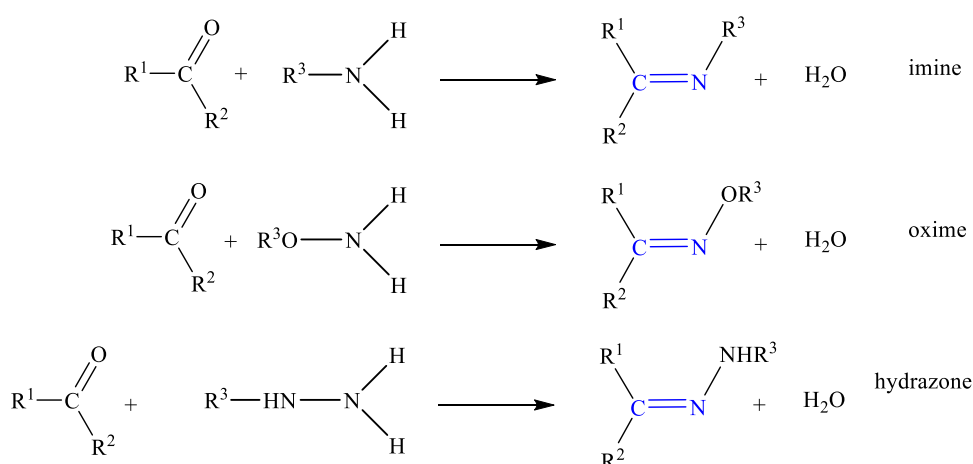


Figure I. 2 : Formation de bases de Schiff.

On l'appelle **aldimine** lorsque l'imine provient d'un aldéhyde, et **cetimines** dans laquelle le composé carbonyle est une cétone.

Les bases de Schiff contenant des substituants aromatiques sont généralement plus stables que ceux ne contenant que des substituants aliphatiques (alkyles ou cyclo alkyles) et cela pour des raisons de la délocalisation du système π . Cependant la basicité des bases de Schiff aliphatiques est largement supérieure à celle des bases de Schiff aromatiques, mais elles se prêtent facilement au phénomène d'hydrolyse et se dégradent donc rapidement en milieu aqueux par l'effet de la réaction inverse donnant les réactifs de départ [5].

I.3. Mécanisme réactionnelle générale de synthèse des bases de Schiff

La synthèse des bases de Schiff est réalisée généralement dans un milieu alcoolique et souvent au reflux. Le mécanisme réactionnel est résumé en deux réactions essentielles l'une est la réaction d'addition suivie par une deuxième réaction d'élimination (Figure I.3).

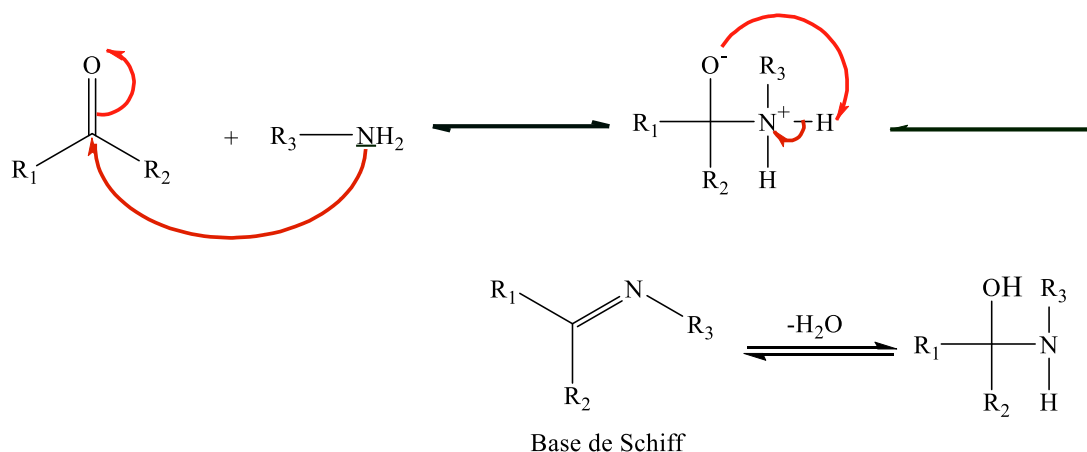


Figure I.3 : Mécanisme réactionnel de préparation d'une imine [6].

En général, la réversibilité de cette réaction impose souvent l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la droite ou vers la formation de la base de Schiff. Ceci est réalisable par l'emploi d'un montage couramment appelé « Dean-Stark ». La première étape consiste l'attaque de doublet libre porté par l'atome d'azote de l'amine sur la fonction carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone, suivie d'un transfert de proton entre l'azote et l'oxygène conduisant à un aminoalcole peu stable dont un atome de carbone est porteur de deux fonctions ; la fonction hydroxyle et la fonction amine. Enfin, lorsque la molécule d'eau éliminé, la fonction imine $C=N$ est aussitôt formée et la base de Schiff est alors obtenue. Il est à noter que beaucoup de facteurs peuvent affecter au cours de cette réaction de condensation tel que le pH de solution, l'effet stérique ainsi que les effets électroniques [7].

Chapitre I : Généralité sur les bases de Schiff

Généralement les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones puisque la base de Schiff résultante de l'aldéhyde présente moins de gênes stériques que ceux d'une cétone. De plus, la densité électronique sur l'atome de carbone du groupe carbonyle est plus faible dans le cas de la cétone que dans le cas de l'aldéhyde. Quelquefois pour assurer l'attaque nucléophile de l'amine il faut employer des quantités infimes de catalyseur soit un acide ou une base dans un solvant organique sinon la base de Schiff ne serait jamais formée (**Figure I.4**) [7].

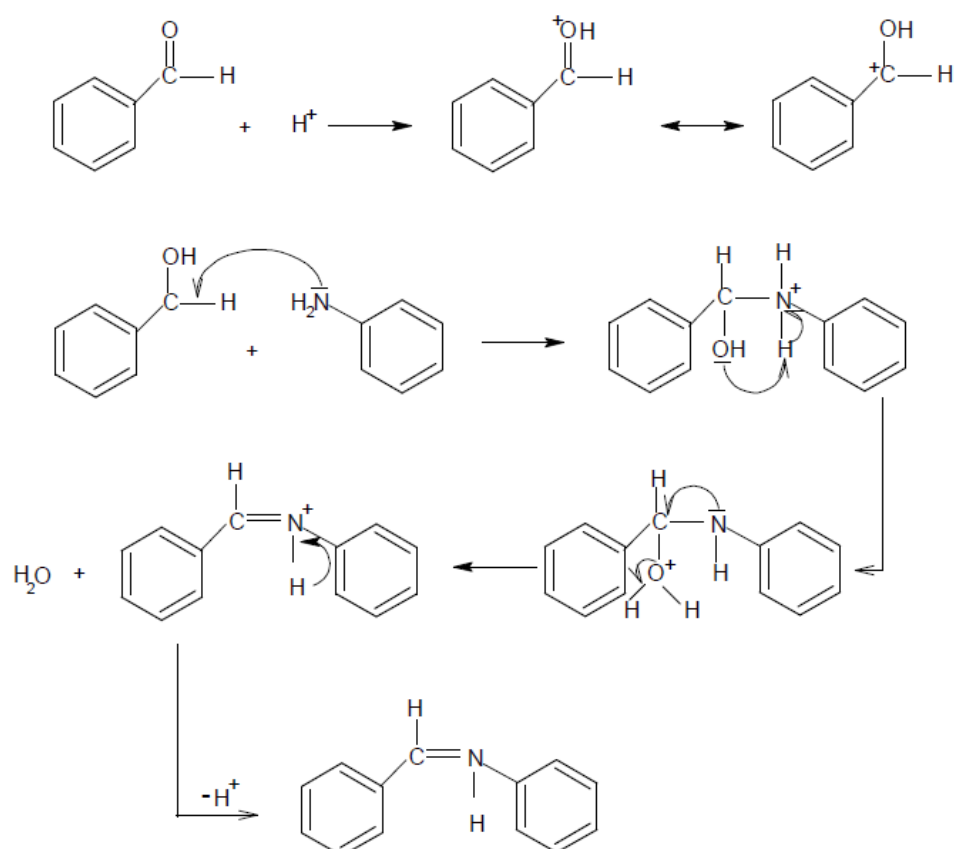


Figure I.4 : Mécanisme de formation de base de Schiff dans un milieu acide [8].

Récemment, de nombreuses nouvelles techniques ont été développées pour la synthèse des imines telles que la synthèse sans solvant en utilisant la montmorillonite K10 qui est l'un des matériaux catalytiques les plus explorés en catalyse hétérogène, la synthèse sans solvant et sous irradiation infrarouge ou microondes ainsi que la synthèse avec la silice sous irradiation ultrasons [9-10].

Les bases de Schiff sont généralement des solides qui précipitent au fur et à mesure de leur formation dans le milieu réactionnel facilitant ainsi leur éventuelle séparation qui peut être aisément réalisée par filtration [7].

I.4. Classification

Les bases de Schiff représentent une classe des ligands très intéressante, et à la base de nombre de sites de coordination on peut classer les ligands bases de Schiff: monodentates, bidentates, tridentates, tétradentates, pentadentates, hexadentate, heptadentate.

I.4.1. Base de Schiff monodentate

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison.

Signalons toutefois que dans ce type de ligands, la présence d'un seul atome d'azote (N) comme donneur d'électron ne peut stabiliser le complexe, bien que Kuzmina et coll aient pu former, avec les ligands illustrés en (**Figure I.5**), un complexe de palladium stabilisé par l'interaction : Pd...H [11].

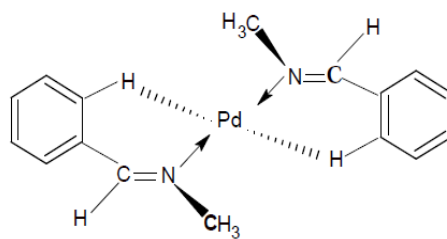


Figure I.5: Complexe de Pd à base de Schiff monodentate.

I.4.2. Base de Schiff bidentate

Ce sont des ligands possédant deux sites de coordination.

I.4.3. Base de Schiff tridentate

Ce sont des ligands possédant trois sites de coordination. L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition [12]. Ce genre de base de Schiff peut être ONO ou bien NON [13].

I.4.4. Base de Schiff tétradentate

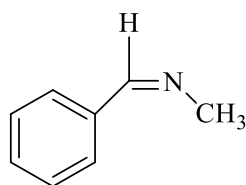
Ce sont des ligands possédant quatre sites de coordination. Les bases de Schiff tétradentate sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à chélater les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisé par leurs structures relatives.

I.4.5. Base de Schiff pentadentate

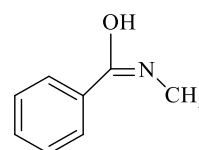
Ce sont des ligands possédant cinq sites de coordination.

I.4.6. Base de Schiff hexadentate

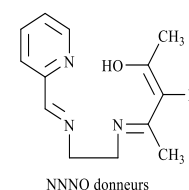
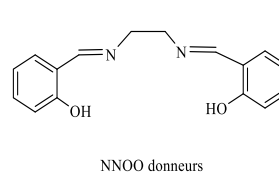
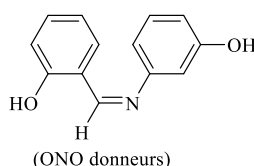
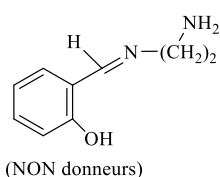
I.4.7. Base de Schiff heptadentate



Base de Schiff monodentate.

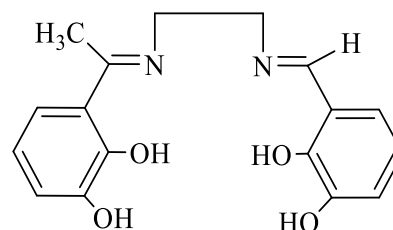
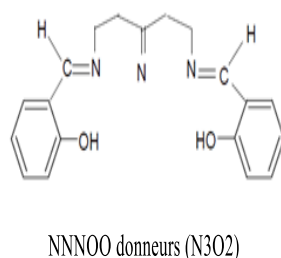
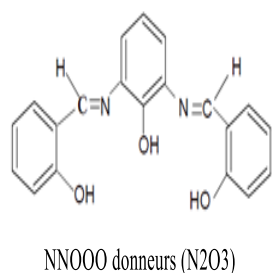


Base de Schiff bidentate [14].



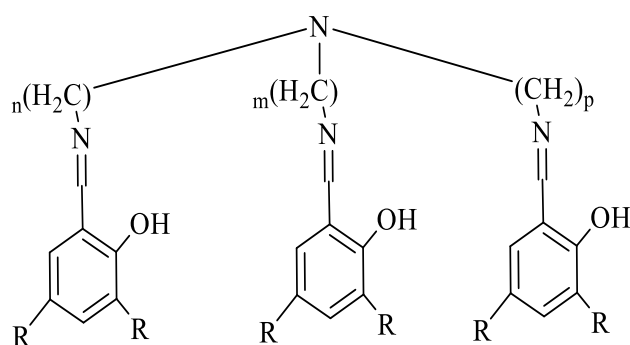
Base de Schiff tridentate [15-16].

Base de Schiff tetradentate [17-18].



Base de Schiff hexadentate [21-22].

Base de Schiff pentadentate [19-20].



Base de Schiff heptadentate [23].

Figure I.6 : Différentes structures de ligands base de Schiff.

I.5. Application des bases de Schiff

Elles sont des ligands largement exploités en chimie médicale et chimie de coordination, et ce revient à la simplicité de leurs préparations, la diversité de leurs applications par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands

présentent des intérêts potentiels très variées pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires [24].

I.5.1. En catalyse

Les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employées dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple : des réactions d'époxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition. Des complexes de Co (II) avec la base de Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfines. Certains complexes de cuivre, attaches à des acides aminés, augmentent le taux d'hydrolyse (de 10 à 50 fois) plus que l'ion de cuivre (II) seul [25].

I.5.2. Applications en chimie analytique

De nombreux chélates métalliques sont insolubles, ce qui permet de caractériser et de doser des ions métalliques. Lorsque deux ions sont susceptibles de réagir avec le même réactif, on peut entraîner l'un des deux dans la formation d'un complexe dans lequel il est dissimulé à l'action des réactifs et à dissoudre certains précipités si l'on peut former avec le cation métallique un complexe soluble [26].

Les bases de Schiff sont utilisées pour détecter la présence d'un groupement carbonyle dans un composé, et pour former les dérivés cristallins des composés carbonylés c'est une application importante [27].

I.5.3. En polymère

Ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényle et vinyle.

I.5.4. En magnétisme

Ils sont utilisés comme aimants moléculaires (de tailles étendues) ou molécules à haut spin (de tailles nanométriques) [28]. G. Leniec et al ont déterminé des interactions antiferromagnétiques fortes entre les complexes de Gd (III) et la diminution de moment magnétique avec la diminution de la température [29].

I.5.5. Applications dans le domaine pharmaceutique

Vu les diverses propriétés de la fonction imine (C=N), elle est très connue dans le domaine pharmaceutique et utilisée comme un pont reliant le médicament et le porteur de médicament ; en vue de la facilité de réduire cette fonction en milieu physiologique et donc la simple libération du médicament. S. Chirani et coll, ont fait réagir le 2-amino thiazole avec un dérivé de benzaldéhyde, formant une base de Schiff sous forme d'un monomère ; qui après

copolymérisation est utilisé comme un médicament et vue que la fonction iminique peut être facilement hydrolysée en milieu physiologique donnant encore une fois le 2-amino thiazole qui est le médicament de base et qui sera dans ce cas libérer facilement [26].

Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer).

I.5.6. En biologie

Ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien ; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec Le Co et Fe montrent une activité bactériostatique vers *B. Sublitis*, *E. Coli* et *S. Aureus*. Cependant, les complexes de Zn (II), Cd (II), Ni (II) et Cu (II) avec les bases de Schiff composés du furfural, semi-carbazide et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne.

D'autres applications biologiques peuvent être citées : antifongique, antiviral, insecticide, anti-inflammatoires, anti-tumeur et cytotoxique [30].

I.5.7. Comme inhibiteurs de corrosion

Les bases de Schiff représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion dans différents milieux industriels. L'efficacité de ces composés est liée à la structure, la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée dans les conditions précisées. L'action d'une base de Schiff comme un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. L'efficacité d'inhibition des bases de Schiff est beaucoup plus grande que celle des amines et des aldéhydes correspondants et l'ont attribuée à la présence d'un groupe -HC = N- dans les molécules. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre et l'azote. L'action de tels inhibiteurs dépend de l'interaction spécifique entre les groupes fonctionnels et la surface métallique. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration, à différentes températures et à long terme. L'effet inhibiteur dépend souvent de la présence ou pas des groupes aromatiques et fonctionnels, de la densité électronique sur les atomes donneurs et le caractère donneur des électrons [31].

I.6. Mise au point bibliographique sur la synthèse, caractérisation et application des bases de Schiff et leurs complexes

Un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages ont évoqué la synthèse et l'utilisation des composés organiques base de Schiff. Parmi les travaux les plus répondus, nous citerons les travaux récents :

❖ **G. G. Mohamed et al. [32]** ont synthétisé et caractérisé par des méthodes spectroscopiques deux ligands bases de Schiff dérivés du 2-furancarboxaldehyde et de l'o-phénylène-diamine (L1), 2-thiophenecarboxaldehyde et de 2-aminothiophenol (L2) (Figure. I.7), et leurs complexes de Co (II), Ni(II), Cu(II), et Zn(II).

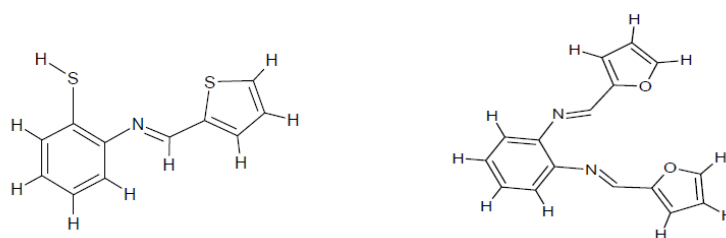


Figure. I.7 : Structure des ligands bases de Schiff (G. G. Mohamed et al.).

L'analyse spectroscopique a confirmé l'attachement des ions au centre métallique avec les sites d'oxygène (O) et d'azote (N) du ligand (L1) et les sites de thiophène (S) et d'azote (N) du ligand (L2).

❖ On peut citer aussi le travail de **I. Kaabi et al. [33]**, qui ont synthétisé et caractérisé un nouveau composé organique base de Schiff tétradenté : le 4,4'-bis (acétylacétone diphenyle éther) diimine et ses complexes de Cu (II), Co (II), Cd (II) et de Ni (II) (Figure I.8), suivie d'une étude de leur comportement électrochimique. Ces composés, ont été identifiés à l'aide des méthodes physico chimiques d'analyse : IR, UV-Vis, ^1H RMN, la DSC, l'analyse élémentaire, les rayons X et la voltamétrie cyclique en milieu organique. Le complexe de Cu (II) de formule $[\text{Cu}(\text{ligand})\text{Cl}_2]$ est mononucléaire tandis que les complexes de Co (II) $[\text{Co}(\text{ligand})(\text{CoCl}_2)\text{Cl}_2]$, Cd (II) $[\text{Cd}(\text{ligand})(\text{H}_2\text{O})(\text{CdCl}_2)]$ et de Ni (II) $[\text{NiCl}_2(\text{ligand})\text{NiCl}_2]$ forment un dimère.

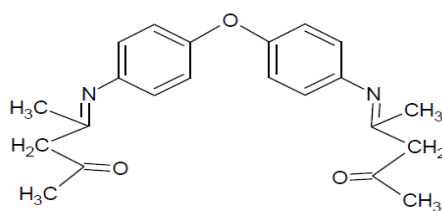


Figure I.8 : Structure du ligand 4,4'-bis (Acétylacétone diphényle éther) diimine (I. Kaabi et al.).

❖ **L. Sibous et coll** ont synthétisé de nouveaux ligands bases de Schiff par condensation de 2-hydroxybenzaldehyde ou de 2,4-dihydroxy- benzaldéhyde [34] et de 2,4- pentanedione [35] avec le 4,4'-diaminodiphényl dans l'éthanol absolu pour obtenu des ligands tétradentés (H₂L), la complexation avec les chlorure de Co(II), Ni(II) et Cd(II), conduisant à des complexes métalliques où le rapport métal : ligand est de 2:1. Tous les composés ont été caractérisés par analyse élémentaire, infrarouge, UV- visible, spectroscopie de masse, JH-RMN et DSC. Les voltamogrammes cycliques de ces ligands et de leurs complexes dans le DMF ont été aussi discutés.

