

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité: CHIMIE

Option : Chimie Organique

Par

M^{elle}. BENKHALED Hiba

Sur le thème

Synthèse et caractérisation des bases de Schiff de dérivées de vinylbenzylidène

Soutenu le :/2020

Président : M^f. BRAHIM Houari

Rapporteur : M^f. BOUTALEB Miloud

Examineur : M^f. GUENDOZI Abdelkrim

Examinatrice : M^{me}. AYAT om elkhier

Devant le jury composé de :

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire 2019 – 2020



رَبِّ أَوْزَعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ
الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَى وَالِدَيَّ
وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَدْخِلْنِي
بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ

DÉDICACE



A mon très cher père

Voici le jour que tu as attendu impatiemment, je ne sais comment t'exprimer ma reconnaissance pour les sacrifices que tu as consentis pour mon instruction et mon éducation. Aussi, à ton encouragement et à ta prière que j'ai pu tracer mon chemin. J'espère avoir répondu aux espoirs que tu as fondés en moi, ce thème est un peu la tienne. Aussi, Je te dédie ce travail en témoignage de mon respect et de ma gratitude pour ton soutien constant et sans limite. Puisse Dieu, le tout puissant, te combler de santé, de bonheur et te procurer longue vie. Je t'aime.

A la plus belle maman du monde, à ma maman

Tous les mots ne peuvent exprimer ce que tu représente pour moi, tous les mots ne peuvent exprimer mon amour pour toi, ni ma gratitude et ma reconnaissance pour ce que tu as enduré pour faire de moi ce que je suis maintenant. Tu m'as entouré de tant d'amour et d'affection, tu étais toujours là pour moi, tu m'as supporté, épaulé durant tout le chemin, tu m'as procuré tout ce dont j'avais besoin sans la moindre hésitation, tu as été une maman exemplaire. Merci ma très chère et adorable maman pour tout cela et pour bien d'autre chose : pour les nuits que tu as veillé à mes cotés, pour ton dévouement, pour ta générosité. J'espère que tu trouveras en ce modeste travail le fruit de tes peines et de tes efforts ainsi que l'humble gratitude d'une fille qui te restera éternellement reconnaissante...Puisse Dieu t'accorder santé et longue vie. Je t'aime...

A mes sœurs et mon frère

Je vous dédie ce travail en signe de mon amour, de ma gentillesse et de mon amour sincère. Je prie Dieu Tout-Puissant de vous accorder le bonheur, la santé et le succès et de nous garder unis.

A mes chères grandes mères

Merci pour vos prières pour moi, merci pour ton amour, ta tendresse, merci pour les mots si doux que vous n'avez cessé de me répéter. Puisse Dieu, tout puissant, vous procurer santé et longue vie ; je vous aime.

A mes chers oncles et tantes

En reconnaissance pour la grande affection que vous me témoignez et pour la gratitude ainsi que l'amour sincère que je vous porte. Puisse ce travail conforter la confiance que vous me portez et témoigner de l'amour et du respect que j'ai pour vous. Que Dieu vous accorde santé, longue vie et beaucoup de bonheur.

A la mémoire de mes grandes pères Ali et Abdelkader et

Ma grande mère Yamina

Puissent vos âmes reposent en paix. Que Dieu, le tout puissant, vous couvrez de Sa Sainte miséricorde.

REMERCIEMENT

A Dieu Tout-Puissant qui m'a donné la force et la patience de faire cet humble travail.

A mon maître et rapporteur de thème : Dr. BOUTALEB Miloud Maître assistant classe « A » à la Faculté des Sciences de l'université de Saïda.

C'est avec un grand plaisir que je me suis adressée à vous dans le but de bénéficier de votre encadrement, vous êtes un Homme de science rigoureux et pointilleux respecté de tous, et une fierté pour notre faculté. Je suis très touchée par votre disponibilité malgré vos multiples responsabilités. Vos enseignements et conseils m'ont guidé tout au long de ce travail. Je suis très fière d'avoir appris auprès de vous et j'espère avoir été à la hauteur de votre attente. Votre respect pour votre travail me servira d'exemple.

veuillez trouver ici, Professeur, l'expression de ma profonde gratitude.

Au jury, merci d'avoir honoré de votre présence. Vous avez accepté de bien vouloir juger ce thème. Cet honneur me touche beaucoup et je voudrais vous exprimer ma profonde gratitude.

A tous les professeurs qui m'ont appris ces 5 ans.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

Chapitre I: Généralités sur les bases de Schiff.

1. Introduction	4
2. Définition.....	4
3. Synthèse d'une base de Schiff.....	5
4. Classification des bases de Schiff	6
4. a. Base de Schiff monodendate	7
4. b. Base de Schiff bidendate	7
4. c. Base de Schiff tridendate	8
4. d. Base de Schiff tétradendate	8
4. d.1. Type NNOO donneurs	9
4. d.2. Type NNNO donneurs	9
4. e. Base de Schiff pentadendate	9
4. e.1. Type NNOOO donneurs	10
4. e.2. Type NNNOO donneurs	10
4. f. Base de Schiff hexadendate	10
4. g. Base de Schiff heptadendate.....	11
5. Caractérisation spectroscopique des bases de Schiff	11

6. Application des bases de Schiff	12
7. Utilisation des bases de Schiff.....	13
8. Complexe base de Schiff	13
9. Références bibliographiques.....	15

Chapitre II : Synthèse des bases de Schiff.

1. Introduction.....	18
2. Le chlorométhyl-styrène (CMS).....	19
2.1. Synthèse du chlorométhyl-styrène CMS.....	20
2.1.1. Méthode d’Arcus et Salomons	20
2.1.2. Méthode d’Arshady et Al	21
2.1.3. Méthode d’Arshady et Ledwith.....	22
2.1.4. Méthode d’Oda	23
2.1.5. Méthode de Monthéard et Camps	24
2.2. Mode opératoire	26
2.3. Les caractéristiques physico-chimiques.....	27
3. Le vinyl-benzaldéhyde (VBA).....	28
3.1. Synthèse du vinyl-benzaldéhyde VBA	28
3.2. Mode opératoire.....	29
3.3. Les caractéristiques physico-chimiques.....	30
4. les imides styréniques	31

4.1. Le schéma général de la réaction.....	31
4.2. Synthèse du vinylbenzylidène acétylamine.....	32
4.2.1. Mode opératoire.....	33
4.2.2. Le montage Dean-Starck	33
4.2.3. Notion sur les mélanges azéotropes	34
4.3. Synthèse du vinylbenzylidène benzoylamine	35
4.3.1 Mode opératoire.....	35
5. Références bibliographiques.....	36

Chapitre III: Caractéristiques des produits de synthèse.