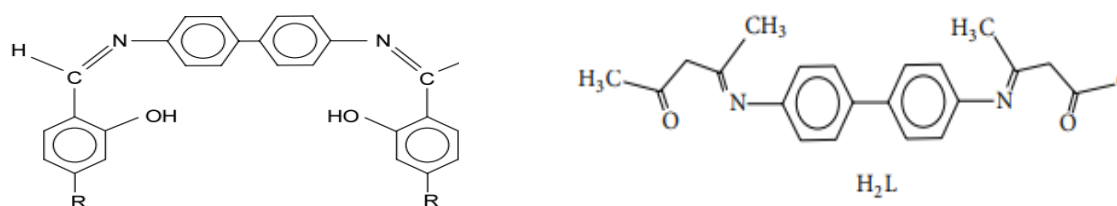


Figure I.9 : Structure des bases de Schiff synthétisés par L. Sibous et al.

❖ Afin d'établir le rôle biologique des métaux, **C. Spinu et al.** [36], ont synthétisé une nouvelle base de Schiff bidentate dérivée du 2-thiophenecarboxaldehyde, et de ses complexes de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), et Cd(II) (Figure I.10). L'analyse élémentaire, l'infrarouge et la RMN des complexes ont confirmé la coordination de l'atome du métal par l'azote du groupe azométhine (- HC=N -) et de l'atome de soufre de l'anneau de thiophène. L'activité antibactérienne de la base de Schiff et de ses complexes contre (*E. coli*, *S. aureus*, et *P. aeruginosa*) a été étudiée. Cette étude a montré des degrés variables d'effet inhibiteur selon la séquence suivante : Co(II) = Fe(II) > Ni(II) = Zn(II) = Cu(II) > Cd(II).

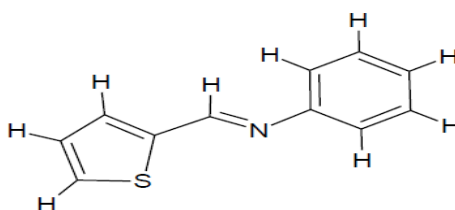


Figure I.10 : Structure du ligand (C. Spinu et al).

❖ Dans le même axe **Muche et al.** [37], ont synthétisé des complexes de Palladium (II) avec des bases de Schiff dérivées ortho-vanilline et acide L-glutamic ou L-tyrosine. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques RMN et IR et par l'analyse élémentaire et l'activité antibactérienne vis à vis des bactéries Gram positives (*Staphylococcus epidermidis*, *Micrococcus luteus* et *Bacillus subtilis*) et Gram négatives (*Bordetella bronchiseptica*) a été étudiée. Les composés ont montré un effet bactéricide très intéressant par rapport aux bases de Schiff libres, par contre l'étude de cytotoxicité de ces derniers avec les cellules L929 a démontrée l'absence de la cytotoxicité de complexes palladium jusqu'à une concentration égale 200 μ M.

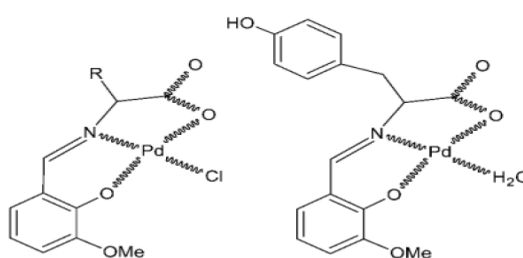


Figure I.11: Structure des complexes de Palladium (II) (Muche et al)

❖ La Synthèse d'une base de Schiff dérivée d'aniline et de l'aldéhyde salicylique et ses complexes du Co (II), Mn (II) et Zn (II) a été rapportée par **Rehman et al.** [38] (Figure I.12) et caractérisée par analyse élémentaire, des techniques spectroscopiques (FT-IR et RMN). L'application biologique a révélé que la base de Schiff et ses complexes métalliques possèdent une activité significative contre tous les micro-organismes pathogènes (souches bactériennes : *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Schigella flexneri*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Salmonella typhi* ; souches fongiques : *Aspergillus niger*, *Fusarium oxysporum*, and *Aspergillus flavus*).

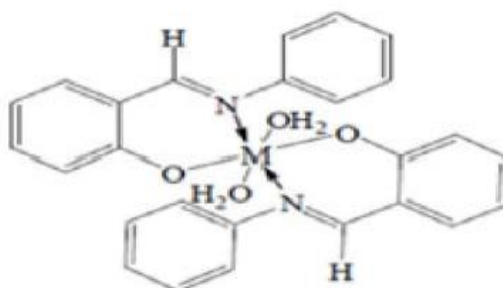


Figure I.12 : Structure des complexes métalliques ; M= Mn(II), Co(II), Zn(II) (Rehman et al).

❖ **Munawar et al.[39]** élargissent l'échelle des enquêtes sur les bases de Schiff synthétisées qui sont obtenues à l'aide de la réaction de 2-(2,6-dichloroanilino) et 4-amino-1,5-diméthyl-2-phenylpyrazol-3-one (Figure I.13) par une activité anti-inflammatoire. Le résultat obtenu a montré que les bases de Schiff ont une excellente activité anti-inflammatoire.

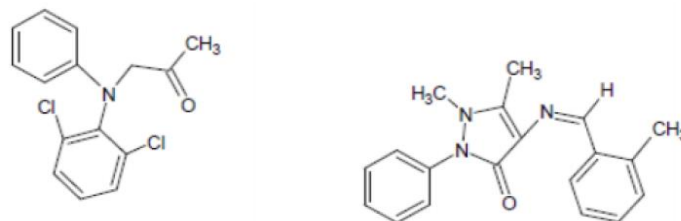


Figure I.13: Structures des bases de Schiff 2-(2,6-dichloroanilino) et 4-amino-1,5-diméthyl-2-phenylpyrazol-3-one (Munawar et al.).

❖ Les bases de Schiff ont été rapportées pour être des composés anticancéreux, en citant les complexes du Zinc et du cuivre de base de Schiff 4-[(Z)-(2-hydroxy-4-méthylphenylamino) phenylmethylene] -3-méthyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one synthétisés par **Zong et al [40]**, qui sont montrés une activité anticancéreuse appréciable envers les cellules cancéreuses humaines de sein.

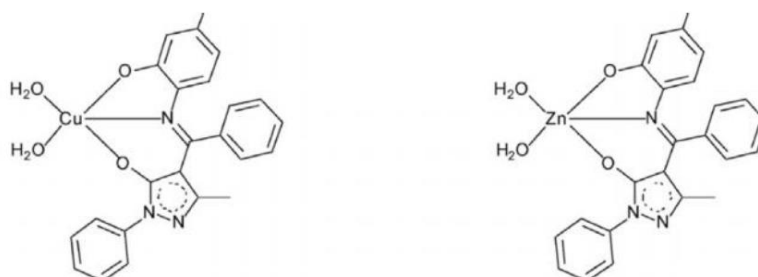


Figure I.14: Structures des complexes de base de Schiff préparés par Zong et al.

Un autre ligand base de Schiff 3,3'-(hydrazine-1,2-diylidene) bis(5-méthylindolin-2-one) trouvés également très actifs contre la croissance des cellules tumorales des plusieurs souris infectées.

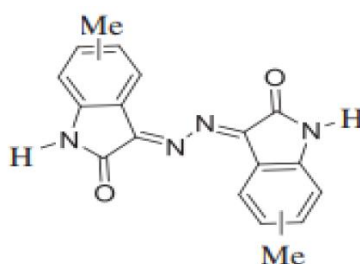


Figure I.15: Structure de base de Schiff 3,3'-(hydrazine-1,2-diylidene) bis(5-méthylindolin-2-one) [41].

❖ **Munawar et al.[39]**, ont synthétisés une série des bases de Schiff et évaluées leur cytotoxicité et leur antivirale, ces composés ont démontré une meilleure activité antivirale associé à la présence du groupe hydroxyle en position ortho.

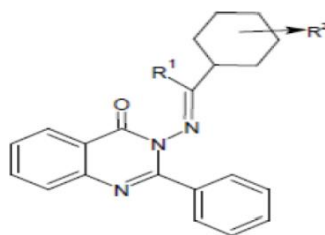


Figure I.16 : Structure de base de Schiff ayant une activité antivirale (Munawar et al.).

❖ **D. Daoud et al. [42]** étudie l'effet de l'inhibition d'un nouveau composé base de Schiff : N-(thiophen-3-ylmethylidene) 4-({4-[(E)-(thiophen-2-ylmethylidene) amin-o] phenyl} m-ethyl) aniline (**L**) (Figure I.17) sur la corrosion de l'acier X52 dans HCl 1M et H₂SO₄ 1M dans un domaine de température de 25 à 55 °C.

Ils ont montré que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Ils ont utilisé l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d, p) et on trouve une forte corrélation entre l'efficacité inhibitrice de la molécule étudiée et les paramètres chimiques quantiques de cette molécule à savoir : les énergies des orbitales frontières, le moment dipolaire (μ), le gap d'énergie ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$). D'autre part, ils ont calculé les paramètres structuraux de ce ligand à l'état gazeux et à l'état aqueux (en présence de HCl 1M, ils ont constaté que l'effet inhibiteur de la molécule étudiée devient notable après la protonation.

❖ L'effet du (3-phenylallylidene) amino-5-(pyridine-4-yl) -4H-1,2,4-triazole-3-thiol (**SB-1**), 3-mercapto-5(pyridine-4-yl) -4H-1,2,4-triazole-4-yl) imino) methyl) phonl (**SB-2**) et (4 nitrobenzylidene) amino) -5-(pyridine-4-yl) -4H-1,2,4-triazole-3-thiol (**SB-3**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chloridrique HCl 1M a été étudié par **K.R. Ansari et al.[43]**. Les résultats ont montré que ces bases de Schiff ont une excellente efficacité inhibitrice de la corrosion.

❖ **S.Kr. Saha et al. [44]**, on étudie le mécanisme d'inhibition de la corrosion du 3-((phenylimino)methyl) quinoline-2-thiol (**PMQ**) et 3-((5-methylthiazol-2-ylimino) methyl) quinoline-2-thiol (**MMQT**) sur la surface de l'acier par les calculs de la chimie quantique et la simulation de la dynamique moléculaire. Les paramètres de chimie quantique ont prouvé que **PMQ** et **MMOT** sont des inhibiteurs efficaces. Les calculs théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et montrent que l'efficacité inhibitrice de **MMOT** est supérieure de **PMQ**.

❖ D'autres bases de Schiff contenant le groupement **SH** ont été étudiées sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu hydrochlorique normal par **H.M. Abd El-Lateef et al.** à 50°C [45]. L'évolution de leur pouvoir inhibiteur a montré que ces nouvelles imines inhibent la corrosion et que SII est plus efficace que SI. L'effet de la structure de ces imines sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide a été étudié en utilisant la méthode DFT pour le calcul des paramètres chimiques quantiques des molécules inhibitrices. Ils ont trouvé une relation étroite entre l'efficacité inhibitrice de ces bases de Schiff et l'énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}), l'énergie de la première orbitale moléculaire vacante (E_{LUMO}), moment dipolaire (μ), le gap d'énergie (ΔE) et d'autres paramètres.

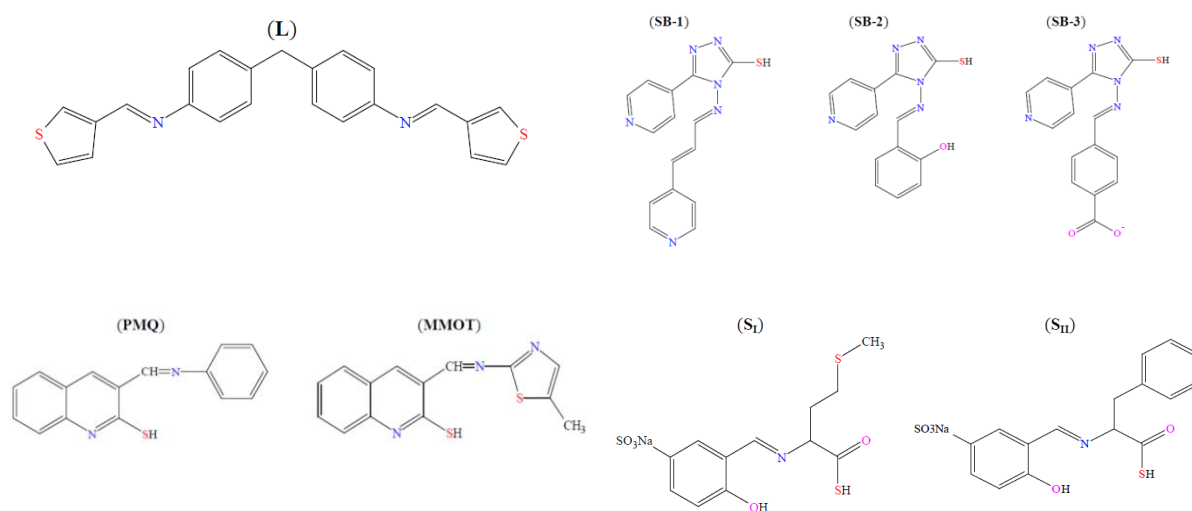


Figure I.17 : Structures chimiques des bases de Schiff étudié comme inhibiteurs de corrosion.

Références bibliographiques

- [1] L. M. Greig; D. Philp, Applying biological principles to the assembly and selection of synthetic superstructures, *Chem. Soc. Rev.*, 30 (2001) 287–302.
- [2] Laurent MUGHERLI : Microarrays fonctionnels de gouttes de la synthèse chimique combinatoire au criblage de molécules bioactives. Université Joseph Fourier.
- [3] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Imine_general_structure_B.svg?uselang=fr
date 24/05/2022.
- [4] H. Schiff, Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen, *European Journal of Organic Chemistry*, 131 (1864) 118-119.
- [5] Chibouh Fellah Fatima Zohra , Synthèse et détermination structurale de complexes de métaux de transition et d'entités 3d-4f , Thèse de Doctorat en chimie, Universités Paul Sabatier – Toulouse et l'université Aboubaker Belkaid - Tlemcen – Algérie, Le 29 Juin 2008.
- [6] S. Dyagi; Y. Degani, In spatay, The chemistry of the carbon nitrogen double bonds, New York, Wiley. Interscience, V 71.
- [7] Sebti Fouzia, synthèse, caractérisation et activités biologiques d'un ligand chélateur des ions métalliques, thèse de doctorat en sciences, université Ferhat Abbas setif-1, 2018.
- [8] C. Ouahes ; *Chimie inorganique*, Ed., O.P.U., 307 (1988).
- [9] R. S. Varma; R.Dahiya; S.Kumar, Catalyzed Synthesis of Imines and Enamines under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation. *ChemInform*, 28 (2010) 33.
- [10] K. P. Guzen; A. S. Guarezemini ; A. T.Órfão ; R. Cella ; C. M. Pereira ; H. A. Stefani, Eco-friendly synthesis of imines by ultrasound irradiation. *Tetrahedron Letters*, 48 (2007)1845-1848.
- [11] Tedjani Houssam Eddine ,Tedjani Hamza ,Touansa Moatez Bellah,Thème Synthèse, caractérisation et application biologique des ligands base de SCHIFF, Mémoire de fin d'étude Master académique, Université Echahid Hamma Lakhdar-El oued, Soutenu le 04/06/2018
- [12] C.Y. Wong; R.Mc Donald; Hexacoordinate Phosphorus. 7. Synthesis and Characterization of Neutral Phosphorus (V) Compounds Containing Divalent Tridentate Diphenol Imine, Azo, and Thio Ligands, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 325

- [13] T.L. Sidall, N. Miyaura, J.C. Huffman; J.K. Kochi; Isolation and molecular structure of unusual oxochromium (V) cations for the catalytic epoxidation of alkenes; *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 21 (1983) 1185-1186.
- [14] S. Dutta, A. Chakravorty, Water soluble manganese (III) and manganese (IV) complexes of tridentate onco ligands. *Polyhedron*, 13 (1994) 1811–1816.
- [15] Kamel Mokhnache ; Ahlem Karbab ; Noureddine Charef, les bases de Schiff : classification et applications, *J. Mar. Chim. Heterocycl.*, 19 (2020) 16-22.
- [16] R. Manchanda; G. W. Brudvig; R. H. Crabtree; High-valent oxomanganese clusters: structural and mechanistic work relevant to the oxygen-evolving center in photosystem II. *Coordination Chemistry Reviews*, 144 (1995)1–38.
- [17] Jean-Pascal Sutter; Sébastien Dhers ; Raghunathan Rajamani ; S. Ramasesha ; Jean-Pierre Costes ; Carine Duhayon ; Laure Vendier, Hetero-Metallic {3d-4f-5d} Complexes: Preparation and Magnetic Behavior of Trinuclear [(LMe₂Ni–Ln){W(CN)₈}] Compounds (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y; LMe₂ = Schiff base) and Variable SMM Characteristics for the Tb Derivative, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 5820–5828.
- [18] M. Amirnasr, K.J. Schenk, Schenk, S. Meghdani, et M. Morshedi; *Polyhedron* (2005).
- [19] M. Mikuriya; A. Kawamori; Y. Hashimoto, Synthesis of a Tetranuclear Manganese Complex with a Cubane Core at the Mn^{II}Mn^{III}Mn^{II}Mn^{III} Oxidation Level. *Chemistry Letters*, 24, (1995) 1095–1096.
- [20] M.S. Ray, R. Bha Hacharya, S. Chaudhuri, L. Rigi, G. Bocelli, et G. Mukhopadhyay, A. Ghosh; *Polyhedron*, synthesis, characterisation and X-ray crystal structure of copper(II) complexes with unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands: first evidence of Cu(II) catalysed rearrangement of unsymmetrical to symmetrical complex 22, (2003) 617-624.
- [21] L. Salmon; Pierre Thuéry; Eric Rivière; Jean-Jacques Girerd; Michel Ephritikhine, Structure and magnetism of the first strictly dinuclear compound containing paramagnetic 3d and 5f metal ions. Major influence of the Cu^{II} ion coordination on the exchange Cu-II-U-IV interaction, *Chem. Com.*, 6 (2003) 762.
- [22] Thierry Le Borgne ; Eric Rivière ; Jérôme Marrot ; Pierre Thuéry ; Jean-Jacques Girerd ; Michel Ephritikhine. Syntheses, X-Ray Crystal Structures, and Magnetic Properties of Novel Linear MUIV Complexes (M=Co, Ni, Cu, Zn); *Chem, Eur, J.* 8 (2002) 773.

- [23] S. Salehzadeh, S.M. Nouri, H. Keypour, et M. Bagherzadeh; Polyhedron, Synthesis of gadolinium (III) and samarium (III) complexes of new potentially heptadentate (N₄O₃) tripodal Schiff base ligands, and a theoretical study. Polyhedron, 24, (2005) 1478–1486.
- [24] Lakhdar. K; Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de schiff, Mémoire de fin d'études ,Université de Ouargla(2011),
- [25] A. Nishinaga, T. Yamada, H. Fujisawa, K. Ishizaki, J. MolCatal., « synthèse et caractérisation de deux bases de schiff », 48, 249-64, 1988.
- [26] KETFI Bouzid, synthèse et caractérisation de complexes base de Schiff tétradentates NiII-salen et NiII-salophen dihydroxyles, mémoire magister, Soutenue le: 18/ 05 / 2010.
- [27] Bruneton, J ; pharmacognosie, phytochimie et plantes médicinales. La Voisier Tec Et Doc, Paris. 2ème Edition. 1993, p.268-277.
- [28] C.Y. Wong et R. McDonald. « boronates dimères issus de la réaction de bases de Schiff et des acides boroniques», Chimie inorganique. 35, 325, 1996
- [29] Y. Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y. Wang. « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands (base de SCHIFF) », mise en commun 155, 2000.
- [30] Chahmana Safia Synthèse, caractérisation et étude de la réactivité électrochimique de nouvelles bases de Schiff non symétriques et de leurs complexes de métaux de transition doctorat en sciences université Ferhat Abbas Sétif-1 Soutenue le : / /2018
- [31] G.G. MOHAMED, M.M. Omar, A.M. Hindy, Metal complexes of Schiff bases: preparation, characterization, and biological activity, Turkish Journal of Chemistry, 30 (2006) 361-382.
- [32] I. Kaabi, T. Douadi, D. Haffar, S. Chafaa, M. Allain, M.A. Khan, G.M. Bouet, Crystal structure of a new pentadentate symmetrical: di [4-(phenylimino) pentan-2-one] ether. Structural and electrochemical studies of its Co II, Ni II, Cu II and Cd II complexes, Transition Metal Chemistry, 32 (2007) 666-673.
- [33] L. Sibous, E. Bentouhami, A. Maïza, G.M. Bouet, M.A. Khan, Synthesis, characterization and electrochemical behavior of Co II, Ni II and Cd II complexes with N₂O₂ donor ligands derived from 4, 4'-diaminobiphenyl and 2-hydroxybenzaldehyde or 2, 4-dihydroxybenzaldehyde, Journal of solution chemistry, 39 (2010) 511-521.

- [34] L. Sibous, E. Bentouhami, M.A. Khan, Synthesis, Characterization, and Electrochemical Behaviour of Cobalt (II) and Nickel (II) Complexes with Chelating Ligand 4, 4'-(Biphenyl-4, 4'-diyl)dinitrilo) dipentan-2-one, *Journal of Inorganic Chemistry*, 2013 (2013).
- [35] C. Spinu, M. Pleniceanu, C. Tigae, Biologically active transition metal chelates with a 2-thiophenecarboxaldehyde-derived Schiff base: synthesis, characterization, and antibacterial properties, *Turkish Journal of Chemistry*, 32 (2008) 487-493.
- [36] Muche S, Harms K, Biernasiuk A, et Malm A (2018). New Pd(II) Schiff Base complexes derived from ortho-vanillin and L-tyrosine or L-glutamic acid: Synthesis, characterization, crystal structures and biological properties. *Polyhedron*, 151, 465-477.
- [37] W. Rehman, F. Saman, I. Ahmad, Synthesis, characterization, and biological study of some biologically potent schiff base transition metal complexes, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 34 (2008) 678-682.
- [38] K S, Haroon S M, Hussain S A, et Raza H (2018). Schiff Bases: Multipurpose Pharmacophores with Extensive Biological Applications. *Basic and applied sciences*, 14, 217-229.
- [39] ZiaoZong; Xiaodan Wei ; Xingchen Yan ; Yuhua Fan, Crystal and anticancer activities of five novel pyrazolone-enamine transition metal complexes with 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one. *Molecular structure*, 1171 (2018) 333-339.
- [40] C. Liang; J. Xia; D. Lei; X. Li; Q. Yao; J. Gao. Synthesis, in vitro and in vivo antitumor activity of symmetrical bis-Schiff base derivatives of isatin. *European journal of medicinal chemistry*, 74 (2014)742-750.
- [41] D. Daoud; T. Douadi; S. Issaadi; S. Chafaa, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50–58.
- [42] K.R. Ansari; M.A. Quraishi; A. Singh; Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 79 (2014) 5–15.
- [43] S.Kr. Saha; P. Ghosh; A. Hens; N.C. Murmu; P. Banerjee, Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by

mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 66 (2015) 332–341

[44] D. Daoud et al., Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study, *Corros. Sci.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.025>

Chapitre II

Méthodes et techniques
d'analyse utilisées

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes expérimentales utilisées afin de réaliser des analyses physico-chimiques qui nous permettent d'identifier et caractériser les produits synthétisés, puis nous présentons des notions et principes de base de calculs théoriques par la méthode DFT.

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

Historiquement, l'apparition de cette technique remonte à 1903, date à laquelle le botaniste russe M. Tswett a réalisé la séparation de pigments végétaux de la chlorophylle [1].

II.1.1. Définition

La chromatographie est une méthode physico-chimique qui permet la séparation des constituants d'un mélange, grâce à la répartition sélective des solutés entre deux phases stationnaire et mobile. Chaque soluté est donc soumis à une force de rétention (exercée par la phase stationnaire) et une force de mobilité (due à la phase mobile). Elle s'effectue généralement sur une fine couche de silice SiO_2 , déposée sur un support rigide en verre, en aluminium ou en plastique [2].

II.1.2. Principe de la technique

Il s'agit d'une technique d'analyse qui s'appuie sur les différences d'affinités de substances chimiques entre une phase fixe (la plaque), et une phase mobile (l'éluant). Cette différence va permettre la séparation de ces différentes substances sur la plaque [3].

II.1.3. Réalisation de la technique

Dépôt de l'échantillon

On trace sur la plaque à 1 cm du bord inférieur un très fin trait au crayon qui servira à repérer les dépôts ; on veillera surtout à ne pas abîmer la surface de la plaque. L'échantillon est déposé ensuite à l'aide de micropipette ou de tube capillaire en un point sur le trait.

Développement de la plaque

La plaque préparée est introduite en position verticale dans la cuve et l'éluant qui en recouvre le fond monte par capillarité, entraînant à des vitesses différentes les constituants à séparer. Lorsque le niveau atteint par le solvant est d'environ 1cm de l'extrémité supérieure, la plaque est retirée de la cuve.

Révélation

Lorsque les composants de l'échantillon à analyser sont colorés, leur séparation est facilement observable sur la plaque ; dans le cas contraire on doit rendre les taches visibles par

Chapitre II : Méthodes et techniques d'analyse utilisées

un procédé de révélation, les taches sont ensuite cerclées au crayon. Les méthodes usuelles de révélation sont les suivantes :

- Radiation UV : en exposant la plaque à une source de radiation UV, certains composés apparaissent sous formes de tache brillantes.
- Fluorescence: si un indicateur de fluorescence est incorporé à l'adsorbant ; la plaque entière devient fluorescente lorsqu'elle est soumise à radiation UV; Les composés sont révélés sous forme de taches sombres.
- Iode : l'iode réagit avec un grand nombre de composé organique en formant des complexes jaunes. La révélation est réalisée en mettant la plaque, préalablement séchée en présence de quelques cristaux d'iode dans un récipient ; fermé ensuite pour saturer de vapeur.
- Atomisation : elle consiste à pulvériser un réactif sur la plaque ; ce qui entraîne une destruction ou une altération permanente des composés [4].

II.1.4. Rapport frontale

Les rapports entre les hauteurs de migration du composé et du front de l'éluant est appelé rapport frontale, noté R_f défini par l'équation suivante :

$$R_f = D_{\text{sub}} / D_{\text{sol}} \dots \dots \dots \text{(II. 1)}$$

Dans laquelle :

D_{sub} : Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache).

D_{sol} : Distance parcourue par le front du solvant.

L'éluant doit être choisi de telle sorte que les produits aient des R_f différents, afin de pouvoir les distinguer sur la plaque [5].

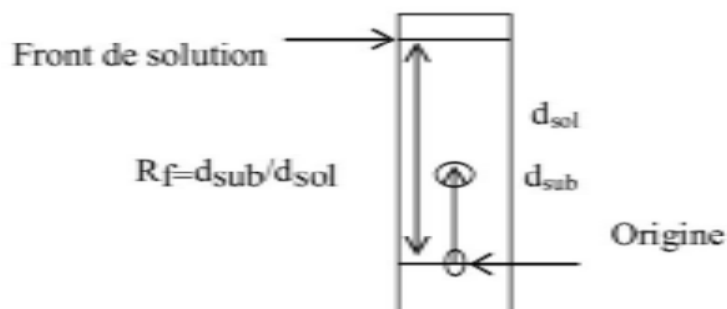


Figure II. 1: Plaque de CCM (chromatographie sur couche mince).

II.2. Spectroscopie

La spectroscopie est le champ d'étude qui consiste à observer, mesurer et interpréter les spectres produits par une substance qui émet ou absorbe une énergie rayonnante [6].

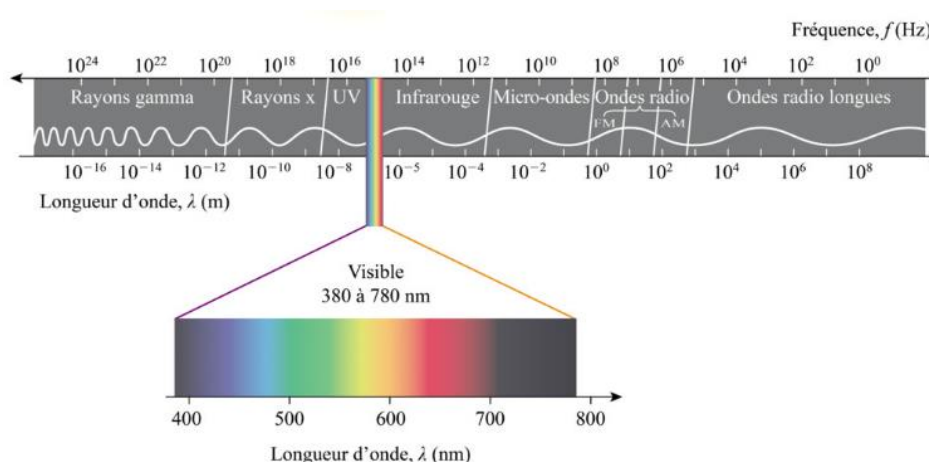


Figure II.2: Le spectre électromagnétique.

II.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible

II.2.1.1. Principe

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2 500 nm par exemple.

Dans cette application, on peut considérer le rayonnement UV-Vis comme une onde électromagnétique qui transporte une énergie E liée à sa fréquence ν par l'équation (II. 2) :

$$E = h\nu = hc / \lambda \dots \dots \dots \text{(II. 2)}$$

Avec :

h : constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

c : vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).

λ : longueur d'onde du rayonnement, exprimée habituellement en nanomètres (nm).

Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique dans l'ultraviolet et le visible, elle est accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques, se produisant à l'échelle moléculaire, concernent les électrons de valences et plus spécifiquement des électrons π et des paires libres [7].

II.2.1.2. Transitions électroniques

Une transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante, par absorption

d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité [8].

Les principales transitions autorisées sont représentées sur la figure (II. 3).

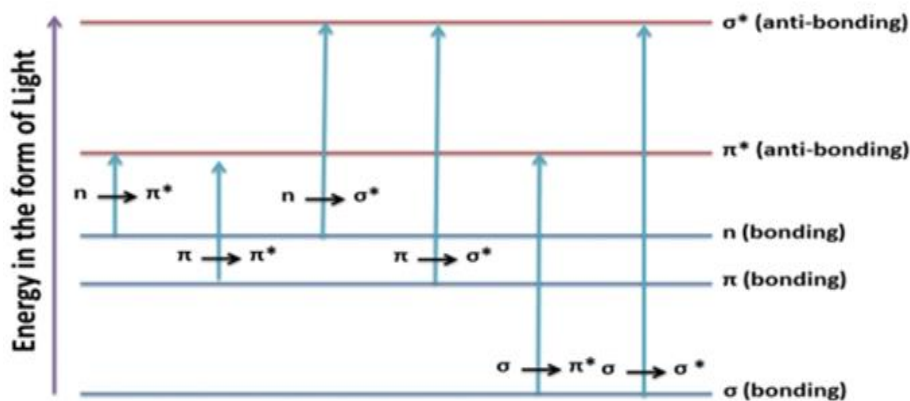


Figure II. 3 : Les diverses transition.

II.2.2.1.3. Loi d'absorption de la lumière : loi de Beer-Lambert

L'absorbance A d'une espèce chimique en solution diluée est proportionnelle à la concentration molaire C de cette espèce et à l'épaisseur ℓ de la solution traversée : [8]

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \ell C \dots \dots \dots (II. 3)$$

A : absorbance autrefois appelée densité optique DO (sans unité) ; elle représente la capacité d'une espèce chimique à absorber une lumière.

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption molaire); c'est une caractéristique de la substance étudiée (ϵ est en $L. mol^{-1}.cm^{-1}$).

ℓ : est la largeur (épaisseur) de cuve en cm.

C : est la concentration de la solution ($mol. L^{-1}$).

I : intensité lumineuse transmise (après la cuve)

I_0 : intensité lumineuse (à une longueur d'onde λ), avant la cuve.

II.2.2. Spectroscopie FT-IR

II.2.2.1. Domaine spectral

Le domaine infrarouge s'étend environ de 0,8 à 1000 μm [8]

- IR-Proche : 0,8 μm – 2,5 μm (14000 – 4000 cm^{-1}).
- IR-Moyen : 2,5 μm - 25 μm (4000 – 400 cm^{-1}).
- IR Lointain : 25 μm - 1000 μm (400 – 10 cm^{-1}).

II.2.2.2. Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique qui résulte de l'interaction rayonnement matière. En effet, lorsqu'on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer et ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques (vibration de valence ou d'élongation) et les angles de valence (vibration de déformation).

Cette technique peut nous renseigner sur les différents types de vibrations des liaisons dans un composé donné, comme elle permet aussi de déterminer certaines grandeurs caractéristiques telles que la constante de force et la longueur des liaisons interatomiques [9].

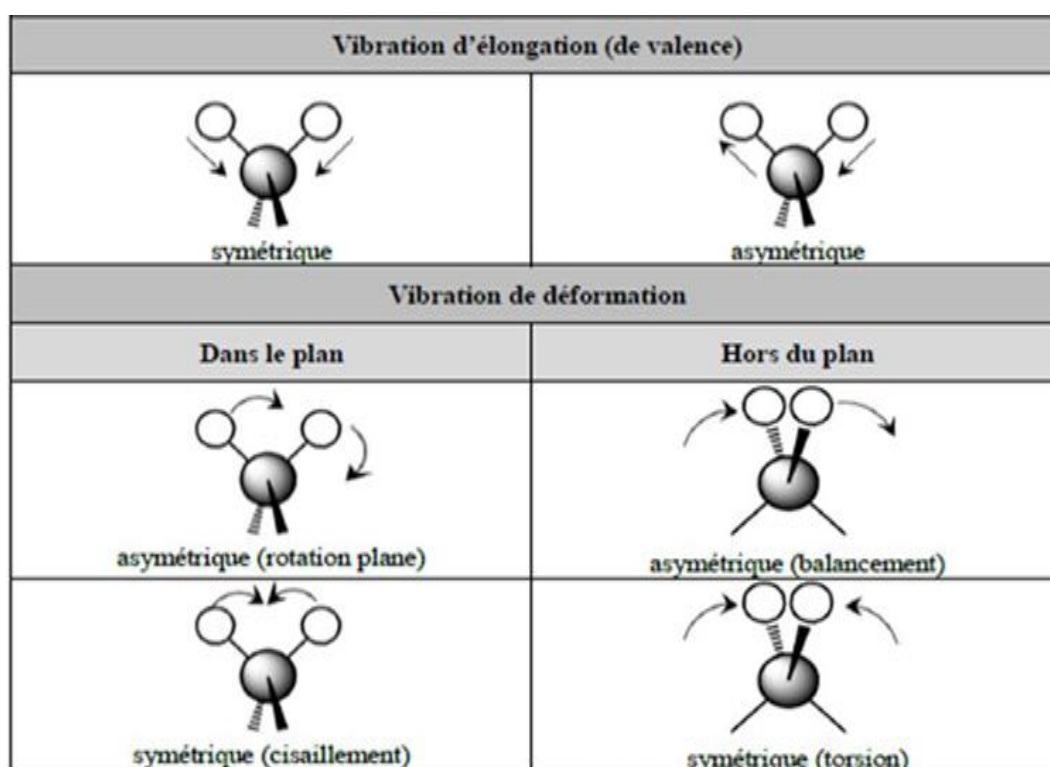


Figure II.4: Différentes vibrations d'une molécule triatomique.

II.3. Point de fusion

Le point de fusion est une propriété caractéristique des substances solides. Il s'agit de la température de passage de l'état solide à l'état liquide. La détermination du point de fusion est l'analyse thermique la plus fréquemment utilisée pour caractériser les matériaux solides. Elle est utilisée en recherche et développement ainsi que lors du contrôle qualité dans différents secteurs industriels pour identifier des substances solides et vérifier leur pureté [10].

II.4. Calculs de chimie quantiques

La chimie théorique est une discipline neuve, apparue vers 1930. Se développant lentement jusqu'à la seconde Guerre mondiale, puis plus rapidement dans les années cinquante, elle a connu un essor important depuis 1960 grâce au progrès des ordinateurs.

Son objectif est l'application de la mécanique quantique ou ondulatoire aux problèmes de la chimie. Il s'agit aussi bien de calculer une propriété chimique, à partir des équations de base de cette mécanique, que de fournir les concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes.

Dans la grande majorité des cas, les principes et les équations de base interviennent pour permettre au théoricien de déterminer le comportement des électrons dans les molécules. Ce comportement détermine à son tour la géométrie et la structure des molécules ainsi que leur aptitude à entrer en réaction et les changements et déformations qu'elles subissent lorsqu'elles réagissent. Il faut cependant, pour décrire les réactions et avoir une vue d'ensemble des phénomènes, faire également appel à certains concepts traditionnels de mécanique classique [11].

II.4.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité "DFT"

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules).

La DFT trouve ses origines en 1927 quand Llewellyn Thomas et Enrico Fermi proposèrent de décrire les propriétés électroniques d'un système en termes de fonctionnelles de la densité. Cependant il faudra attendre les contributions de Hohenberg et Kohn en 1964, ensuite Kohn et Sham en 1965 pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation

Chapitre II : Méthodes et techniques d'analyse utilisées

du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique.

L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie [12].

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude théorique concernant les molécules synthétisées pour calculer leur caractéristiques structurales et électroniques par la méthode de calcul DFT avec la base standard 6-31G (d, p) et la fonctionnelle B3LYP [13], en utilisant le logiciel Gaussian 09 [14] et visualisées par programme de GAUSSVIEW [15].

Les paramètres de chimie quantique des composés peuvent être calculés en utilisant les équations suivantes [16]:

Energy gap : paramètre utilisé pour déterminer la réactivité et la stabilité des structures.

$$\Delta E_{\text{GAP}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \dots \dots \dots (\text{II. 4})$$

E_{HOMO} : L'énergie des orbitales moléculaires les plus occupées.

E_{LUMO} : L'énergie des orbitales moléculaires les moins occupées.

Energie d'ionisation : c'est l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation.

$$I = -E_{\text{HOMO}} \dots \dots \dots (\text{II. 5})$$

Affinité électronique : c'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron.

$$A = -E_{\text{LUMO}} \dots \dots \dots (\text{II. 6})$$

Electronégativité : la capacité d'un atome, d'une molécule à capter des électrons.

$$\chi = (I + A)/2 \dots \dots \dots (\text{II. 7})$$

Potentiel chimique : sert à déterminer le sens du transfert d'électrons lors d'une condensation entre deux molécules

$$\mu = -\chi \dots \dots \dots (\text{II. 8})$$

Dureté moléculaire

$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2 \dots \dots \dots (\text{II. 9})$$

Douceur moléculaire

$$S = 1/\eta \dots \dots \dots (\text{II. 10})$$

Indice d'électrophilie

$$\omega = \mu^2/2\eta \dots \dots \dots (\text{II. 11})$$

II.4.2. Avantages et inconvénients de la DFT

Avantages

- La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible cout, des résultats d'une haut précision.
- Il est capable d'étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons par la DFT.
- Elle est aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques.
- Les calculs DFT donnent de bons résultats sur les propriétés liées à la structure électronique des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques).
- On peut prendre en compte la température [17].

Inconvénients

- On ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun critère véritable qui permet d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.
- Les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits.
- Les calculs peuvent être très longs. Nécessite une bonne connaissance des équations de base [17].

II.5. Appareille utilisées

II.5.1. Agitateur magnétique chauffant

La synthèse se réalise sous une agitation et un chauffage avec un Agitateur magnétique chauffant Agimatic de capacité d'agitation 10 litres ; Plateau supérieur en acier inox AISI 304 ; Ø plateau 145mm ; Régulation électronique de la vitesse.



Figure II.5 : Agitateur magnétique chauffant Agimatic.

II.5.2. Lampe UV

Afin de visualiser les tâches incolores sur les plaques de CCM. La plaque est déposée dans une chambre à révélation surmontée d'une lampe à UV.



Figure II.6: Une lampe à UV (254-365 nm).

II.5.3. Fusion mètre

Le point de fusion est mesuré par une fusion mètre STUART –SMP3 : de plage de mesure de la température ≤ 360 °C, résolution : 0.1 °C ; vitesses de chauffe programmables, entre 0,5°C/min et 10°C/min par pas de 0,1°C/min ; Refroidissement automatique une fois la mesure terminée.

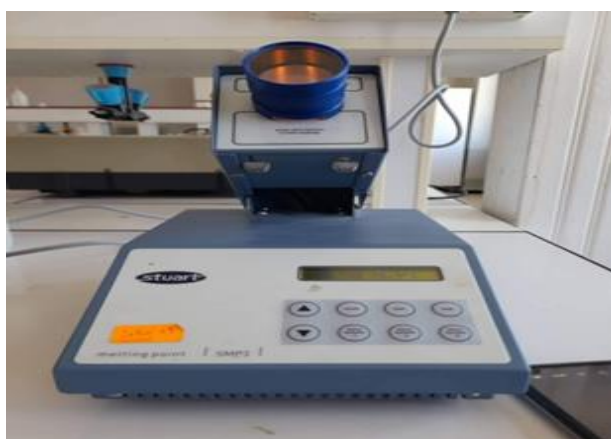


Figure II.7: Fusion mètre STUART –SMP3.

II.5.4. Spectrophotomètre UV-Vis

Les spectres d'absorption UV-Vis des produits ont été enregistrés avec un spectrophotomètre JASCO V-650, en utilisant des cellules en quartz de 1 cm de largeur.



Figure II.8 : Appareille spectrophotomètre JASCO V–650.

II.5.5. Spectromètre FTIR

Les spectres FT-IR des produits de départ et des produits synthétisés ont été enregistrés sur un spectromètre CHIMADZU-IRspirit.



Figure II.9: Spectromètre CHIMADZU-IR spirit.