1. Introduction.....	37
2. Les différentes méthodes physico-chimiques.....	37
2.1. Infra rouge IR.....	37
2.1.1. Le principe d'Infra rouge.....	38
2.2. Résonance magnétique nucléaire RMN	39
2.2.1. Le principe de la RMN.....	39
2.3. Ultra violet UV-Visible	40
2.3.1. Types des rayons Ultraviolets	41
3. Caractérisation spectroscopique des réactifs.....	43
3.1. Le chlorométhylstyrène (CMS) monomère	43
3.2. Le vinylbenzaldéhyde (VBA) monomère	45
3.3. Caractérisation par spectroscopie Raman (RMN ¹ H)	47
3.4. L'amide benzoïque (benzamide)	49
3.5. L'éthane amide (acétamide).....	51

4. Caractérisation des bases de Schiff synthétisées	53
4.1. Le vinylbenzylidène benzoylamine	53
4.2. Le vinylbenzylidène acétylamine	54
5. Références bibliographiques.....	56
Conclusion générale.....	57
Annexes.....	59

LISTE DES ABRÉVIATIONS

CMS : Chlorométhylstyrène.

VBA : Vinylbenzaldéhyde.

THF : Tétrahydrofurane.

KHSO₄ : Hydrogénosulfate de potassium.

CO₂ : dioxyde de carbone.

HMTA : Héxaméthyltétraamine.

Na₂CO₃ : Carbonate de sodium.

Na₂SO₄ : Sulfate de sodium.

HCl : Acide chlorhydrique.

pH : Potentiel d'hydrogène.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

DMF : Diméthyl formamide.

APTS : Acide para toluène sulfonique.

CDCl₃ : Deuterochloroforme .

TMS : Tétraméthyl silane.

IR : Infra rouge.

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

UV : Ultra violet.

RF : Radiofréquence.

nm : nanomètre.

MHz : Mégahertz.

Ppm : la partie par million.

°C : degré de Celsius.

LISTE DES FIGURES

Figure N ^o	Titre	Page N ^o
Chapitre I : Généralités sur les bases de Schiff		
01	Structure générale des bases de Schiff. R1, R2 et R3 sont des groupements alkyles ou aryles.	5
02	Synthèse générale d'une base de Schiff.	5
03	Mécanisme réactionnel de la formation d'une base de Schiff.	6
04	Organigramme de la classification des bases de Schiff.	6
05	Exemples d'une base de Schiff monodendate.	7
06	Exemples d'une base de Schiff bidendate.	8
07	Base de Schiff tridendate (NON et ONO donneurs).	8
08	Exemple d'une base de Schiff tétradendate (NNOO donneurs).	9
09	Base de Schiff tétradendate (NNNO donneurs).	9
10	Base de Schiff pentadendate (N2O3 donneurs).	10
11	Base de Schiff pentadendate (N3O2 donneurs).	10
12	Exemple d'une base de Schiff hexadendate.	11
13	Base de Schiff heptadendate (N4O3 donneurs).	11
14	Exemples des complexes bases de Schiff.	14
Chapitre II : Synthèse des bases de Schiff		
01	Structure moléculaire du chlorométhyl-styrène.	19
02	Schéma réactionnel de la formation de CMS par la méthode d'Arcus et Salomons.	21
03	Schéma réactionnel de la formation de CMS par la méthode d'Arshady et Al.	22

04	Schéma réactionnel de la formation de CMS par la méthode d'Arshady et Ledwith.	23
05	Schéma réactionnel de la formation de CMS par la méthode d'Oda.	24
06	Schéma réactionnel de la formation de CMS par Monthéard et Camps. Premier mode opératoire.	25
07	Schéma réactionnel de la formation de CMS par Monthéard et Camps. Deuxième mode opératoire.	26
08	Structure moléculaire du vinyl-benzaldéhyde.	28
09	Schéma réactionnel de formation du VBA.	29
10	Structure moléculaire de l'imide styrénique.	31
11	Schéma réactionnel de formation des monomères imides.	32
12	Schéma réactionnel de synthèse du vinylbenzylidène acétylamine.	32
13	Montage Dean-Starck.	33
14	Schéma réactionnel de synthèse du vinylbenzylidène benzoylamine.	35
Chapitre III : Caractérisation des produits de synthèse.		
01	Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.	38
02	Schéma de principe de la RMN.	40
03	Spectre Ultra-Violet de la molécule de Chlorométhylstyrène (CMS) dans l'éthanol.	43
04	Spectre IR du monomère chlorométhylstyrène CMS dans le chloroforme.	44
05	Spectre Ultra-Violet de la molécule de vinylbenzaldehyde dans l'éthanol.	44

06	Spectre IR du para-vinylbenzaldéhyde.	45
07	Spectre RMN ^1H du VBA monomère dans le CDCl_3/TMS .	47
08	Spectre IR du Benzamide (en dispersion dans le KBr).	48
09	Spectre UV-Visible du benzamide.	49
10	Spectre IR de l'acétamide (en dispersion dans le KBr)	50
11	Spectre UV-Visible d'acétamide.	51
12	Spectre IR de Vinylbenzylidène benzoylamine(en dispersion dans le KBr).	52
13	Spectre IR de Vinylbenzylidène acétylamine(en dispersion dans le KBr).	54

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N ^o	Titre	Page N ^o
Chapitre II: Synthèse des bases de Schiff		
01	Propriétés physico-chimiques du CMS.	27
02	Propriétés physico-chimiques du VBA.	30
Chapitre III: Caractérisation des produits de synthèse.		
01	Interprétation des principaux déplacements chimique pour le VBA	48

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale :

La synthèse organique est devenue un instrument essentiel de notre vie quotidienne. Les produits chimiques essentiellement organiques sont à la base de notre nourriture, notre habillement, notre transport... ,donc de notre confort et bien être, ainsi que de notre santé. La synthèse organique a connu un grand essor ces dernières années grâce à la modification des méthodologies de synthèse classiques et l'utilisation de nouveaux milieux réactionnels, de nouveaux catalyseurs et autres solvants, et surtout ces réactions sont devenues plus adaptées et moins coûteuses.