II.6. Logiciels utilisés

II.6.1. Gaussian 09W

On fait les calculs chimiques à l'aide de GAUSSIAN 09W ce logiciel numérique créé par John Pople et sorti en 1970 [18] ; Basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, il permet de pronostiquer les énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs propriétés chimiques. Molécules (gaz, liquide ou solide) et réactions peuvent être étudiées dans une gamme étendue de conditions non seulement pour des espèces stables ou des composés complexes mais également

pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition [19].

II.6.2. ChemSketch

C'est un programme de modélisation moléculaire utilisé pour créer et modifier des images de structures chimiques. Aussi, il existe un logiciel qui permet aux molécules et modèles moléculaires affichés en deux et trois dimensions, de comprendre la structure des liaisons chimiques et la nature des groupements fonctionnels [20].

II.6.3. Origin8

L'Origin est un logiciel de traitement et d'analyse des données scientifiques pour environnement Microsoft Windows développé par OriginLab. Il permet notamment de tracer des graphes 2D et 3D et possède des fonctions d'analyse de pics. Il est aussi capable d'importer des fichiers de divers formats tels que Excel, ASCII, Mathematica et d'exporter les graphes en format JPEG, GIF, TIFF etc. [21].

Références bibliographiques

- [1] Burgot .G, Méthode instrumentale d'analyses chimiques et applications, Paris : Tec & Doc-Lavoisier, (2011).
- [2] Jean-Michel Riom, chromatographie sur couche mince (CCM) Lachimie.fr, Novembre 2017.
- [3] Lionel douthe et baptiste, physique-chimie 2de, chromatographie sur couche mince (CCM), fray académie de lyon, 2019.
- [4] Sghir , cours «chimie analytique», université Mohammed el Bachir el Ibrahim ,BBA , 2018
- [5] K. Randerath, chromatographie sur couche mince, Ed. G. Villars 1971.
- [6] Donald A ramsay, spectroscopie, l'encyclopédie canadienne ,7 février 2006.
- [7] Dominique DI BENEDETTO, Philippe BREUIL, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, Technique de l'ingénieur, 2007.
- [8] Messoudi.Y, cours méthodes spectroscopique, spectroscopie infrarouge université de Mohammed el Bachir el Ibrahim, (2018).
- [9] Ben Hmouda.S, Synthèse et caractérisation d'un radiotraceur cérébral, mémoire de master, Université de Carthage, (2010).
- [10] Mettler Toledo, Produits et Solutions, Qu'est-ce que le point de fusion, Suisse
- [11] Lionel SALEM, François VOLATRON, « CHIMIE THÉORIQUE », Encyclopedie Universalis [enligne] ,disponible sur : UR<https://www.universalis.fr/encyclopedie/chimie-theorique/>
- [12] Hellal Abdelkader, Synthèse d'une nouvelle génération de phosphonates à base des dérivés aminophénols. Applications : Etudes des propriétés biologiques des composés obtenus et de leurs complexes, thèse de docteur en sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2106.
- [13] W. Kohn, L. G. Sham., «Self-consistent equations including exchange and correlation effects», Phys. Rev., 140 , (1965) 1133–1138.
- [14] M.J. Frisch. Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [15] A. Frisch, A.B. Nielson., A. G. Holder., GAUSSVIEW User Manual, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (2000).

[16] Chafai. N, Chafaa. S, Benbouguerra.k, Daoud. D, Hellal. A, Mehri.M, Synthesis, characterization and the inhibition activity of a new α -aminophosphonic derivative on the corrosion of XC48 carbon steel in 0.5 M; H₂SO₄: Experimental and theoretical studies, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 70 (2017) 331–344.

[17] Bouchama anis, Etude théorique par la méthode DFT des composés α -aminophosphonates synthétisés à partir de para phénylenediamine, mémoire de master, université Ferhat ABBAS Sétif 1, 2020.

[18] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Gaussian>

[19] Ritme scientific solution Le partenaire stratégique des équipes de recherche disponible sur <https://ritme.com/contact/>

[20] <https://en.wikipedia.org/wiki/ACD/ChemSketch>

[21] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Origin_\(logiciel\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Origin_(logiciel))

Chapitre III

Synthèse

et caractérisation

Nous allons décrire dans ce chapitre le protocole appliqué pour la synthèse de trois molécules base de Schiff :

2-(benzylideneamino) benzenethiol (**Imine I**)

2-((2-méthoxybenzylidene) amino) benzenethiol (**imine II**)

2-((2-nitrobenzylidene) amino) benzenethiol (**imine III**)

Les méthodes physicochimiques et spectroscopiques qui nous utilisent pour caractériser et identifier les structures des composés obtenus sont : **CCM, l'UV-Vis, FT-IR.**

III.1. Réactifs et solvants utilisés

Les produits chimiques utilisés dans nos travaux sont :

Tableau III. 1 : Caractères physicochimiques principaux des réactifs utilisés.

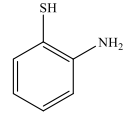
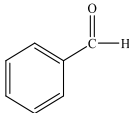
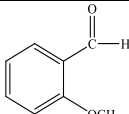
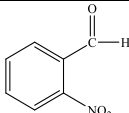
| Réactifs | Pureté | Formule brute | M(g/mol) | Aspect et couleur | Densité | Structure chimique |
|-----------------------|--------|---|----------|---------------------|---------|---|
| 2-aminothiophénol | 99% | C ₆ H ₇ NS | 125.19 | Liquide jaune | 1.17 |  |
| Benzaldéhyde | 98% | C ₇ H ₆ O | 78 | Liquide transparent | 1.04 |  |
| 2-méthoxybenzaldéhyde | 98% | C ₈ H ₈ O ₂ | 136.15 | Liquide transparent | 1.08 |  |
| 2-nitrobenzaldéhyde | 99% | C ₇ H ₅ NO ₃ | 151.12 | Solide blanc | 1.33 |  |

Tableau III. 2 : Caractères physicochimiques des solvants utilisés.

| Solvants | Formule brute | M (g/mol) | Pureté | T d'ébullition (°C) |
|------------------|--|-----------|--------|---------------------|
| Méthanol | CH ₃ OH | 32.00 | 99.5% | 64.7 |
| Éthanol | C ₂ H ₅ OH | 46.07 | 95% | 78.37 |
| Acétate d'éthyle | C ₂ H ₃ O ₂ | 59.04 | 99.9% | 88.14 |
| n-Hexane | C ₆ H ₁₄ | 86.18 | 95% | 69 |

III.2. Matériels utilisés

| | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none">• Béchers 100ml• Éprouvette 5ml• Fiouls jaugé 100ml• Micro pipette• Entonnoir• Boîtes de pétrées• Verre de montre• Thermomètre• Plaque chauffante menu d'un agitateur magnétique | <ul style="list-style-type: none">• Barreau magnétique• Papier filtre• Pince• Plaque CCM• Étuve• Bain sable• Les capillaires• Spatule• Réfrigérant• Tubes à essais |
|--|---|

III.3. Montage utilisé pour les trois synthèses

Le montage expérimental utilisé est le montage classique de synthèse à reflux, (une plaque chauffante, réfrigérant, pince mâchoire, ballon Bicol, barreau magnétique).



Figure III.1 : Montage à reflux utilisé pour la synthèse.

III.4. Synthèse des molécules ciblées

III.4.1. Mode opératoire

Dans un ballon Bicol à fond rondi de 50 ml on met 10 mmol de 2-aminothiophénol. On ajoute 10 mmol de benzaldéhyde (2-méthoxybenzaldéhyde ou 2-nitrobenzaldéhyde) solubilisé dans 5 ml de l'éthanol absolu. Ensuite le mélange est mis à reflux sous une agitation pendant 6 heures.

L'étape déterminante est de suivre l'évolution de la réaction par CCM chaque 1 heure, pour cela on pique sur une plaque CCM les deux réactifs comme témoin avec le mélange réactionnel ; En utilisant un système d'élution constituée n-hexane / acétate d'éthyle (4/1). On arrête la synthèse selon la CCM quand on observe la disparition des réactifs.



Figure III.2 : Plaque CCM.

Après le refroidissement de mélange on remarque la formation d'un précipité ; une filtration simple avec un papier filtre a été procédé en vue de séparer le solide, ce dernier a été lavé plusieurs fois avec l'éthanol froid puis on a sèche à l'aire libre.



Figure III.3: Filtration de produit.

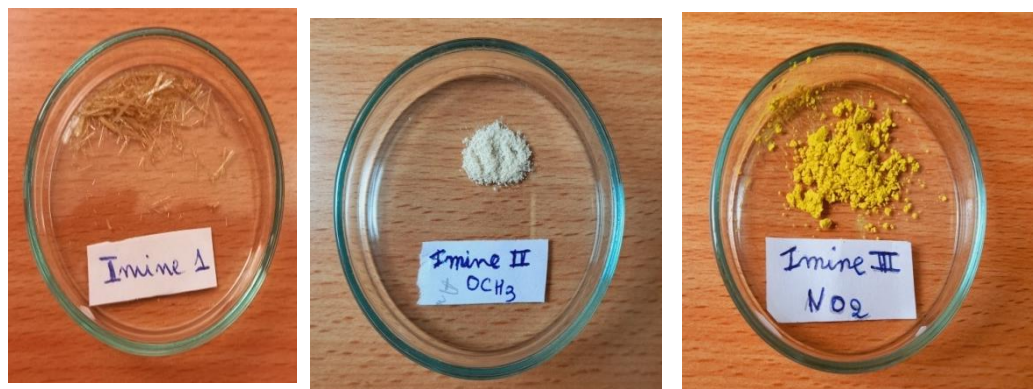


Figure III.4 : Les trois imines obtenues après le séchage.

III.4.2. Les réactions de synthèse des produits désirés

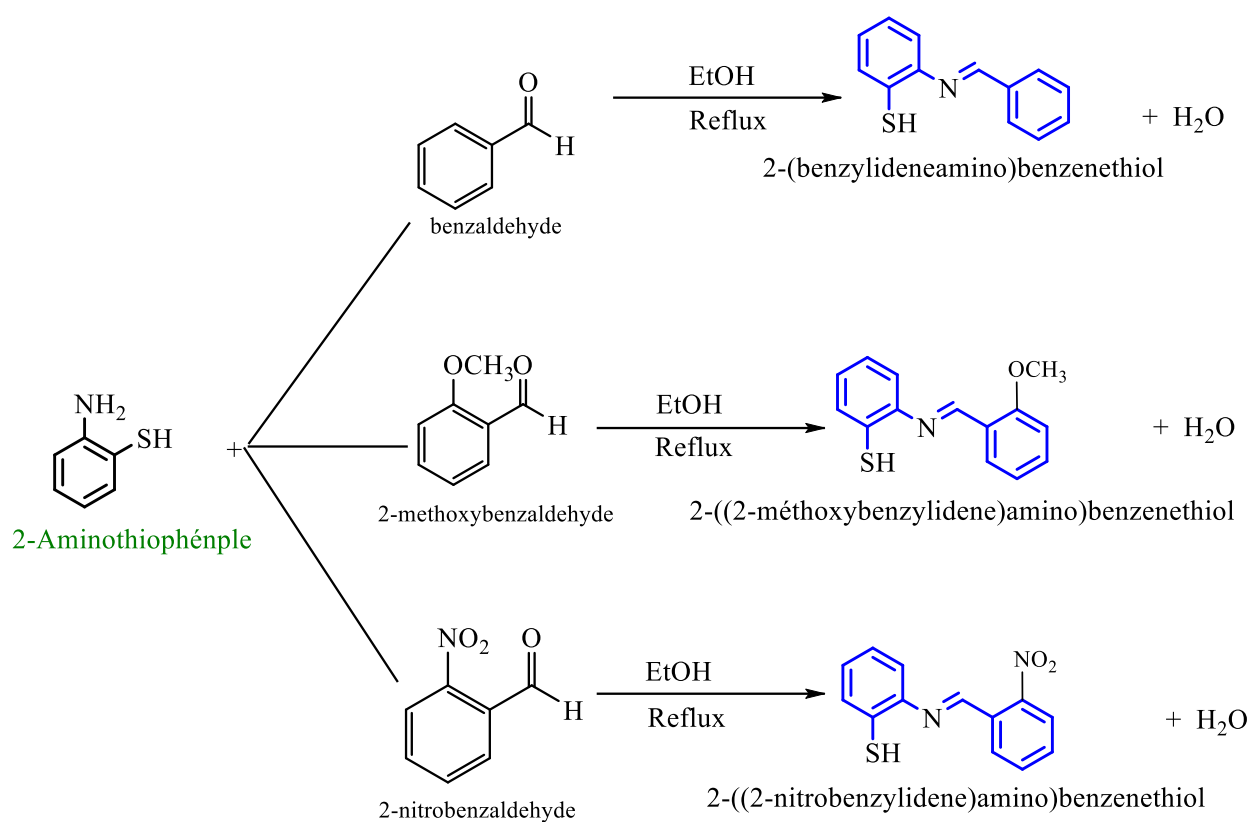


Schéma III. 1 : Réactions générales de synthèse des imines.

III.5. Mécanismes réactionnels

Notre réaction est une addition nucléophile d'une amine primaire sur un composé carbonylé (benzaldéhyde ; 2-méthoxybenzaldéhyde ou 2-nitrobenzaldéhyde) qui conduit à la formation d'un aminoalcool peu stable.

Les amino-alcools se déshydratent facilement pour donner des bases de Schiffé (imines).

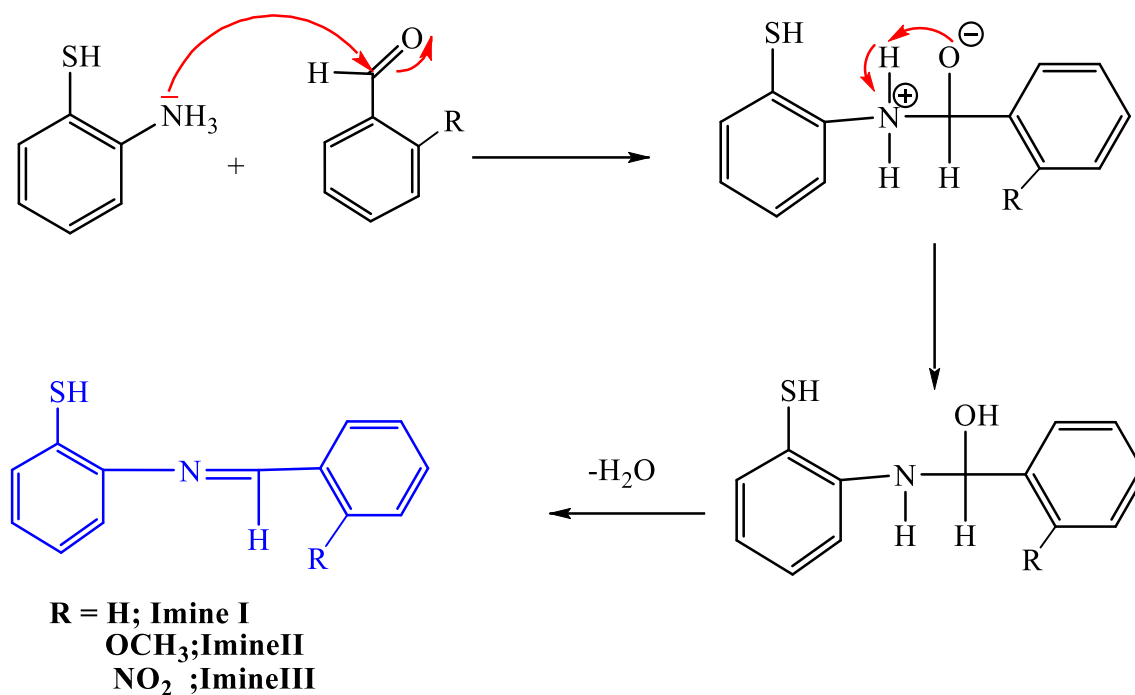


Schéma III. 2 : Mécanisme réactionnel proposé pour la formation des bases de Schiffe.

III.6. Caractérisation des produits synthétisés

Après séchage on obtient des produits solides qui sont caractérisés par les méthodes physico-chimiques habituelles.

III.6.1. Rendement des produits synthétisés

Après la récupération des produits finaux et le séchage les produits sont pesés et ces masses trouvées sont utilisées pour calculer les rendements des réactions selon l'équation III.1:

$$R (\%) = (\text{Masse expérimentale} / \text{Masse théorique}) \times 100 \dots \text{III.1.}$$

Tableau III.3: L'aspect, la masse molaire et le rendement des différents imines synthétisées.

| | <i>Imine I</i> | <i>Imine II</i> | <i>Imine III</i> |
|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|
| Formule brute | C ₁₃ H ₁₁ NS | C ₁₄ H ₁₃ NOS | C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂ S |
| Masse molaire (g/mol) | 213.29 | 243.32 | 258.29 |
| Couleur | Jaune | Jaune claire | Jaune foncé |
| Rendement % | 73.22 | 81.13 | 85.08 |

II.6.2. Analyse par chromatographie sur couche mince CCM

Dans le but de la vérification de la pureté des produits on a fait la CCM : en préparant 3 plaques CCM (8x4cm) ; on trace 1cm du bord inférieure sur lequel on a déposé des taches des produits obtenus et leurs réactifs à l'aide d'un tube capillaire ; l'éluant étant un mélange de n - hexane /acétate d'éthyle avec un rapport de (4/1 ; v/v) ; La révélation de ces plaques a été faite par une lampe UV (254-365 nm) on obtient les chromatogrammes suivants (**Figure III.5**) :

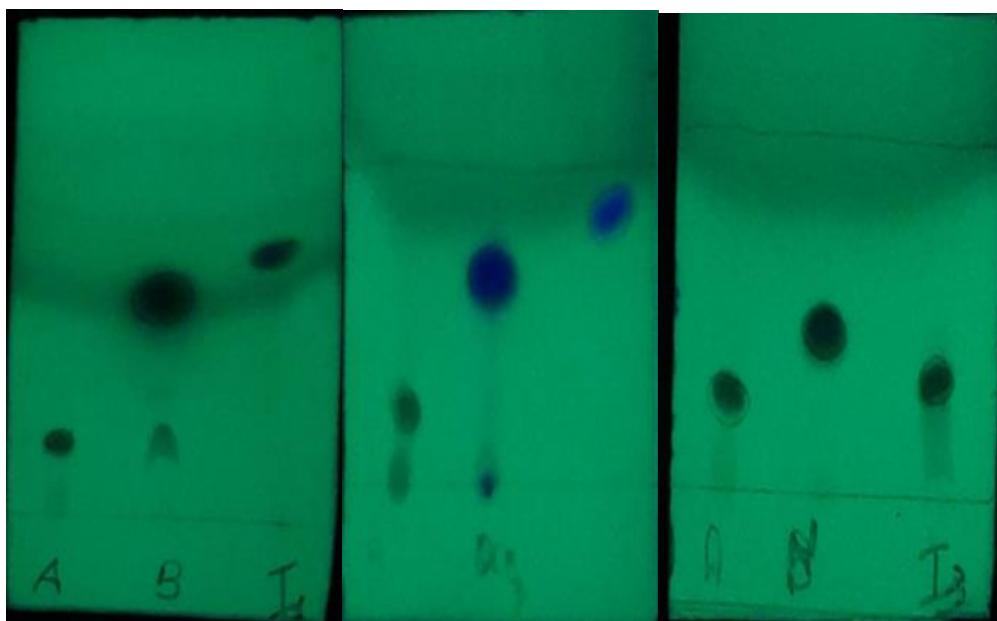


Figure III.5 : Résultats d'analyse par CCM (**A** :2-aminothiophenol, **B** : Benzaldéhyde, **Q**:2-méthoxybenzaldehyde, **N**:2-nitrobenzaldehyde, **I₁**: Imine I, **I₂**: Imine II, **I₃**: Imine III)

D'après les résultats des plaques de CCM on observe :

- Des nouvelles tâches différentes des réactifs apparaissent, ce qui confirme l'obtention des nouveaux produits.
- Les trois imines présentent une seule tache cela indique la pureté de nos imines synthétisées.

Les R_f sont calculés d'après le chromatogramme selon l'équation (II.1). Le **Tableau II.4** rassemble les rapports frontaux des réactifs et chaque composé de synthèse.

Tableau III.4 : Rapports frontaux de la plaque de CCM des réactifs et les composés synthétisés.

| <i>Amine</i> | | <i>Aldéhyde</i> | | <i>Imine</i> | |
|-------------------|------|-----------------------|------|--------------|------|
| 2-aminothiophenol | 0.19 | Benzaldéhyde | 0.35 | Imine I | 0.45 |
| | | 2-méthoxybenzaldehyde | 0.34 | Imine II | 0.44 |
| | | 2-nitrobenzaldehyde | 0.28 | Imine III | 0.21 |

On remarque que :

Le 2-aminothéophénol a un R_f bas donc c'est le plus polaire, et les imines I et II ont des valeurs de R_f élevées ce qui explique leur faible polarité, par contre l'imine III a une valeur de R_f moins faible. Ces imines possèdent des R_f clairement différent à ceux des réactifs.