Dans ces dernières années, les chercheurs sont intéressés à la préparation des bases de Schiff par différentes méthodes, et ce pour les différences de réactivités médicale, biologique, et autre qu'elles présente. Les matériaux dérivés des bases de Schiff sont utilisés comme des antibiotiques, antibactériennes, anticancéreux, anti tumeurs, anti tuberculoses et contres plusieurs maladies incurables.

D'énormes efforts ont été fournis pour préparer des nouvelles bases de Schiff (imines et imides) similaires dans leurs structures aux porphyrines. Ces bases de Schiff ont joué un rôle important dans le développement de la chimie de coordination [1].

L'application des méthodes d'analyses chimiques était indispensable pour l'isolement, la purification et l'identification des éléments constitutifs des molécules médicamenteuses entre autres les antibiotique [2].

Le but principal de ce travail se situe dans le cadre de la synthèse de quelques bases de Schiff à partir du vinylbenzaldéhyde et le chlorométhylstyrène comme réactifs principaux, ils sont constitués d'une chaîne éthylénique, substitué par un groupement phényle comme espacer et d'une fonction aldéhyde pour attacher la fonction imine. Nous présentant aussi les modes opératoires de synthèse de chaque réaction et les caractérisations possibles de chaque produit par différente méthode d'analyse.

Le présent manuscrit s'articule autour de trois chapitres.

- Le premier chapitre, représente des généralités sur les bases de Schiff ainsi que leur définition, classification, application et l'utilisation de ces bases.
- La synthèse de quelques bases de Schiff de dérivées de vinylbenzylidène avec les modes opératoires de la synthèse réalisée, ainsi que le montage de la réaction sont regroupés dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.
- Le dernier chapitre est réservé à l'interprétation et la discussion des différents résultats obtenus.

Enfin, ce mémoire est clôturé par une conclusion générale.

Références bibliographiques :

[1] :K.C. Gupta, A.K. Sutar, C.-C. Lin, Coord. Chem. Rev. 253. 1926.**2009**.

[2] :RAACHE Imane ; Synthèse d'acétanilide et l'étude de son effet synergique avec le noyau de l'acide 6-Aminopénicillanique ; Mémoire de fin d'études, Université de Ouargla.**2011**.

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉS
SUR LES BASES
DE SCHIFF

1. Introduction :

Les bases de Schiff possédant un grand intérêt dans le domaine de la chimie spécialement la chimie de coordination [01]. Ils sont utilisés aussi en médecine et en industrie des activités biologiques comme des agents antibactériens et antifongiques [02]. Ils sont présents dans le domaine de l'électronique nouvelle vu leurs larges propriétés magnétiques [03].

Les bases de Schiff comportent une structure chimique bien définie qui favorise leur utilisation comme étant des ligands dans la chimie des complexes. Ces ligands sont des composants contenant la fonction imine ($-C=N-$). La formation de la base de Schiff a lieu sous l'effet catalytique d'un acide, d'une base ou avec la chaleur, ce sont des solides cristallins faiblement basiques [04].

Un grand nombre de ligands base de Schiff a été étudié à cause de l'importance de ces propriétés notamment en chimie de coordination [05], en analyse et en catalyse [06]. Cette importance est essentiellement imputable à la facilité de synthèse de ces composés ainsi que de leur versatilité structurale.

2. Définition des bases de Schiff :

La synthèse organique a permis d'élaborer plusieurs types de composés organiques, parmi ces composés, ceux qui résultent de la condensation des amines primaires sur les aldéhydes ou cétones. Cette grande réaction donne une classe importante nommée les bases de Schiff. En 1864, Hugo Schiff a réalisé la première synthèse des composés iminiques. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom bases de Schiff [07]. Ce sont des composés comportant une double liaison avec l'atome d'azote $C=N$ liée à un groupe aryle ou alkyle, et pas un hydrogène. Ce sont donc des composés organiques de fonctions imines ou imides secondaires.

Les bases de Schiff ont une formule générale de type $R^1R^2C=NR^3$, où R est une chaîne organique. Dans cette définition, base de Schiff est synonyme d'azométhine. Certains restreignent la définition aux aldimines secondaires (azométhines où le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), et ont donc pour formule générale $RCH=NR'$. La chaîne carbonée sur l'atome d'azote fait des bases de Schiff une imine stable. Les bases de Schiff dérivées de l'aniline, où R^3 est donc un phényle ou un phényle substitué sont appelés aniles [08].

Des différentes synthèses des bases de Schiff découlent une diversité de leurs stabilités relatives dans les complexes avec la majorité des métaux de transition. Ces ligands présentent des intérêts potentiels très variés pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires [09].

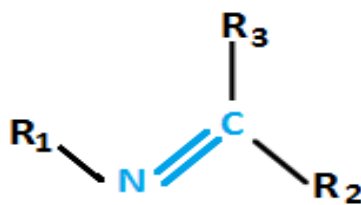


Figure I.01 : Structure générale des bases de Schiff. R1, R2 et R3 sont des groupements alkyles ou ayles.

3. Synthèse d'une base de Schiff :

Une base de Schiff est obtenue par une réaction de condensation d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde accompagnée par élimination d'une molécule d'eau.

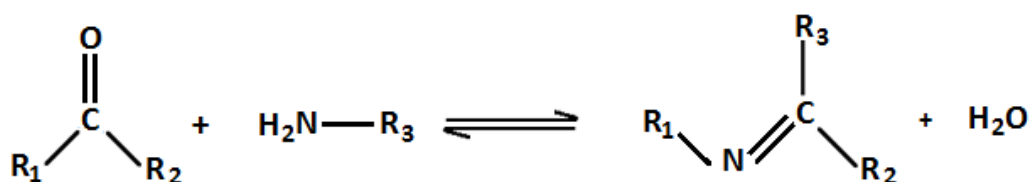


Figure I.02 : Synthèse générale d'une base de Schiff [10].

Le mécanisme ci-dessous montre la formation de la base de Schiff en deux réactions, addition nucléophile suivi par une élimination d'une molécule d'eau :

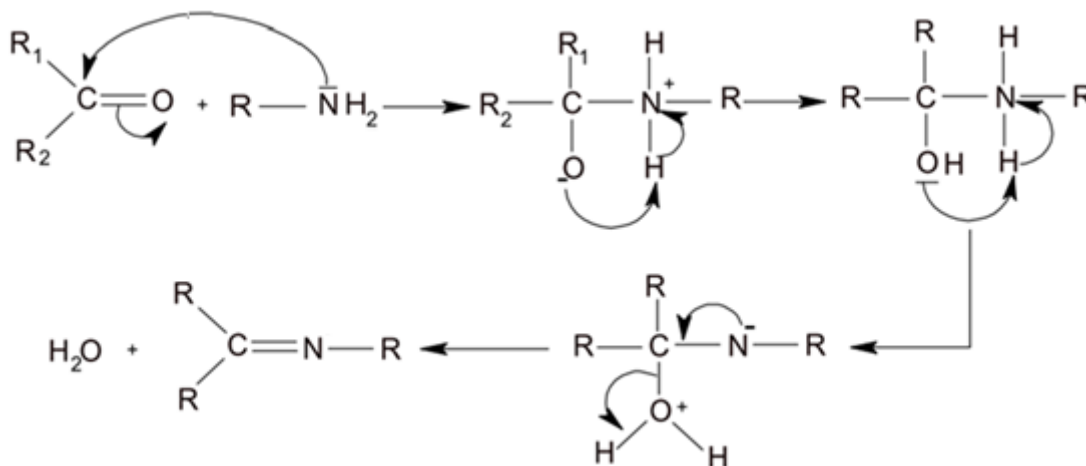


Figure I.03 : Mécanisme réactionnel de la formation d'une base de Schiff [11].

4. Classification des bases de Schiff :

Les bases de Schiff sont classées dans deux grandes familles, l'une est linéaire et l'autre est cyclique. Et selon leurs sites de coordination ou le nombre d'atome donneur qu'il possède à savoir : monodendate, bidendate, tridendate ou polydendate.

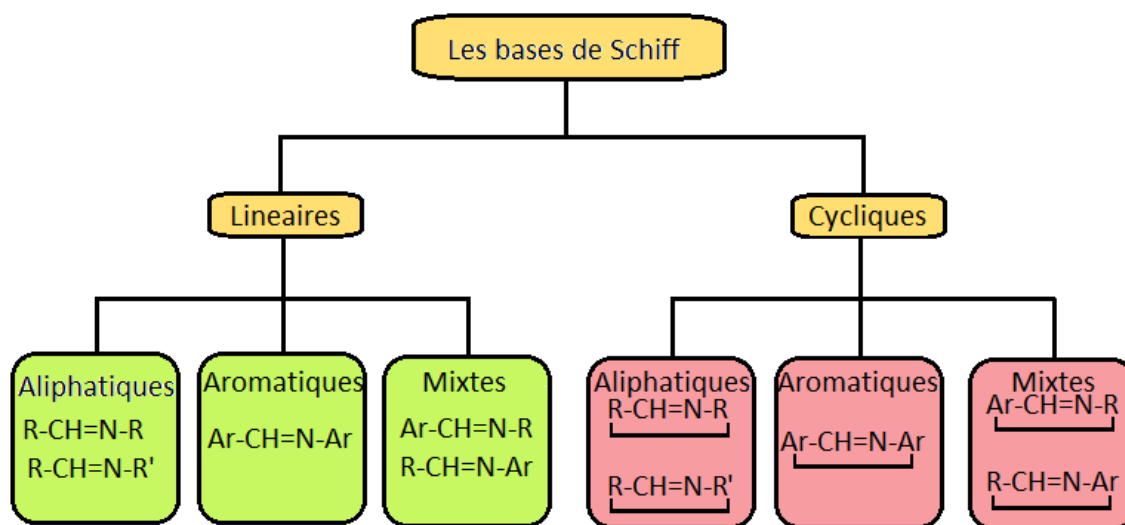


Figure I.04 : Organigramme de la classification des bases de Schiff.

4. a. Base de Schiff monodendate :

Ce sont des ligands possédant un seul site de coordination [12], Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyle-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation:

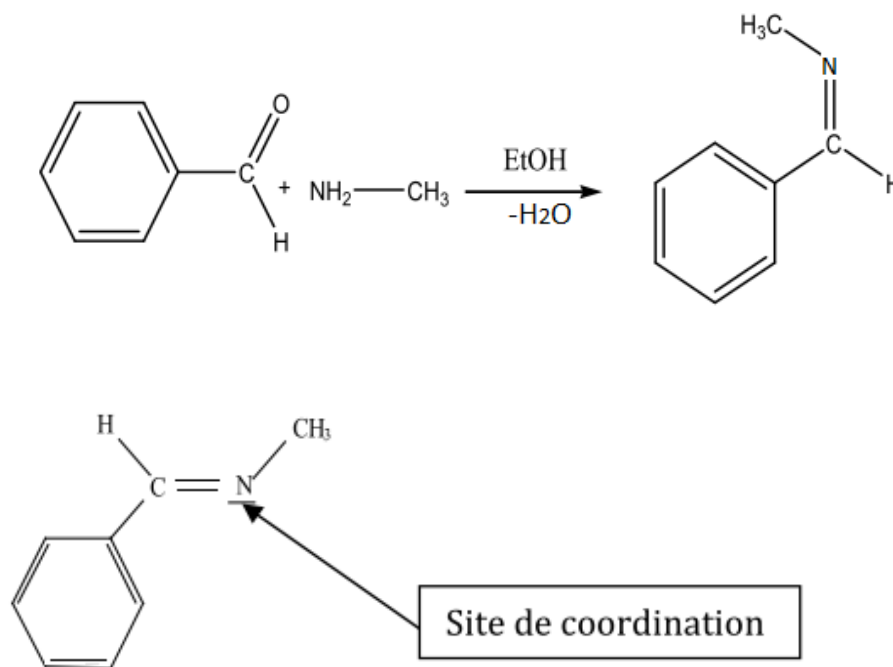


Figure I.05: Exemples d'une base de Schiff monodendate.