III.6.3. Solubilité

On réalise les tests de solubilité qualitative dans des tubes à essais en utilisant des solvants de polarité différente, tous les tests se fait à température ambiante.

Les résultats sont regroupés dans le **Tableau III.5**.

Tableau III.5: Solubilité des produits synthétisés dans les différents solvants.

| Solvant | Imine I | Imine II | Imine III |
|------------------|---------|----------|-----------|
| Eau | NS | NS | NS |
| Methanol | S | S | PS |
| Ethanol | PS | PS | PS |
| Acétate d'éthyle | S | S | S |
| Dichlorométhane | S | S | S |
| Toluène | S | S | S |
| Acétone | S | S | S |
| n- Hexane | S | S | NS |
| DMSO | S | S | S |
| DMF | S | S | S |
| Chloroforme | S | S | S |
| THF | S | S | S |

(S : soluble -NS : non soluble-PS : peu soluble)

D'après le tableau on observe que les trois imines non solubles dans l'eau et soluble presque dans tous les solvants organiques.

III.6.4. Point de fusion

La prise du point de fusion des composés synthétisés est réalisée par un Fusiomètre STUART –SMP3. Les résultats sont représentés dans le **Tableau II.6**.

Tableau II.6: Points de fusion des produits synthétisés.

| Produits | Point de fusion (T_f) (°C) |
|-----------|--------------------------------|
| Imine I | 114 |
| Imine II | 115 |
| Imine III | 178.5 |

Les résultats montrent que les produits synthétisés ont des points de fusion (T_f) élevée.

II.6.5. Analyse par Spectrophotométrie

III.6.5.1. Analyse par Spectrophotométrie UV-Vis

Pour l'analyse quantitative (l'application de la loi de Beer-Lambert ce qui permet de calculer le coefficient d'absorption molaire ϵ) d'une part, et d'autre part pour prouver qu'il existe des différences significatives entre les réactifs et les molécules synthétisées on a tracé les spectres **UV-Vis** de tous les réactifs utilisés et les produits synthétisés. L'enregistrement des bandes d'absorption se fait dans les mêmes conditions sur des solutions méthanoïques à la température ambiante, le balayage se fait dans le domaine allant de 200 à 800 nm.

Les spectres **UV-Vis** des réactifs et des composés synthétisés sont représentés par les **Figure III.6** et **Figure III.7**.

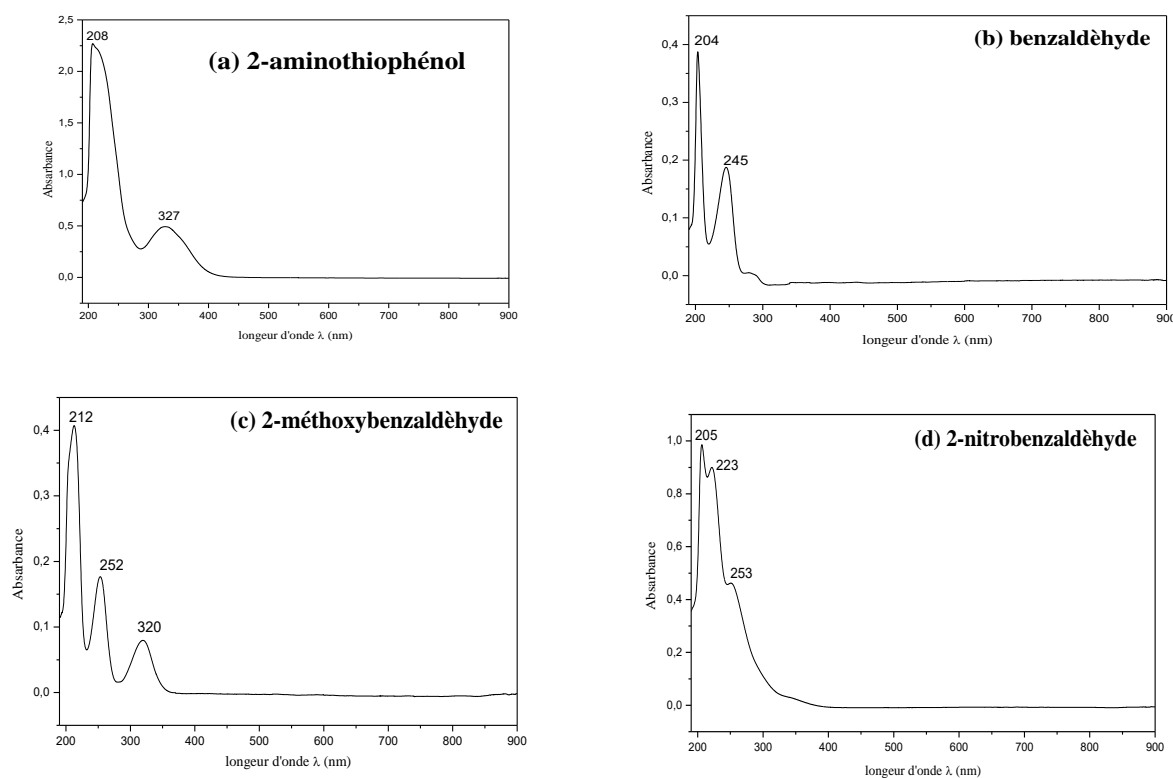


Figure III.6 : Les spectres UV-Vis des réactifs (a) 2-aminothiophénol, (b) benzaldéhyde (c) 2-méthoxybenzaldéhyde et (d) 2-nitrobenzaldéhyde.

Dans les spectres d'UV-Vis des réactifs on observe les bandes caractéristiques de chaque un.

- Le **2-aminothiophénol** (**Figure III.6.a**) caractérisé par deux bandes d'absorption l'une intense à $\lambda_{\max}=208\text{nm}$ et l'autre d'intensité moyenne à $\lambda_{\max}=327\text{nm}$.

- Le **benzaldéhyde (Figure III.6.b)** montre deux bandes d'absorption une bande très intense situé à $\lambda_{\max}=204\text{nm}$ et une bande d'intensité moyenne situé à $\lambda_{\max} =245\text{nm}$.
- Le **2-méthoxybenzaldéhyde (Figure III.6.c)** est caractérisé par trois bandes d'absorption situées à : Une bande très intense $\lambda_{\max}= 212\text{nm}$, Une bande d'intensité moyen $\lambda_{\max}= 252\text{nm}$, et une large bande $\lambda_{\max} = 320\text{nm}$ faible d'intensité.
- Le**2-nitrobenzaldehyde (Figure III.6.d)** caractérisé par deux bandes d'absorption située à $\lambda_{\max} = 205\text{nm}$ et $\lambda_{\max} = 223\text{nm}$ et un épaulement situé à $\lambda_{\max}= 253\text{nm}$.

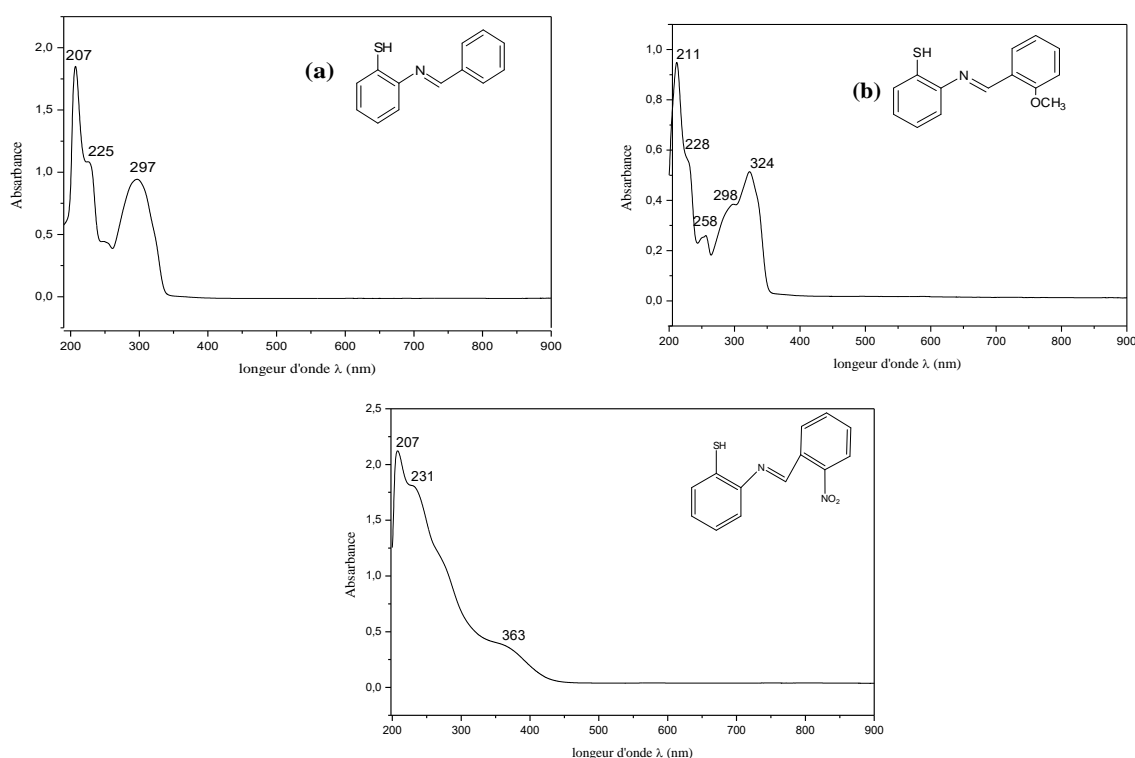


Figure III.7: Les spectres UV- Vis des imines synthétisés(a) imine I, (b) imine II et (c) l'Imine III.

Dans les spectres UV-Vis des imines résultent de la synthèse on observe la disparition des bandes des réactifs et l'apparition des nouveaux bands. Qui sont mentionnés ci dessous :

- **L'imine I (Figure III.7.a)** résulte de la synthèse de 2-aminothiophénol et benzaldéhyde montre deux bands absorption, une bande très intense à $\lambda_{\max}= 207\text{nm}$ et l'autre d'intensité moyenne à $\lambda_{\max} =297\text{nm}$ et un épaulement situé vers $\lambda_{\max}\approx 225\text{nm}$.
- **L'imine II (Figure III.7.b)** résulte de la synthèse de 2-aminothiophénol avec 2-méthoxybenzaldéhyde est caractérisé par deux bandes d'absorption intense situées à : $\lambda_{\max} =211\text{nm}$ et $\lambda_{\max} = 324\text{nm}$, et une bande de faible intensité située à $\lambda_{\max} = 258\text{nm}$, on observe aussi deux épaulements de faible intensité vers $\lambda_{\max}\approx 228\text{nm}$ et $\lambda_{\max}\approx 298\text{nm}$.

- **L'imine III (Figure III.7.c)** résulte de la synthèse de 2-aminothiophénol avec 2-nitrobenzaldéhyde montre une bande d'absorption située à $\lambda_{\max} = 207\text{nm}$, et deux épaulements de faible intensité vers $\lambda_{\max} \approx 231\text{nm}$ et $\lambda_{\max} \approx 363\text{nm}$.

Selon l'analyse des données UV-Vis, représenté par les figures III.7, a, b et c, les spectres d'absorption moléculaire des dérivés synthétisés sont toutes caractérisées par deux bandes dans la région UV. L'apparition de ces bandes peut être attribuée aux transitions $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, en raison d'une conjugaison dans un système insaturé ou lié à la présence des hétéroatomes (O, N) [1].

Les spectres UV-Vis (figure III.6 et III.7) montre que tous les produits testés (produits et réactifs) ne présentent aucune bande dans le domaine visible.

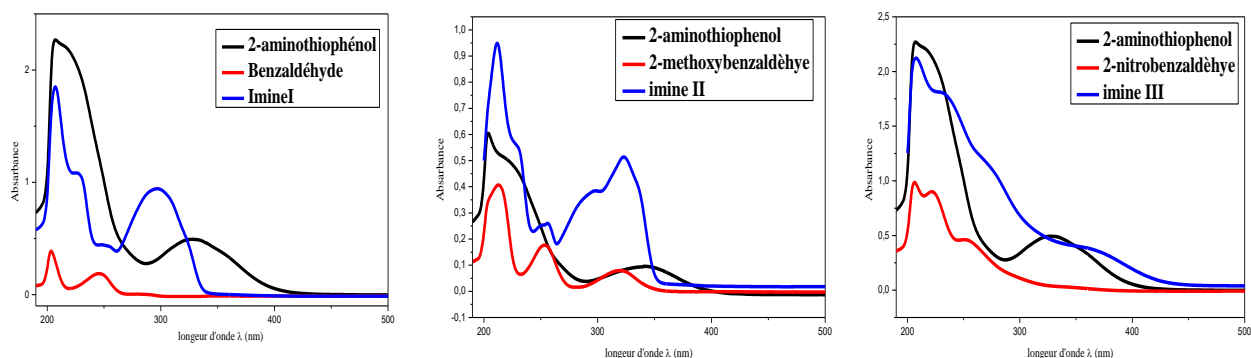


Figure III.8: Les spectres UV-Vis caractéristiques des imines synthétisés et leurs réactifs.

La comparaison entre les spectres caractéristiques des réactifs et ceux des composés synthétisés (Figure III.8) confirmé l'obtention des nouveaux produits contient nouveaux groupements (fonction imine).

On applique la loi de Beer- Lambert pour calculer les coefficients d'absorption molaire, on utilise des solutions de concentrations bien définis selon l'équation II.3.

Les valeurs des longueurs d'onde et les coefficients d'absorption molaire des réactifs et des produits synthétisés sont représentés dans le **Tableau III.7**

Tableau III.7 : Résultats des spectres d'absorption des réactifs et des produits synthétisés.

| Produits | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ | Absorbance | C(mol/l) | $\epsilon(\text{l / cm.mol})$ |
|---------------------|-----------------------------|------------|-------------|-------------------------------|
| 2-aminothiophénol | 208 | 2,271 | 5.10^{-5} | 45420 |
| | 327 | 0,493 | | 9860 |
| Benzaldéhyde | 204 | 0,385 | 10^{-4} | 3850 |
| | 245 | 0,187 | | 1870 |
| 2-nitrobenzaldéhyde | 205 | 0,995 | 5.10^{-5} | 19900 |
| | 223 | 0,894 | | 17880 |
| Imine I | 207 | 0,846 | 5.10^{-5} | 84600 |
| | 297 | 0,941 | | 94100 |
| Imine II | 211 | 0,953 | 5.10^{-5} | 19060 |
| | 258 | 0,21 | | 4600 |
| | 324 | 0,518 | | 10360 |
| Imine III | 207 | 2,132 | 10^{-4} | 21320 |
| | 363 | 0,384 | | 3840 |

III.6.5.2. Analyse par Spectrophotométrie FT-IR

Pour l'analyse spectroscopique infrarouge ; on effectue un balayage de fréquence de 500 à 3700 cm^{-1} afin de comparer les spectres des produits obtenus avec ceux des réactifs correspondent ; et d'identifier les groupes fonctionnels présentés dans les structures des imines synthétisés. **Les Figures (III.9 ; III.10 ; III.11 ; III.12 ; III.13 ; III.14 ; III.15)** présentent les spectres **IR** des molécules synthétisées et les réactifs.

Pour l'interprétation des spectres, on s'est basé sur le livre « **Identification spectrométrique de composés organiques** » de R. M. Silverstein, G. C. Basler et T. C. Morill [2], et le livre « **spectroscopie** » de Abbas Boukhari [3].

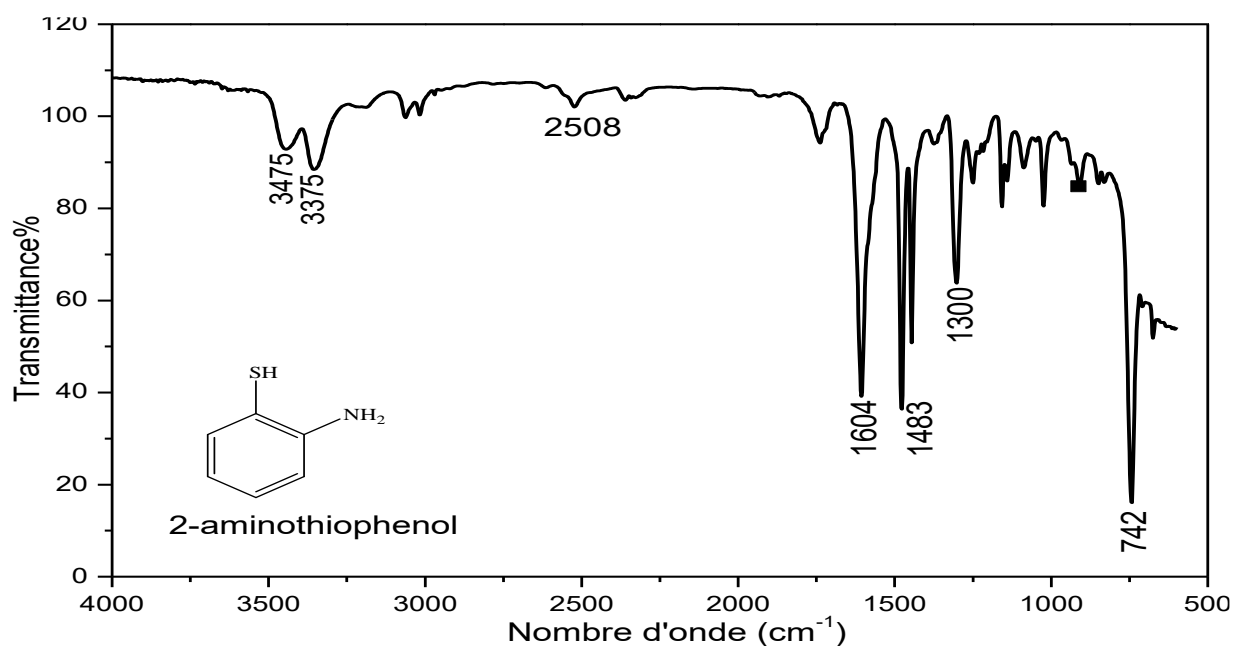


Figure III.9 : Spectre IR de 2-aminothiophénol

Le spectre IR du 2-aminothiophénol (**Figure III.9**) caractérisé par les pics suivants :

- Deux pics d'intensité moyenne, le première situés à 3475 cm^{-1} et l'autre à 3375 cm^{-1} , ces pics représentent les modes d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison (N-H) de l'amine primaire.
- Les pics de l'intensité faible vers 3069 cm^{-1} et 3016 cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongation de lien (C-H) aromatique.
- Le pic de l'intensité faible apparaissent à 2508 cm^{-1} correspond à l'absorption d'élongation (S-H).
- Un pic de forte intensité vers 1604 cm^{-1} dû aux vibrations d'élongation du lien (C=C) aromatique.
- Le pic de l'intensité forte observée vers 1483 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation angulaire de liaison N-H (cisaillement) de l'amine primaire.
- Le pic de l'intensité moyenne dans 1300 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation (C_{Aromatique}-N) du composé 2-aminothiophénol.
- Le pic de l'intensité faible dans 670 cm^{-1} est attribuée (C-S).

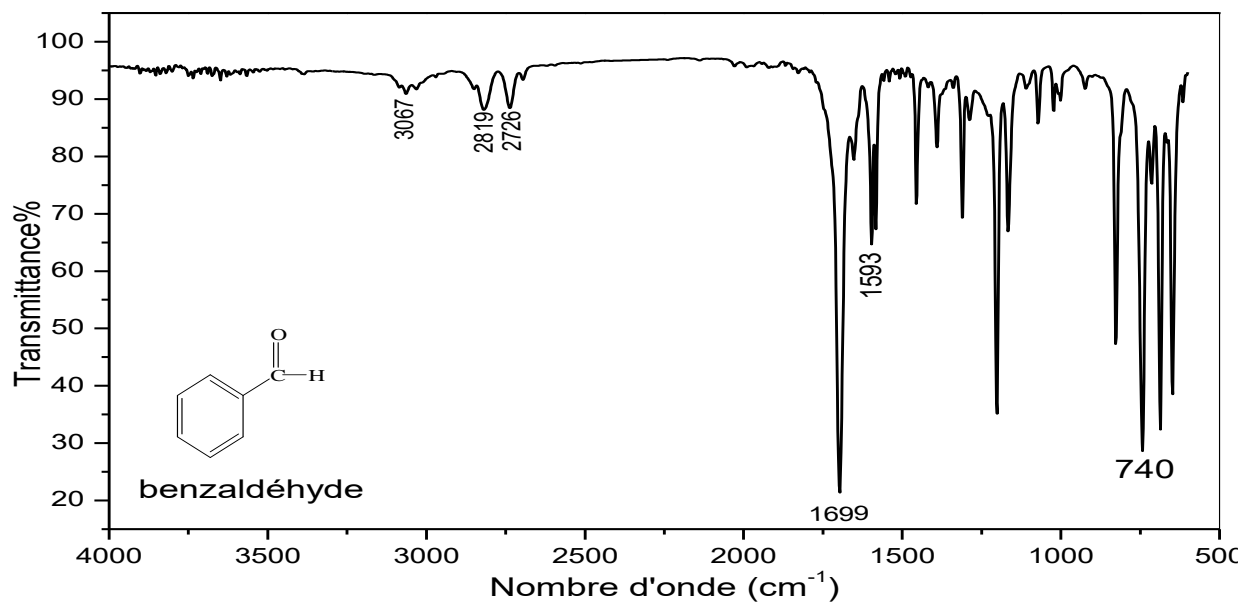


Figure III.10 : Spectre IR du benzaldéhyde.