4. b. Base de Schiff bidendate :

Ce sont des ligands possédant deux (2) sites de coordination [12]. Ils existent sous forme de plusieurs types. Les bidendates peuvent être O,O ou N,N tels que les composés suivantes :

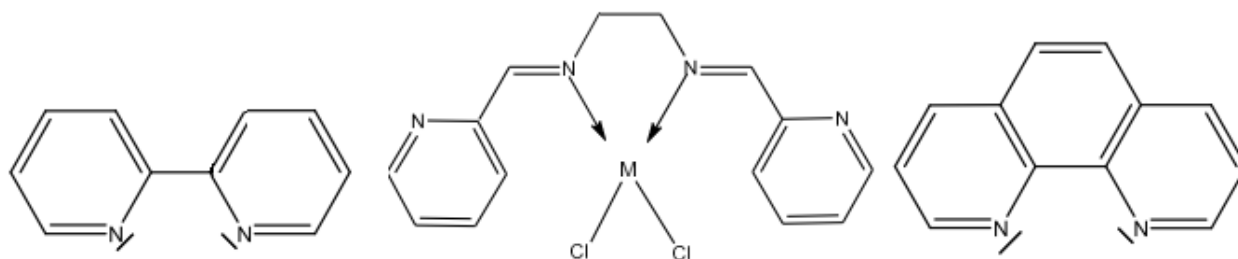


Figure I.06 : Exemples d'une base de Schiff bidentate [13].

4. c. Base de Schiff tridentate :

Ce sont des ligands possédant trois (3) sites de coordination [12]. L'utilisation de ces ligands dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [14].

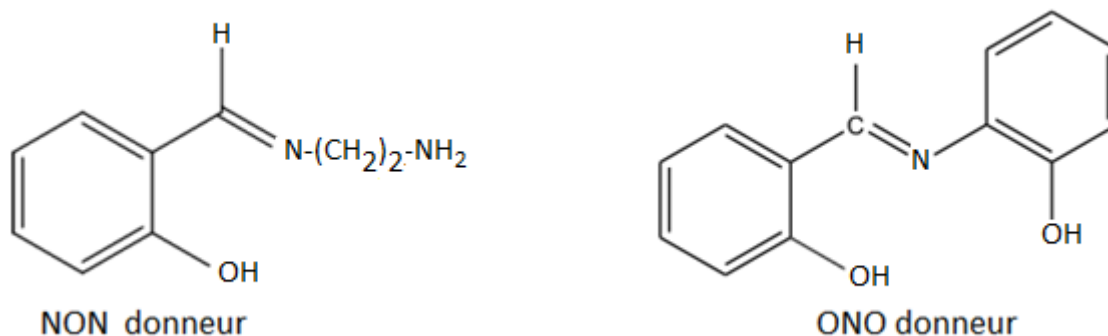


Figure I.07 : Base de Schiff tridentate (NON et ONO donneurs) [15].

4. d. Base de Schiff tétradentate :

Ce sont des ligands possédant quatre (4) sites de coordination [12]. Les bases de Schiff tétradentes sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou autres composés apparentés.

4. d.1. Type NNOO (N2O2) donneurs :

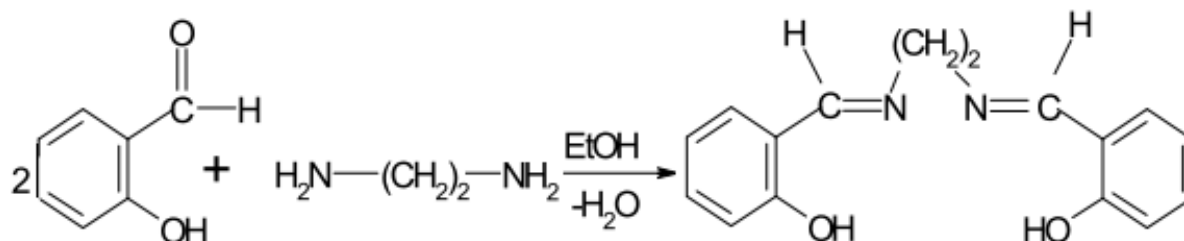


Figure I.08 : Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs) [15].

4. d.2. Type NNNO (N3O) donneurs :

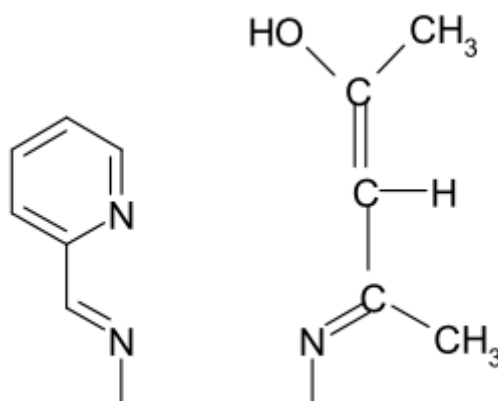


Figure I.09 : Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) [16].

4. e. Base de Schiff pentadentate :

Ce sont des ligands possédant cinq (5) sites de coordination. Il existe deux types :

4. e.1. Type NNOOO (N₂O₃) donneurs :

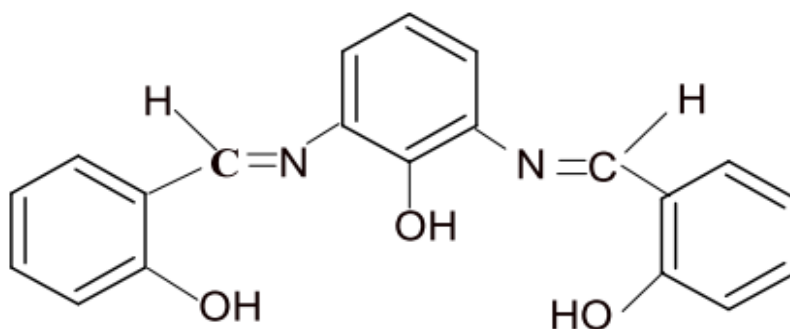


Figure I.10 : Base de Schiff pentadendate (N₂O₃ donneurs) [17].

4. e.2. Type NNNOO (N₃O₂) donneurs :

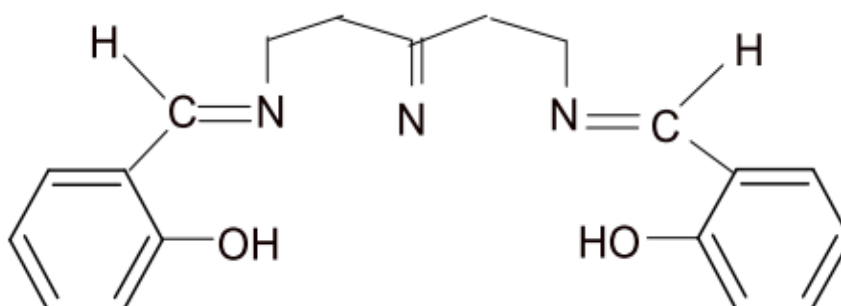


Figure I.11 : Base de Schiff pentadendate (N₃O₂ donneurs) [18].

4. f. Base de Schiff Héxadendate :

Ce sont des ligands possédant six (6) sites de coordination.

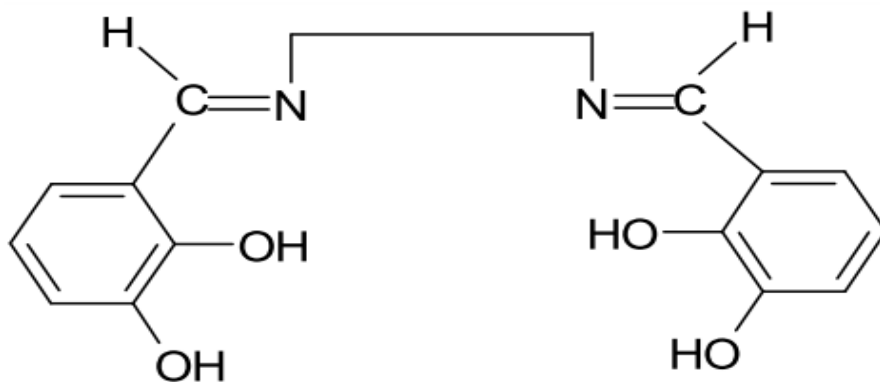


Figure I.12 : Exemple d'une base de Schiff hexadendate [19,20].

4.g. Base de Schiff heptadendate (N4O3) donneurs :

Ce sont des ligands possédant sept (7) sites de coordination .

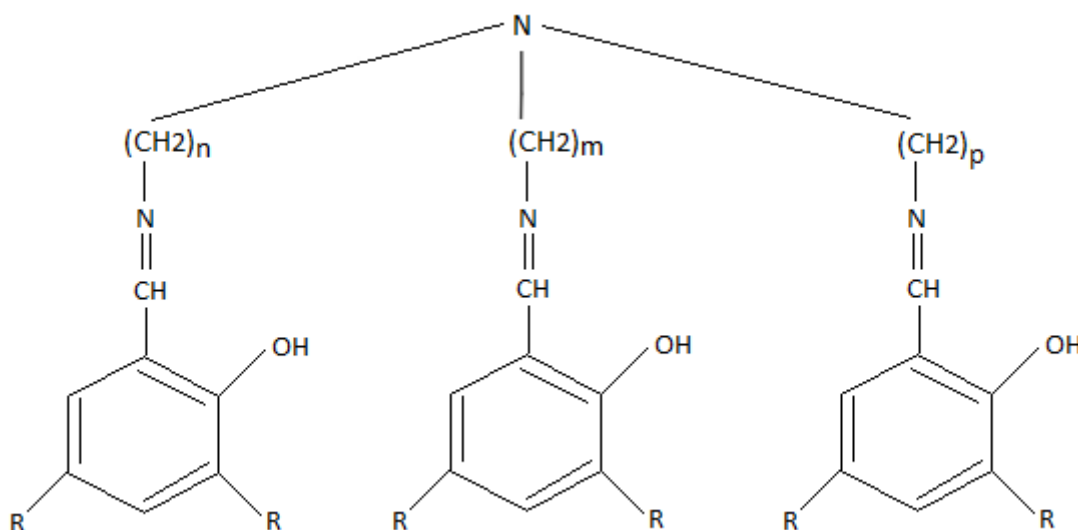


Figure I.13 : Base de Schiff heptadendate (N4O3 donneurs) [21].

5. Caractérisation spectroscopique des bases de Schiff :

Les fréquences de vibration de la fonction imine ($-C=N$) des ligands des bases de Schiff sont comprises entre $1603 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ selon la nature des différents substitutions sur les atomes du carbone et d'azote. L'intensité de cette bande iminique sur le spectre infrarouge est remarquable comme forte intensité. Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une

technique de choix pour l'identification de ce groupement fonctionnel. L'UV-visible des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type $n-\pi^*$ dans l'intervalle 235–272 nm [22].

La RMN du proton H^1 est aussi un moyen puissant pour l'élucidation des caractéristiques structurales des bases de Schiff en solution, particulièrement pour l'étude des tautomérismes céto-énolique et thione-thiolique [23].

6. Applications des bases de Schiff :

L'utilisation des bases de Schiff a trouvée un intérêt majeur dans notre quotidien dans divers domaines, citons :

1. Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer).
2. L'activité biologique (activité antifongique, antibactérienne).
3. Dans le domaine de la chimie analytique (titrage, précipitation et séparation des métaux).
4. l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools, carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaire, les phénols et les hydrocarbures [24].

Des ligands bases de Schiff dérivés du salicylaldéhyde et les amines chirales ont été largement appliquées dans :

- ✓ La cyclopropanation énantioselective, des styrènes [25], aziridination asymétrique des oléfines, époxydation énantioselective, ouverture énantioselective d'anneau des époxydes [26].
- ✓ L'éduction des cétones aromatiques, oxydation asymétrique du sulfure phénylique méthylique [27].

- ✓ L'oxydation énantioselective de l'énol de silyle et triméthylsilylcyanation des benzaldéhydes [27].

Les complexes de bases de Schiff ont révélé une bonne activité catalytique dans de nombreuses réactions organiques telles : la polymérisation, la réaction de Heck, la réaction de Diels Alder, la carbonylation, l'aldolisation, l'oxydation, la réduction des cétones en alcools ou l'alkylation des substrats allyliques [28-29].

7. Utilisations des bases de Schiff :

L'importance des bases de Schiff réside dans leurs utilisations comme des agents antibactériens, anti tuberculoses, anticancéreux et anti tumeurs, ainsi que leurs capacités de capturer les ions métalliques. Les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie analytique et industrielle, comme elles ont l'habitude de résister à la corrosion des métaux [30].