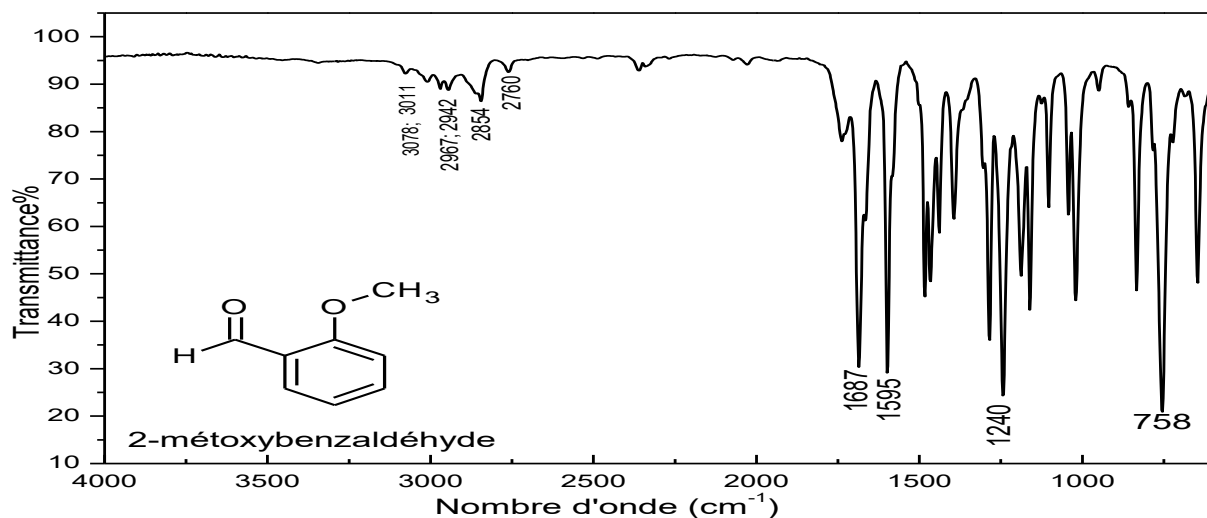


Figure III.11 : Spectre IR de 2-méthoxybenzaléhyde.

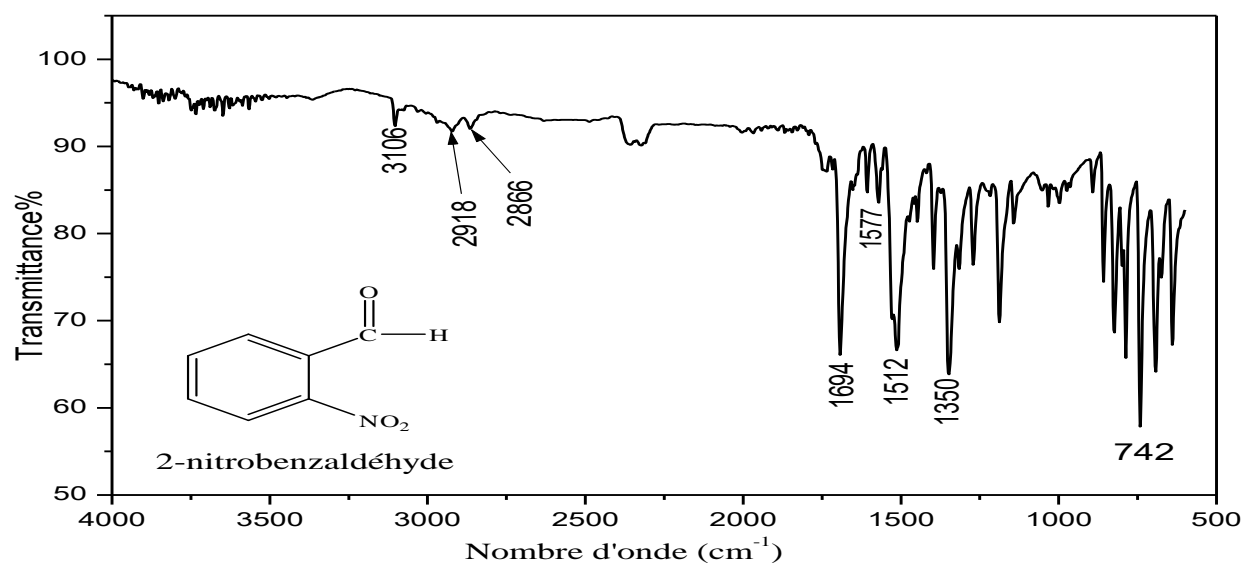


Figure III.12 : Spectre IR de 2-nitrobenzaléhyde.

Les spectres IR des aldéhydes (**Figure III.10 ; III.11 ; III.12**) présentent un pic d'absorption intense pour l'élongation du groupe C=O, (benzaldéhyde (1699cm^{-1}); 2-méthoxybenzaldéhyde (1687cm^{-1}); 2-nitrobenzaldéhyde (1694cm^{-1})).

De plus les aldéhydes présentent une absorption due à l'élongation de la liaison C-H du groupe CHO entre 2900 et 2820cm^{-1} , elle est sous forme de doublet au-dessous des $\nu_{\text{C-H}}$ aliphatiques. Cette absorption apparente à :

- 2819 et 2726cm^{-1} dans le spectre de benzaldéhyde
- 2854 et 2760cm^{-1} dans le spectre de 2-méthoxybenzaldéhyde.
- 2918cm^{-1} 2866cm^{-1} dans le spectre de 2-nitrobenzaldéhyde.

On voit aussi dans ces spectres les pics caractéristiques des vibrations d'élongations de la liaison C-H aromatique de benzaldéhyde, 2-méthoxybenzaldéhyde et 2-nitrobenzaldéhyde, à 3067cm^{-1} , 3078cm^{-1} et 3032cm^{-1} respectivement.

Au cours de l'analyse des spectres des aldéhydes on peut voir aussi :

Le spectre de 2-méthoxybenzaldéhyde caractérisé par un pic attribué à la liaison (C-O) situé à 1240cm^{-1} .

Le spectre IR de 2-nitrobenzaldéhyde montre deux pics situés à 1512cm^{-1} et 1350cm^{-1} attribué à l'absorption d'élongation asymétrique et symétrique du groupe NO_2 , et un pic situé 852cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation (C-N aromatique) du composé nitrobenzène.

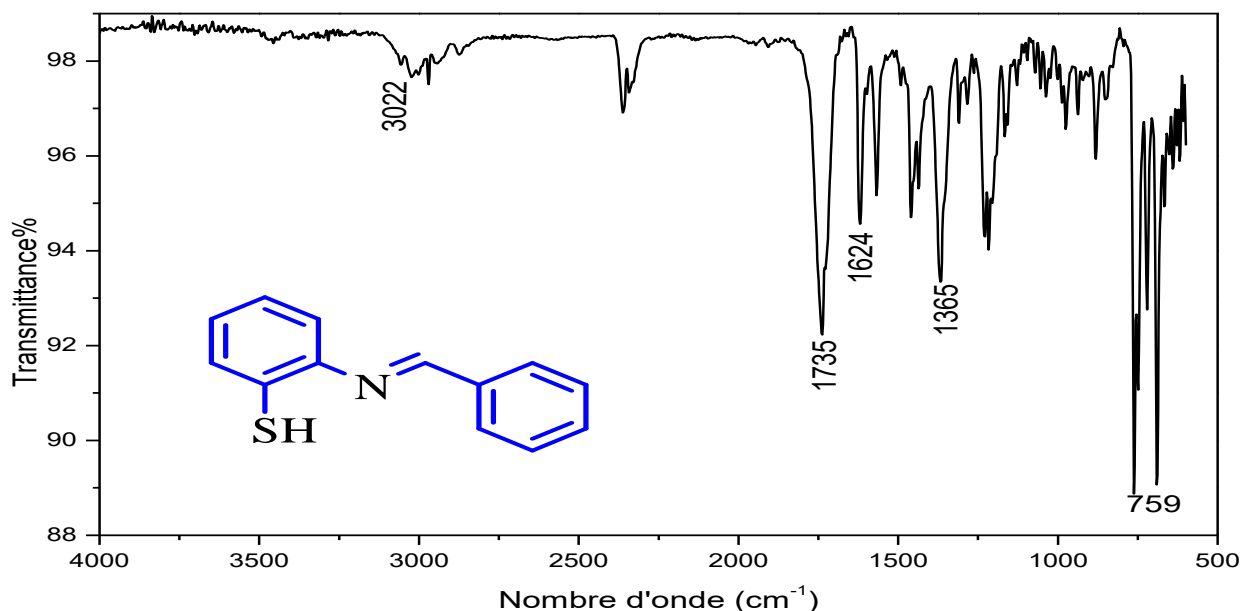


Figure III.13 : Spectre IR de l'imine I

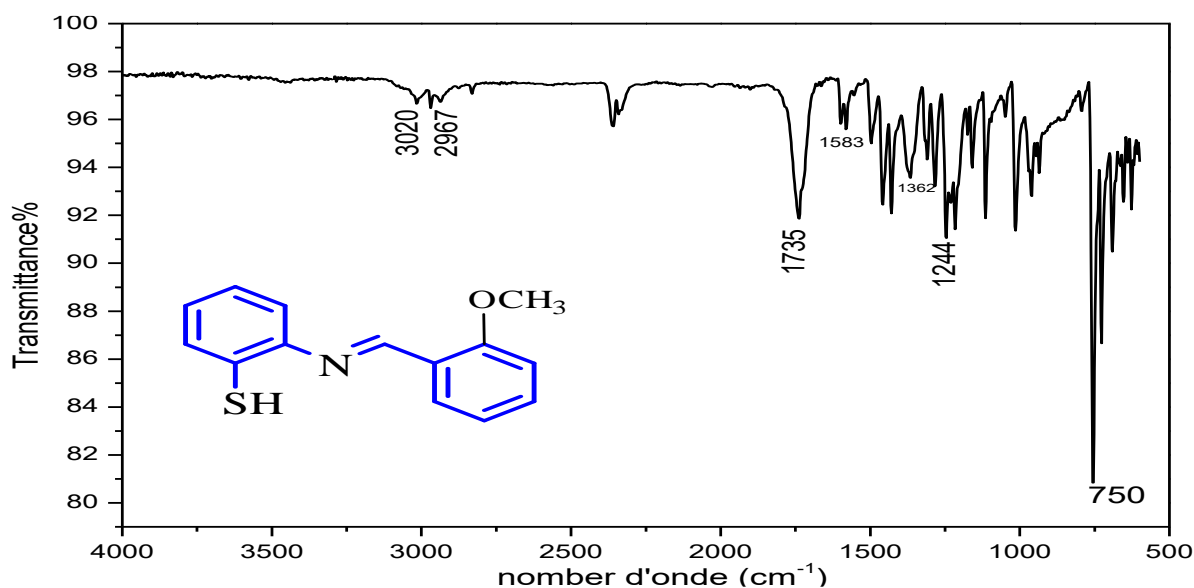


Figure III.14 : Spectre IR de l'imine II

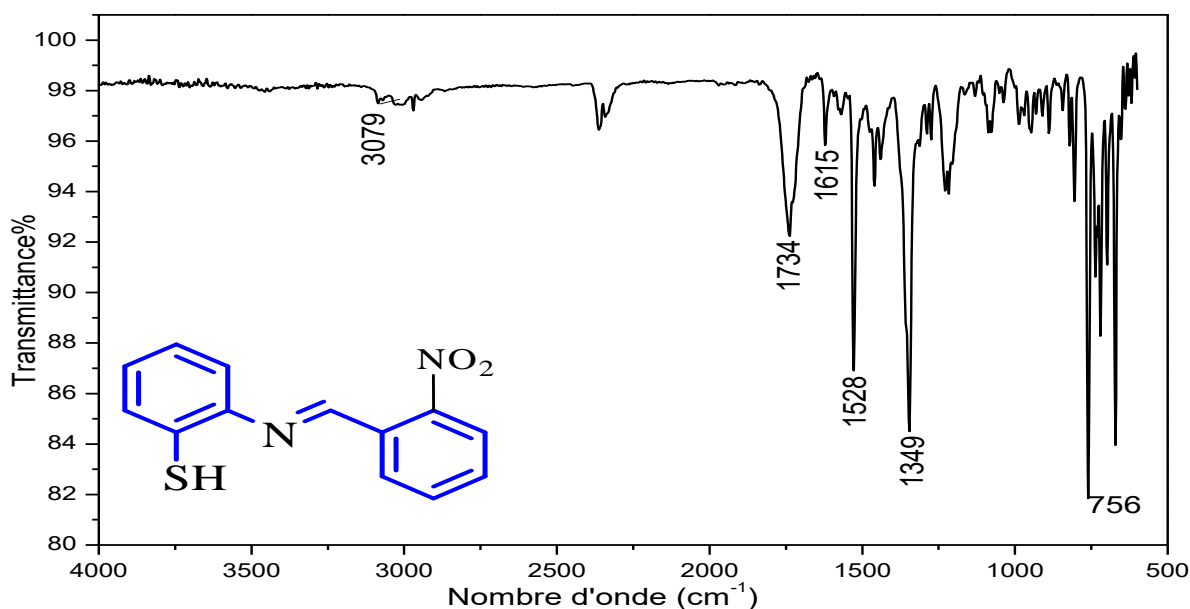


Figure III.15 : Spectre IR de l'imine III.

Les figures III.13 ; III.14 et III.15 représentent les spectres IR des imine synthétisés, ces spectres montre la disparition des deux bandes à 3475 et 3375 cm^{-1} caractéristiques du groupement $-\text{NH}_2$ de l'amine et la disparition de bandes caractéristiques du groupement $\text{C}=\text{O}$ des aldéhydes utilisés. On remarque aussi l'apparition d'une nouvelle bande attribuée à la vibration d'élongation de liaison $\text{C}=\text{N}$ dans tous les spectres des produits synthétisés ce qui indique la formation des bases de Schiff.

Les vibrations de la liaison S-H des thiophénols prend une absorption d'élongation entre 2600-2550 cm^{-1} cette élongation est particulièrement faible dans le spectre de 2-aminothiophénol

qu'est observée à 2600 cm^{-1} , cette bande peut ne pas être détectée ce qui est le cas dans les spectres des imines synthétisées [2].

Le **Tableau II.8** suivants regroupent les principaux pics d'absorption des composés synthétisés comparées avec celles des réactifs.

Tableau III.8 : Fréquences vibrationnelles des groupements fonctionnels caractéristiques des composés synthétisés et leurs réactifs correspondants.

| Composés Attribution | Amine | B | BOCH ₃ | BNO ₂ | Imine I | Imine II | Imine III |
|---|--|--|--|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\nu_{\text{N-H}}$ | 3475 cm^{-1} 3375 cm^{-1} | / | / | / | / | / | / |
| $\nu_{\text{C-H ar}}$ | 3069 cm^{-1} 3016 cm^{-1} | 3067 cm^{-1} | 3078 cm^{-1} 3011 cm^{-1} | 3106 cm^{-1} | 3022 cm^{-1} | 3020 cm^{-1} | 3079 cm^{-1} |
| $\nu_{\text{C-H al}}$ | / | / | 2942 cm^{-1} 2867 cm^{-1} | / | / | 2967 cm^{-1} | / |
| $\nu_{\text{C-H ald}}$ | / | 2819 cm^{-1} 2726 cm^{-1} | 2854 cm^{-1} 2760 cm^{-1} | 2918 cm^{-1} 2866 cm^{-1} | / | / | / |
| $\nu_{\text{S-H}}$ | 2508 cm^{-1} | / | / | / | 2566 fiable | / | / |
| $\nu_{\text{C=N}}$ | / | / | / | / | 1735 cm^{-1} | 1735 cm^{-1} | 1734 cm^{-1} |
| $\nu_{\text{C=O}}$ | / | 1699 cm^{-1} | 1687 cm^{-1} | 1694 cm^{-1} | / | / | / |
| $\nu_{\text{C=Car}}$ | 1604 cm^{-1} | 1593 | 1595 cm^{-1} | 1577 cm^{-1} | 1624 cm^{-1} | 1583 cm^{-1} | 1615 cm^{-1} |
| ν_{NO_2} | / | / | / | 1512 cm^{-1} 1350 cm^{-1} | / | / | 1528 cm^{-1} |
| $\nu_{\text{Car-N}}$ | 1300 cm^{-1} | / | / | 858 cm^{-1} | 1365 cm^{-1} | 1362 cm^{-1} | 1349 cm^{-1} |
| $\nu_{\text{C-O}}$ | / | / | 1240 cm^{-1} | / | / | 1244 cm^{-1} | / |
| CH Aromatique déformation dans le plan | 750 cm^{-1} | 740 cm^{-1} | 758 cm^{-1} | 742 cm^{-1} | 759 cm^{-1} | 750 cm^{-1} | 756 cm^{-1} |
| $\nu_{\text{C-S}}$ | 670 cm^{-1} | / | / | / | 666 cm^{-1} | 691 cm^{-1} | 662 cm^{-1} |

Amine : 2-aminothiophénol ; **B :** benzaldéhyde ; **BOCH₃ :** 2-méthoxybenzaldéhyde ;

BNO₂ : 2-nitrobenzaldéhyde ; **ald :** aldéhyde ; **ar :** aromatique ; **al :** aliphatique.

Référence bibliographies

[1] R. Anderson, D. Bendell, P. Groundwater, Organic Spectroscopic Analysis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 22, (2004), 23.

[2] R.M. Silverstein, G.C. Basler, T.C. Morill, Identification spectrométrique de composés organique, Paris Bruxelles, 1998.

[3] Boukhari. A, spectroscopie ; Rappels de cours, exercices et problèmes corrigés, publications de l'université Badji Mokhtar-Annaba.

Chapitre IV

Etude théorique par

DFT

Dans ce chapitre on a utilisé la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour étudier la structure électronique des trois imines synthétisées avec la base standard B3LYP 6-31G (d,p) à l'aide de logiciel Gaussian 09.

L'objectif de cette étude est de déterminer :

- Les structures géométriques.
- Les orbitales moléculaires frontières (HOMO. LUMO) ;
- Les indices de réactivité.

IV.1. Optimisation géométrique

L'optimisation de la géométrie des trois imines a été réalisée par la minimisation de l'énergie (la structure la plus stable correspond à l'énergie la plus faible). Les structures moléculaires optimisées sont présentées dans la **figure (IV.1)**.

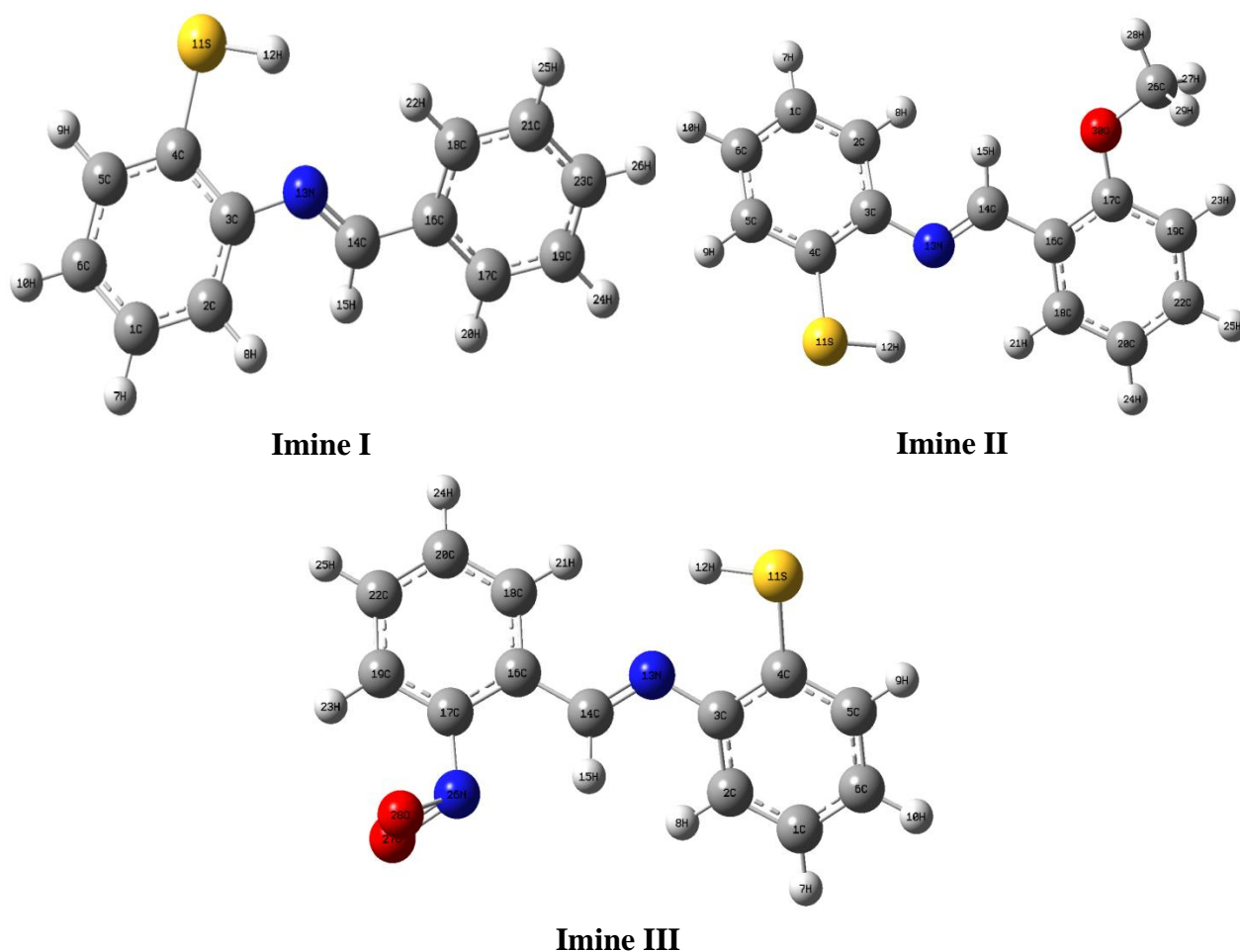


Figure. IV.1 : Structures optimisées des imines (imine I, imine II, imine III).