L'importance en synthèse organique, comme l'acylation des bases de Schiff par l'anhydride acétique, les chlorures d'acides qui conduisent à l'acylation de la double liaison carbone-azote, ces réactions trouvent de l'intérêt dans la synthèse des produits naturels [31].

8. Complexe base de Schiff :

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands base de Schiff [32-33]. Les chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse et à la caractérisation des ligands bases de Schiff et leurs complexes avec les métaux de transition, Zn, Cu, Cd, Ni.

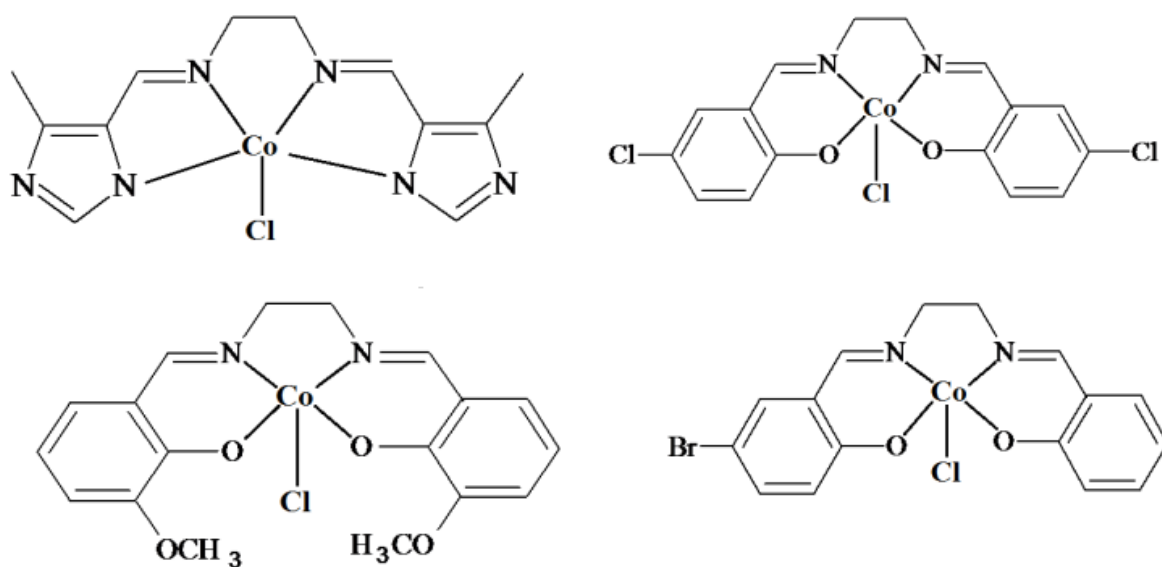


Figure I.14 : Exemples des complexes bases de Schiff.

9. Références bibliographiques :

[01] :M. Fontani, M.Costa, La dynastie de Schiff et de l'Italie (en italien), Chemie et industrielle 93, 106 110 .**2011**.

[02] :H. Schiff , «synthèse et caractérisation des complexes issues des bases de Schiff par voie extractive», génie Chimique, (Parris), 118 série 131. **1964**.

[03] :S. Patai, La Chimie de Carbon-Nitrogen, Wiley, New York, NY, USA.**1970**.

[04] :Dr. Tariq Mahmud. Synthesis And Characterization Of The Amino Acid Schiff Bases And Their Complexes With Copper(II). School Of Chemistry, The University Of Manchester.UK.

[05] :Mr. Fares fenanir, « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules a effet thérapeutique contenant des ligands (Base de Schiff) », Mémoire de magister, génie pharmaceutique, Univ Ferhate Abas de Setif.**2009**.

[06] :A. Ringdom, les complexes en chimie analytique, Dunod. Paris.**1967**.

[07] :H. Schiff, la synthèse et la caractérisation des bases de schiff de sulfamethoxazole Justus liebig's, Am chem 131, 118-119.**1864**.

[08] :Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure, IUPAC 1995, PAC 67, pages : 1317-1321-1364. **1995**.

[09] :K. Ouari, Synthèse de ligand base de Schiff tétradentates non symétriques et obtention de complexes de métaux de transition : Propriétés électrocatalytiques appliquées au modèle cytochrome P-450, Thèse de Doctorat, Université de SETIF. **2008**.

[10] :H. Schiff, C. Eineneue Reiheor B.C.Y.Wong et R. Mc Donald; « la chimie Inorganique», Pharmaceutique chimique, 35, série 325.**1996**.

[11] :S. Dyagi, et Y. Degani, The chemistry of the carbone–nitrogen double band, 71.**1970**.

[12] :B. Ketfi, Synthèse et caractérisation de complexes base de Schiff tétradentates Ni(II)-Salen et Ni(II)-Salophen dihydroxyles, Mémoire de Magister, Université de SETIF.**2010**.