IV.2. Charges Mulliken

La charge atomique de Mulliken tend à produire au mieux des résultats qualitatifs ; elle est très utile pour estimer les charges atomiques partielles des systèmes moléculaires [1].

Généralement, les atomes contenus dans les molécules avec une charge plus négative peuvent facilement fournir des orbitales électroniques pour former des liaisons.

La distribution des charges sur les atomes des imines est donnée dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.1: La distribution des charges Mulliken sur les atomes des trois imines synthétisées.

| Imine I | | Imine II | | Imine III | |
|---------|------------|----------|------------|-----------|------------|
| Atome | Charge | Atome | Charge | Atome | Charge |
| C1 | -0.1068430 | C1 | -0.1071390 | C1 | -0.1071346 |
| C2 | -0.0825640 | C2 | -0.0834780 | C2 | -0.0803849 |
| C3 | 0.2699850 | C3 | 0.2752020 | C3 | 0.2739117 |
| C4 | -0.1284300 | C4 | -0.1295780 | C4 | -0.1283529 |
| C5 | -0.1044310 | C5 | -0.1046790 | C5 | -0.1038008 |
| C6 | -0.0715420 | C6 | -0.0725570 | C6 | -0.0697135 |
| H7 | 0.0872930 | H7 | 0.0847520 | H7 | 0.0913460 |
| H8 | 0.0868630 | H8 | 0.0869810 | H8 | 0.0931851 |
| H9 | 0.0970430 | H9 | 0.0948820 | H9 | 0.0991422 |
| H10 | 0.0883240 | H10 | 0.0857660 | H10 | 0.0914349 |
| S11 | -0.0105080 | S11 | -0.0164390 | S11 | -0.0029316 |
| H12 | 0.0922350 | H12 | 0.0929310 | H12 | 0.0888989 |
| N13 | -0.5094340 | N13 | -0.5192540 | N13 | -0.5182671 |
| C14 | 0.1128220 | C14 | 0.1307600 | C14 | 0.1283756 |
| H15 | 0.0865290 | H15 | 0.1086870 | H15 | 0.1261705 |
| C16 | 0.0893020 | C16 | 0.0297000 | C16 | 0.0634560 |
| C17 | -0.1222520 | C17 | 0.3216240 | C17 | 0.2209197 |
| C18 | -0.0999120 | C18 | -0.1111220 | C18 | -0.1178172 |
| C19 | -0.0903640 | C19 | -0.1340420 | C19 | -0.0658098 |
| H20 | 0.0893610 | C20 | -0.0888000 | C20 | -0.0711334 |
| C21 | -0.0880650 | H21 | 0.1119790 | H21 | 0.1211691 |
| H22 | 0.1101370 | C22 | -0.0887620 | C22 | -0.0963331 |
| C23 | -0.0773400 | H23 | 0.0905210 | H23 | 0.1260544 |
| H24 | 0.0933180 | H24 | 0.0901250 | H24 | 0.1042554 |
| H25 | 0.0948370 | H25 | 0.0928710 | H25 | 0.1058286 |
| H26 | 0.0936350 | C26 | -0.0819920 | N26 | -0.0763249 |
| | | H27 | 0.1172630 | O27 | -0.1492709 |
| | | H28 | 0.1301410 | O28 | -0.1468733 |
| | | H29 | 0.1185550 | | |
| | | O30 | -0.5249000 | | |

D'après la distribution des charges Mulliken, On observe que :

- La plupart des atomes de carbone sont négatifs qui résultent à la délocalisation des électrons π , sauf les atomes C3, C16 et C14 des trois imines et les atomes C17 des imines II et III sont positifs par ce qu'ils ne participent pas à la mésomérie et forment des sites électrophiles.
- Tous les atomes H sont positifs.
- Tous les atomes d'azote et oxygènes et le soufre sont négatifs dans les trois imines et constituent des sites fortement nucléophiles.

IV.3. Analyse des orbitales moléculaires frontières

La distribution des électrons dans l'orbitale (HOMO et LUMO) des trois imines étudiées sont présentés sur la **figure IV.2**.

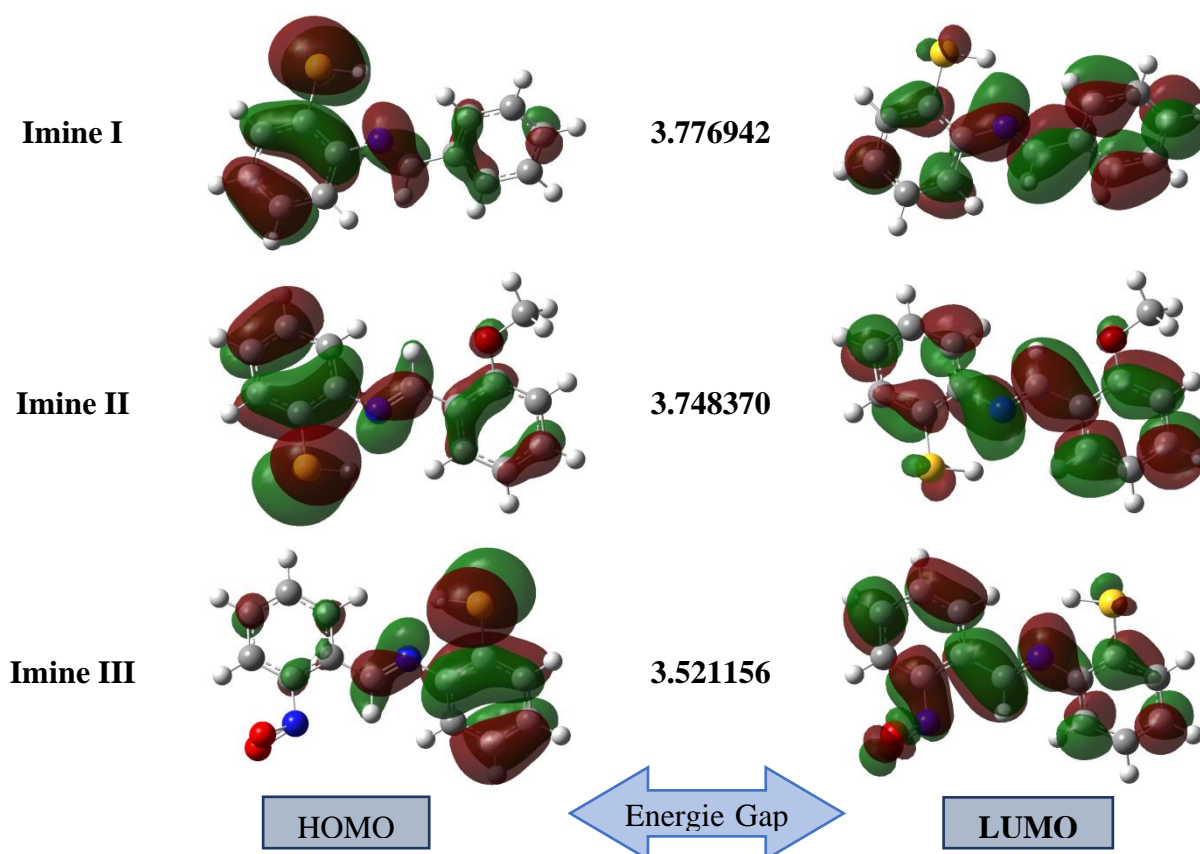


Figure IV.2: Les orbitales moléculaires (HOMO-LUMO) des trois imines.

Les orbitales moléculaires sont des termes très importants dans la chimie quantique et leurs énergies sont très utiles pour les physiciens et les chimistes. Ils jouent un rôle prédominant dans les réactions chimiques et la réactivité des molécules.

La plus haute orbitale moléculaire occupée (**HOMO**) est associée à la capacité de la molécule à donner des électrons à un accepteur. Par contre la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (**LUMO**) est liée à la capacité de la molécule à accepter des électrons.

La littérature montre que plus la valeur de l'énergie E_{HOMO} de la molécule est élevée, plus son pouvoir à donner des électrons est grand ; Donc les attaques électrophiles peuvent être bien corrélées avec les sites atomiques ayant une forte densité de l'orbitale HOMO. De la même façon, plus la valeur de l'énergie E_{LUMO} est basse, plus son pouvoir à accepter des électrons est grande [2].

Les régions vertes et rouges des figures représentent les OM avec des phases totalement opposées : la phase positive de la molécule est représentée en couleur rouge et la phase négative en couleur verte.

La figure IV.2 montre que la densité de l'orbitale HOMO des imines I, II, et III se concentre autour du cycle aromatique de l'amine 2-aminothiophénol et sur le groupement $-\text{(SH)}$, il s'apparaît aussi dans les groupements $-\text{(C=N)}$ et l'oxygène du $-\text{(OCH}_3\text{)}$, par contre la densité de l'orbitale LUMO, il s'apparaît autour des deux noyaux benzéniques et dans les groupements : $-\text{(C=N)}$ et $-\text{(NO}_2\text{)}$ pour l'imine III, on peut voir une petite densité sur le groupement $-\text{(SH)}$.

IV.4. Les indices de réactivités

Les valeurs des énergies (E_{HOMO} , E_{LUMO}) nous permettent de calculer les indices de réactivités, qui sont représentées dans le (Tableau IV.2) :

Tableau IV.2 : Les indices de réactivités des imine I, imine II et l'imine III

| Energie moléculaire | Imine I | Imine II | Imine III |
|-------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| Energie totale | -954.959217 | -1069.483972 | -1159.330960 |
| E_{LUMO} (eV) | -1.823708 | -1.689283 | -2.238681 |
| E_{HOMO} (eV) | -5.60065 | -5.437654 | -5.759837 |
| Energie gap (Δ) | 3.776942 | 3.748370 | 3.521156 |
| Potentiel d'Ionisation (I) | 5.60065 | 5.437654 | 5.759837 |
| Affinité Electronique (A) | 1.823708 | 1.689283 | 2.238681 |
| Electronégativité (χ) | 3.712179 | 3.569468 | 3.999259 |
| Potentiel Chimique (μ) | -3.712179 | -3.569468 | -3.999259 |
| Dureté globale (η) | 1.888471 | 1.874185 | 1.760578 |
| Douceur global (σ) | 0.264764 | 0.266782 | 0.283997 |
| Electrophilicité (ω) | 1.824263 | 1.699552 | 2.271139 |
| Moment dipolaire (Debye) | 3.0390 | 4.8745 | 2.1589 |

IV.4.1. L'Energie GAP

Par définition le gap énergétique (ΔE_{Gap}) est l'énergie minimale fournie à une molécule pour exciter un électron,

Plus l'écart de l'énergie HOMO-LUMO est important, plus la molécule est dure et plus stable et donc moins réactive. On trouve :

$$\text{Imine I (3.776942)} > \text{Imine II (3.748370)} > \text{Imine III (3.521156)}$$

Ces résultats montrent, que l'imine I présente la valeur la plus élevée, donc plus il est le plus stable et le moins réactif, alors que l'imine III est la molécule la plus réactive.

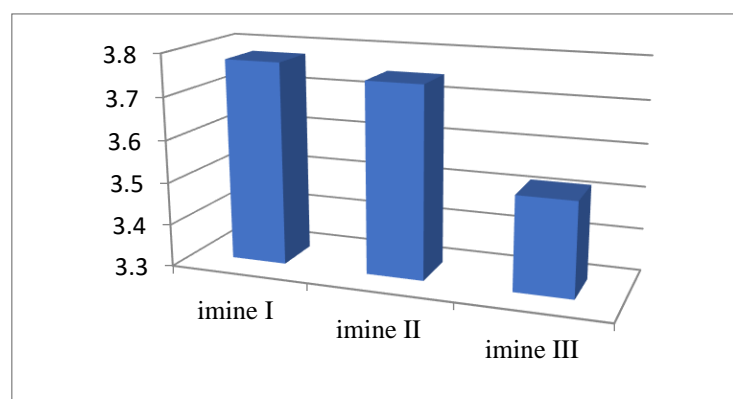


Figure VI.3: l'histogramme des valeurs de ΔE_{gap} calculées des imines étudiés.

IV.4.2. Potentielle d'ionisation I

Le potentiel d'ionisation ou énergie d'ionisation d'un atome ou d'une molécule est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron et former un ion positif [3].

$$\text{Imine III (5.7598337 eV)} > \text{Imine I (5.60065 eV)} > \text{Imine II (5.437654 eV)}.$$

IV.4.3. L'affinité électronique A

L'affinité électronique est la quantité d'énergie dégagée à la suite de la capture d'un électron par un atome isolé. Plus l'affinité électronique est grande, plus la capture d'un électron par l'atome dégage de l'énergie et plus l'ion négatif résultant est stable [4].

La molécule qui présente l'affinité la plus élevée pour accepter des électrons est l'imine III avec une valeur de 2.238681 eV suivi par Imine I (1.823708 eV) alors qu'Imine II présente une affinité inférieure (1.6892837 eV).

IV.4.4. La durté η

La durté absolue (η) permet de mesurer la stabilité et la réactivité d'une molécule [5]. Plus la durté de la molécule est importante, plus la molécule est stable et donc moins réactive.

$$\text{Imine I (1.888471 eV)} > \text{Imine II (1.874185 eV)} > \text{Imine III (1.760578 eV)}.$$

On observe que l'imine III avec une plus petite valeur donc est la molécule la plus douce, la moins stable et la plus réactive que l'imine I et II.

IV.4.5. L'électronégativité et l'électrophilicité χ , ω :

Electronégativité est la capacité d'une molécule à attirer des électrons vers elle-même par une liaison covalente peut être décrite par l'électronégativité absolue (χ) ; L'indice d'électrophilité mesure la capacité d'une espèce, d'accepter les électrons (ω).

$$\chi: \text{imine III (3.999259)} > \text{imine I (3.712179)} > \text{imine II (3.569468)}.$$

$$\omega : \text{imine III (2.271139)} > \text{imine I (1.824263)} > \text{imine II (1.699552)}.$$

Les imines III et I sont jugées plus électrophiles que l'imine II qui est un nucléophile plus fort.

IV.4.5. Potentielle chimique μ

Le potentiel chimique électronique est défini comme la valeur négative de l'électronégativité d'une molécule [6].

$$\text{Imine II (-3.569468)} > \text{Imine I (-3.712179)} > \text{Imine III (-3.999259)}.$$

L'imine III a une valeur de potentielle chimique plus petite donc c'est la molécule la plus réactive.

IV.4.2. Moment dipolaire

Le moment dipolaire est l'un des indices qui sont les plus utilisés pour discuter et rationaliser la structure et la réactivité de nombreux systèmes chimiques. Cet indice mesure la polarité pour les molécules diatomiques, qui est lié à la distribution des électrons dans une structure moléculaire [7]. Plus le moment dipolaire est important, plus les interactions intermoléculaires seront fortes :

$$\text{Imine II (4.8745)} > \text{Imine I (3.0390)} > \text{Imine III (2.1589)}.$$

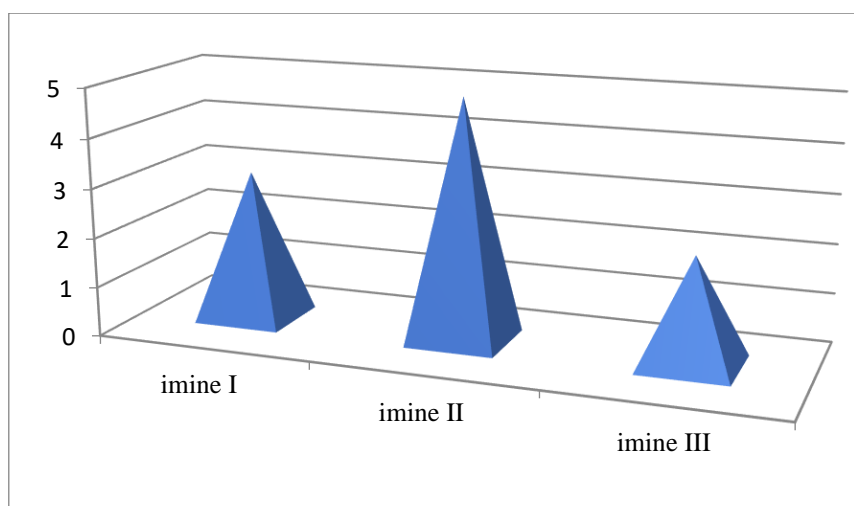


Figure IV.4 : l'histogramme de moment dipolaire.

IV.5. Distribution de la densité électronique totale

La densité d'électrons est la mesure de la probabilité qu'un électron soit présent à un endroit spécifique. Généralement, dans les molécules, on trouve des régions de densité électronique autour de l'atome et de ses liaisons. La **Figure IV.5**, illustre la distribution de la densité électronique totale des imines étudiées, indique que la densité électronique totale est distribuée tout autour des molécules étudiées.

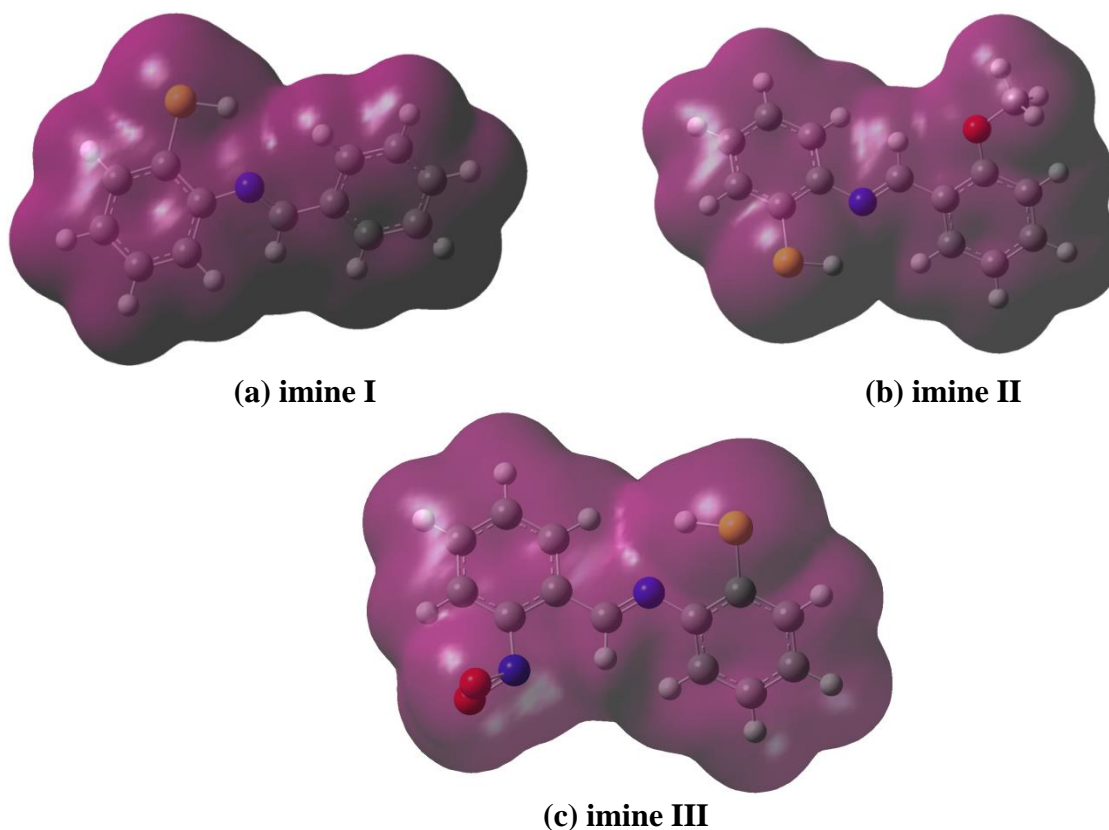


Figure IV.5: Distribution de la densité électronique totale des imines étudiées.

IV.6. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

L'utilisation de la cartographie du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est un indicateur utile pour déterminer les centres actifs responsables aux réactions électrophiles et nucléophiles et généralement elle est associée à la densité électronique. Pour déterminer les sites actifs où les attaques électrophiles et nucléophiles ont été faites, le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des imines étudiées ont été calculées en utilisant la géométrie optimisée. La **Figure IV.6** montre que les couleurs rouge et jaune illustrent les zones négatives du MEP associées à la réactivité électrophile, tandis que la couleur bleue représente les zones positives liées à la réactivité nucléophile.

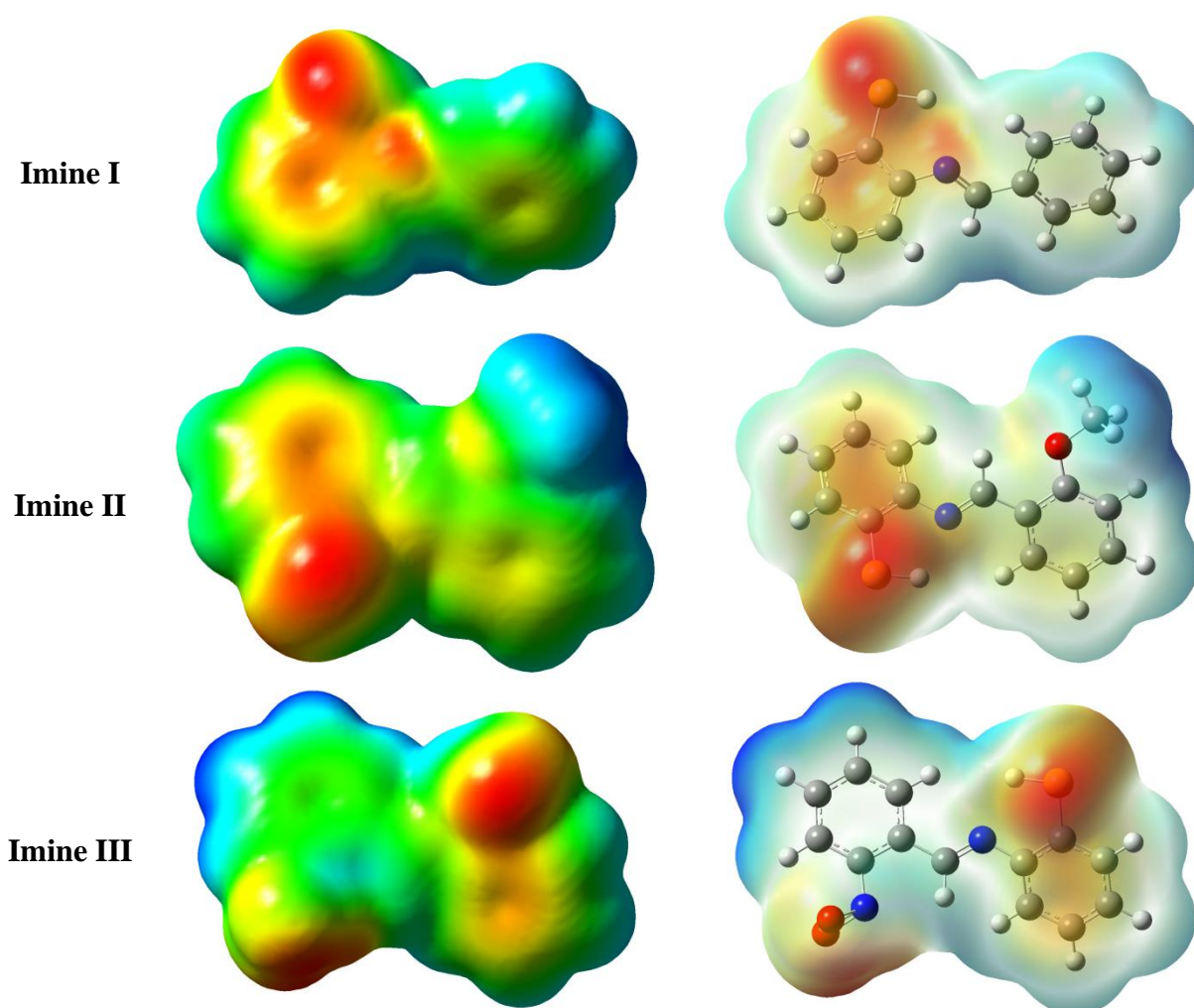


Figure IV.6 : Potentiel électrostatique des imines I, II et III.

Ces figures illustrent clairement que pour les trois imines, le site négatif est situé au niveau de l'atome S et les O de groupe $-(NO_2)$ pour l'imine III, les zones positives possibles aux attaques nucléophiles sont autour des atomes d'hydrogène.

IV.7. Analyse des spectres infrarouges théoriques

Les fréquences ont été calculées à l'aide de DFT/B3LYP avec la base 6-31G (d, p). Quelques écarts ont été observés entre les données des fréquences de vibration expérimentales et calculées.

Dans ce titre nous allons introduire une comparaison des spectres IR théoriques et expérimentaux sur les trois imines étudiés (voir tableau IV.3, IV.4, IV. 5).

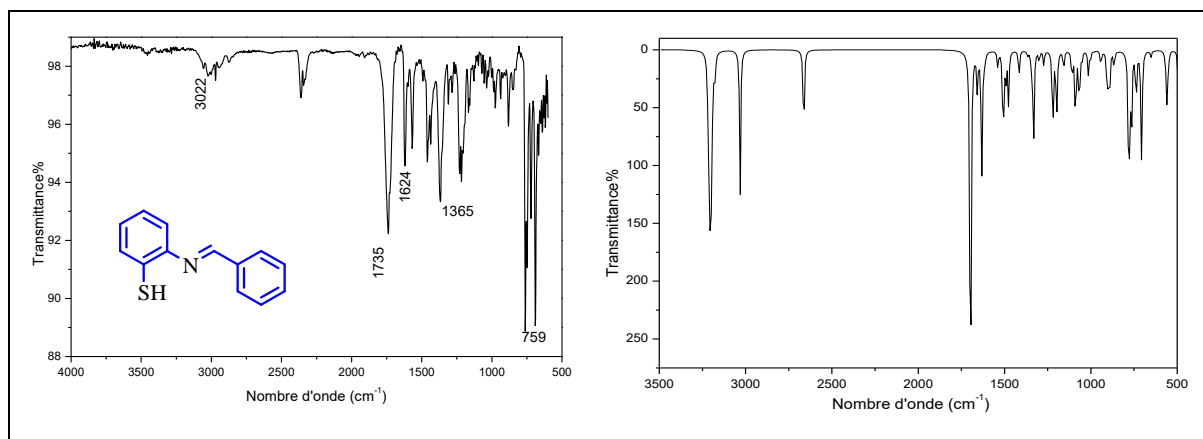


Figure IV.7 : Spectres IR théorique et expérimentale de l'imine I.

Les valeurs des fréquences de vibration et leurs attributions sont représentées au **tableau IV.3**.

Tableau VI.3 : Fréquences théorique et expérimentale des groupements fonctionnels de l'imine I.

| Classe | Fréquence (cm ⁻¹) | Intensité | Attribution | Fréquence (cm ⁻¹) expérimentale |
|--------------------|-------------------------------|-----------|--------------------------------|---|
| C _{Ar} -H | 3031 | Variable | =C _{Ar} -H élongation | 3022 |
| S-H | 2660 | Faible | S-H élongation | 2566 |
| C=N | 1694 | Variable | C=N élongation | 1743 |
| C _{Ar} =C | 1628 | Moyenne | C=C élongation | 1624 |
| C-S | 562 | Faible | C-S | 666 |

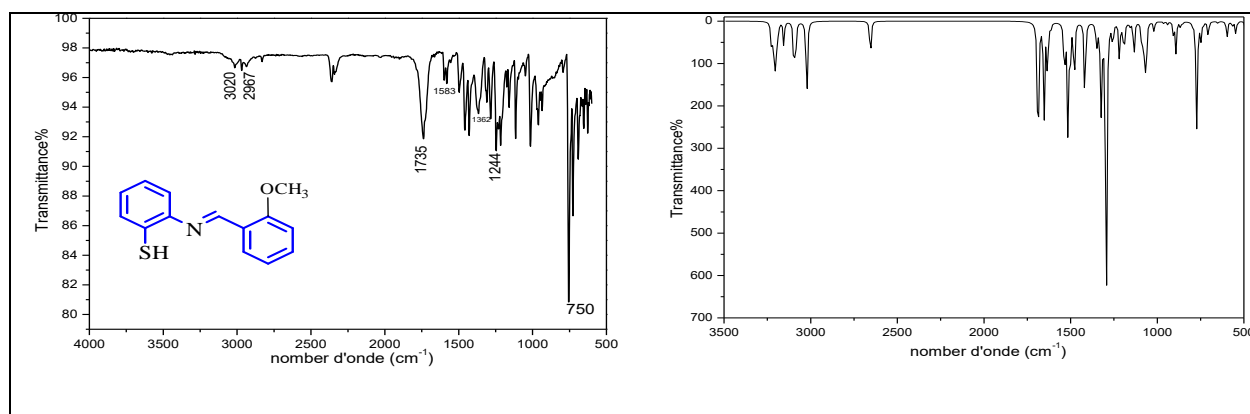


Figure IV.8 : Spectres IR théorique et expérimentale de l'imine II.

Les valeurs des fréquences de vibration et leurs attributions sont représentées au **tableau IV.4** :

Tableau IV.4 : fréquences théoriques et expérimentale des groupements fonctionnels de l'imine II.

| Classe | Fréquence (cm ⁻¹) | Intensité | Attribution | Fréquence (cm ⁻¹) expérimentale |
|--------------------|-------------------------------|-----------|-----------------|--|
| C _{Ar} -H | 3015 | Variable | =C-H élongation | 3020 |
| S-H | 2649 | Faible | S-H élongation | Ça ne s'est pas bien montré |
| C=N | 1691 | Variable | C=N élongation | 1735 |
| C _{Ar} =C | 1518 | Moyenne | C=C élongation | 1583 |
| C-O | 1292 | Forte | C-O élongation | 1244 |
| C-S | 700 | Faible | C-S | 691 |

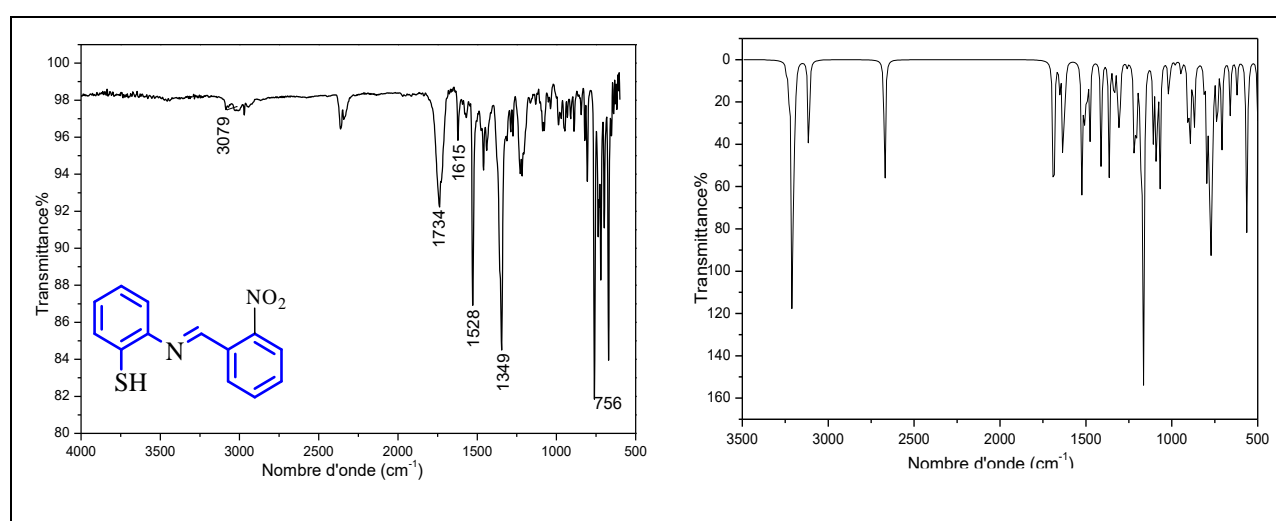


Figure IV.9 : Spectres IR théorique et expérimentale de l'imine III.

Les valeurs des fréquences de vibration et leurs attributions sont représentées au **tableau IV.5**.

Tableau IV.5 : fréquences théoriques et expérimentale des groupements fonctionnels de l'imine III.

| Classe | Fréquence (cm ⁻¹) | Intensité | Attribution | Fréquence (cm ⁻¹) expérimentale |
|--------------------|-------------------------------|-----------|--------------------------------|--|
| C _{Ar} -H | 3111 | Faible | =C _{Ar} -H élongation | 3079 |
| S-H | 2663 | Faible | S-H élongation | Ça ne s'est pas bien montré |
| C=N | 1690 | Variable | C=N élongation | 1734 |
| C _{Ar} =C | 1631 | Moyenne | C=C élongation | 1615 |
| C-NO ₂ | 1510 | Moyenne | C-NO ₂ élongation | 1528 |
| C-S | 657 | Faible | C-S | 662 |

Nous avons pris les valeurs des fréquences associées aux bandes de vibration de déformations et d'élongations dans l'intervalle de 3500 à 400 cm⁻¹, Les valeurs correspondantes n'ont pas donné des écarts significatifs pour toutes les trois imines étudiées, elles ont été presque similaires.

Références bibliographies

- [1] I. Sıdır; Y.G. Sıdır; M. Kumalar; E. Tasal, Ab initio Hartree–Fock and density functional theory investigations on the conformational stability, molecular structure and vibrational spectra of 7-acetoxy-6-(2,3-dibromopropyl)-4,8-dimethylcoumarin molecule, *J. Mol. Struct.* 964 (2010) 134–151.
- [2] Ben Sebti Isra; Ben kaddour Rania, étude théorique par DFT d’une série d’inhibiteurs de la corrosion, mémoire de master, université Mohamed Lakhdar de Biskra 2019-2020.
- [3]https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89nergie_d%27ionisation#:~:text=Le%20potentiel%20d%27ionisation%20ou,%2Ddire%2C%20%C3%A0%20%20K. 18/06/2022 -1 :30
- [4]https://fr.wikipedia.org/wiki/Affinit%C3%A9_%C3%A9lectronique 18/06/2022 -1 :40
- [5] P.K. Chattaraj, S. Sengupta, Popular Electronic Structure Principles in a Dynamical Context, *J. Phys.* 40 (1996) 16126- 16130.
- [6] A.B. Sawant, C.H. Gill, R.S. Nirwan, Molecular structure and vibrational spectra of 2-[5-(4-chlorophenyl)- 4,5- dihydro-1H- pyrazol-3-yl] phenol. *Indian J. Pure Appl. Phys.* 50 (2012) 38 - 44.
- [7] N.O. Eddy, B.I. Ita, QSAR, DFT and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some carbozones for the corrosion of mild steel in HCl, *J. Mol. Model.* 17 (2011) 359–376.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé trois dérivés bases de Schiff

2-[(E)-benzylideneamino] benzène-1-thiol, 2-[(E)-(4-méthoxybenzylidene) amino] benzenethiol, 2-[(E)-(4-nitrobenzylidene) amino] benzenethiol à partir de 2-aminothiophénol et trois aldéhydes (benzaldéhyde, 2-méthoxybenzaldéhyde, 2-nitrobenzaldéhyde). Les produits obtenus ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques IR et UV-visible au niveau de laboratoire de chimie faculté de sciences Sétif-1. Ensuite, nous avons réalisé une étude détaillée par la méthode DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité) en vue de déterminer les propriétés géométriques des structures et des paramètres électroniques et énergétiques de ces composés.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Ces trois composés ont été obtenus avec un bon rendement (imine I = 73.22%, imine II = 81.13%, imine III = 85.08 %).
- La pureté a été vérifiée par la CCM
- Ces bases de Schiff caractérisés par des points de fusion élevés ($T_{f \text{ imine I}} = 114^{\circ}\text{C}$, $T_{f \text{ imine II}} = 115^{\circ}\text{C}$, $T_{f \text{ imine III}} = 178.5^{\circ}\text{C}$).
- On a aussi essayé de voir leur solubilité dans des solvants couramment utilisés. On trouve que nos produits sont solubles généralement dans les solvants organique et non soluble dans l'eau.
- L'UV-vis a été exploité dans l'analyse qualitative, par comparaison des spectres des produits de départ avec les spectres des produits synthétisés, nous avons confirmé le déplacement des bandes dans les spectres des produits.
- La spectrophotométrie infra rouge a été éprouvée qu'il y a une disparition des bandes caractérisant les amines (C-N, N-H) primaires et l'apparition de nouvelles bandes dans les molécules synthétisées (C=N).

Ensuite nous avons réalisé une étude théorique à l'aide du logiciel GAUSSIAN 09 et avec la fonction B3LYP et la base 6-31G++ (d, p), dont le but est de déterminer certaines propriétés structurales et énergiques nous sétons l'optimisation moléculaire, les charges Millikan, l'énergie gap, le potentielle d'ionisation, l'affinité chimique, le moment dipolaire...etc.

D'après l'étude DFT on constate que :

- La molécule imine II a une énergie HOMO la plus importante ($E_{\text{HOMO}} = -5.43\text{eV}$), donc elle est plus nucléophile.
- La molécule imine III a une énergie LUMO la plus basse avec une valeur de ($E_{\text{LUMO}} = -2.238681\text{eV}$) donc plus électrophile.

Conclusion générale

- Selon les valeurs de l'énergie gap, la molécule imine I la plus réactive avec une valeur de $\Delta E=3.776942\text{ev}$.
- Les valeurs de dureté chimique calculées signifient que l'imine III est plus réactive et moins stable que l'autre composé.
- L'imine III elle est la molécule le plus électronégative et électrophilité.
- L'imine II elle est la molécule qui possède les interactions intermoléculaires fortes.
- D'après l'analyse des charges Millikan, on a constaté que les atomes (C, N, S), possèdent des charges négatives, donc ils sont susceptibles de faire des attaques nucléophiles. Par contre les atomes de H, possède une charge positive alors que l'atome est permis de recevoir des attaques nucléophiles.
- Les valeurs expérimentales et théoriques des fréquences dans les spectres IR sont presque identiques dans les trois imines.

الملخص

في هذه الدراسة قمنا بتحضير ثلاث قواعد شيف انطلاقا من 2امينوثيوفينول وثلاثة ألدهيدات عطرية بنز الدهيد، 2ميثوكسيبنز الدهيد، 2نيتروبنز الدهيد في وسط كحولي. تم تمييز هذه المركبات بواسطة طرق التحليل الفيزيائية الكيميائية والأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء. ثم تمت دراسة هذه الجزيئات من الناحية النظرية لمعرفة خصائصها التركيبية والإلكترونية، عن طريق حسابات (DFT) باستعمال برنامج Gaussian09.

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف، خصائص، اصطناع، 2 امينوفينول، بنز الدهيد، 2ميثوكسيبنز الدهيد، 2نيتروبنز الدهيد، HOMO, LUMO DFT.

Résumé

Dans cette étude, on a fait la préparation des trois bases de Schiff à partir de (2-aminothiophenol), et trois aldéhydes aromatiques (benzaldéhyde, 2-méthoxybenzaldéhyde, 2-nitrobenzaldéhyde) dans un milieu alcoolique. La caractérisation de ces bases a été effectuée par les méthodes physicochimiques CCM, UV- visible et l'IR. Ensuite, ces molécules ont été étudiées d'un point de vue théorique afin de connaître leurs propriétés structurales et électroniques, grâce aux calculs par la méthode (DFT) à l'aide du logiciel Gaussian 09.

Mots clés : 2-aminothiophénol, Base de Schiff, caractérisation, DFT, HOMO, LUMO, synthèse.

Abstract

Three Schiff bases were synthesized, from (2-aminothiophenol), and three aromatic aldehydes (benzaldehyde, 2-methoxybenzaldehyde, 2-nitrobenzaldehyde) in an alcoholic milieu, and characterized by physicochemical methods: TLC, UV-Visible and IR.

Then, the quantum chemical parameters of this molecules were calculated by the method (DFT) using the Gaussian09 programme.

Keywords: 2-aminothiophenol, Schiff Base, characterization, DFT, HOMO, LUMO, synthesis.