- [13] :Université de Fribourg, Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS), Copyright.**2005.**
- [14] :V. Barda, J. Varquez, F. Lopez, R. Santillan et N. Farfan, J. Org-met Chem, 690, 23.**2005.**
- [15] :T. L. Sidall, N. Miyaura, J.C. Huffman et J.K. Kochi, J. Chem. Soc. Chem.Com.**1185.**
- [16] :M. S. Ray, R. Bha Hacharya, S. Chaudhuri, L. Rigi, G. Bocelli, et G. Mukhopadhyay, A. Ghsosh, Polyhedron, 22, 617.**2003.**
- [17] :M. Mikuriya et A.Kawamori, Chem.Lett.**1995.**
- [18] :M. Amirnasr, K.J. Schenk, Schenk, S. Meghdani, et M. Morshedi, Polyhedron.**2005.**
- [19] :L. Salmon et all , Chem.Com, 762.**2003.**
- [20] :T. Le Borgne et all , Chem, J. Eur, 8, 773.**2002.**
- [21] :S. Salehzadeh, S.M. Nouri, H. Keypour, et M. Bagherzadeh , Polyhedron, 24, 1478.**2005.**
- [22] :R. BhaHacharya M.S.R. S. Chaudhuri, L. Rigi, G. Bocelli, et G. Mukhopadhyay, A. Ghsosh, Polyhedron, 22, 617.**2003.**
- [23] :K. Lakhdar, Acylation d'une amine primaire en veut de l'obtention d'un précurseur de base de Schiff, Mémoire de fin d'études, Université de Ouargla.**2011.**
- [24] :Y. Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y. Wang, Chem. Commun, 155.**2000.**
- [25] :X. Zhang, Y. Zhou, G. Eao, J. Mol. Catal (chimie), 11(41-44).**1997.**
- [26] :J. Kenneth, O. Shiow, J. W. Aziridination et époxydation de Cynthia. J. B. Alkenecatalysés près le métal chiral salendes complexes, tetrahedron Lett. 33 (1001-1004).**1992.**
- [27] :E. Jacobsen. J. Zhang. W. Guler, accordde M. L. Electronic des catalyseurs asymétriques, J. Am. Chem. Soc, 113(6703-6704).**1991.**
- [28] :T. LANGGER et G. HULMCHEM, Tetrahedron Lett. 37,1381.**1996.**
- [29] :H. BRUNNER, M. SCHONHERR, M. ZABEL, Tetrahedron Asym. 14, 1115.**2003.**
- [30] :M. Mikuriya et A. Kawamori, Chem. Lett..**1995.**
- [31] :K. Desai, R. Patel R. Desai P.S. And K.H. Chikhali, J. Indian ChemSoc.**2003.**

[32] :S. F. A. Kettle, Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination, traduction française, De Boeck Université, Paris.**1999.**

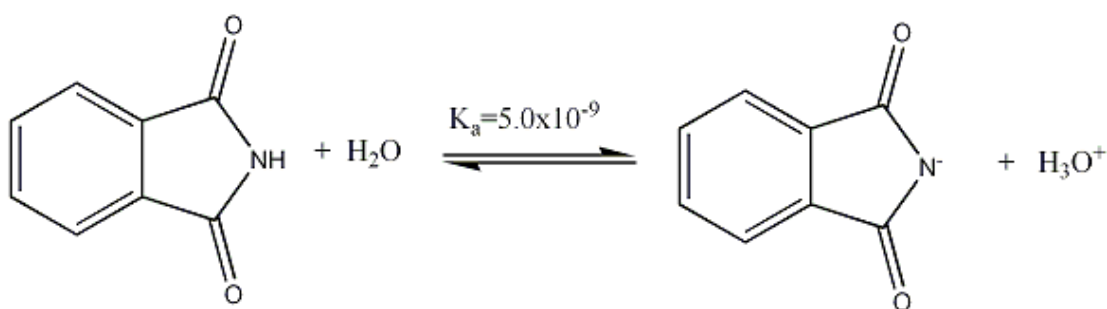
[33] :P. H. Walton, Beginning Group Theory for Chemistry, Workbooks in Chemistry, Oxford University Press, Oxford.**1998.**

CHAPITRE II
SYNTHÈSE DES
BASES DE
SCHIFF

1. Introduction :

Les imides sont des molécules organiques constituant des précurseurs dans la synthèse d'autres composés d'intérêt pharmaceutique et biologique indéniables. D'autre part, des nombreux produits naturels à activité biologiques intéressantes possédant une structure imidique comme le cas de rébeccamycin[01] qui est un nouveau antibiotique anti tumoral. D'autres composés possédant une structure imidique, tel que les N- méthylcarbammates[02] connus par leur propriété herbécidique. Comme ils peuvent être utilisés dans la protection des amines primaires [03].

Les imides sont des monomères souvent utilisés vu leurs applications dans le domaine des résines thermostables et les pesticides. Ils sont peu disponibles commercialement d'ou les nombreux travaux concernant la synthèse de ces monomères. Les imides ont une acidité relativement élevée, mais ils sont des acides faibles. Le proton imide est plus acide que celui d'une amine ou d'un amide, comme lié à deux groupes carbonyles, qui sont électro-attracteur et sur lequel la charge est délocalisée [04].



2. Le chlorométhyl-styrène (CMS):

Le chlorométhyl-styrène ou le chlorure de vinylbenzyl est noté CMS. C'est un composé organique de formule $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$. C'est une molécule bi-fonctionnelle, comportant à la fois des groupes fonctionnels vinyl et un chlorure benzylique. C'est un liquide incolore d'odeur forte qui est généralement stocké avec un stabilisant pour supprimer la polymérisation.

En combinaison avec le styrène, le chlorure de vinylebenzyle est utilisé comme comonomère dans la production de polystyrène chlorométhylé [05]. Il est produit par la chloration du vinyltoluène. Le vinyltoluène est souvent constitué d'un mélange d'isomères 3- et 4-vinyls, auquel cas le chlorure de vinylbenzyl sera également produit sous forme d'un mélange d'isomères [06].

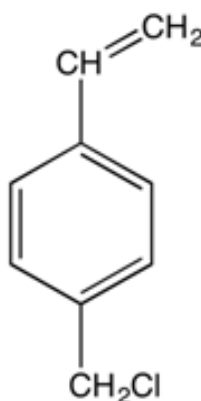


Figure II.01 : structure moléculaire du chlorométhyl-styrène.

2.1. Synthèse du chlorométhyl-styrène :

Il existe plusieurs méthodes de synthèse du chlorométhyl-styrène. Ces synthèses sont longues et compliquées. Elles sont principalement pratiquées en laboratoire mais elles sont stéréospécifiques. On les présentés ci-dessous par ordre chronologique.

2.1.1. Méthode d’Arcus et Salomons:

Cette méthode consiste à barboté du gaz de chlore lentement pour fixer l’atome de chlore sur le groupement méthyl ceci afin d’atteindre le chlorure de méthyl et le dégagement de l’acide chlorhydrique. Une suite de réactions est adaptée pour former le groupement vinyle sur le cycle benzène. On utilise l’acide chlorhydrique aqueux avec une solution de chlorure d’étain(II), les ions hydronium vont attaquer le groupement cyanure pour former la fonction aldéhyde en suite une solution de bromure de méthyl magnésium est utilisée pour réagir sur le groupement carbonyle de la fonction aldéhyde pour former l’éthanol en radical sur le benzène suivie d’une sulfatation hydro-potassique on arrive à former le groupement vinyl sur le cycle benzène.

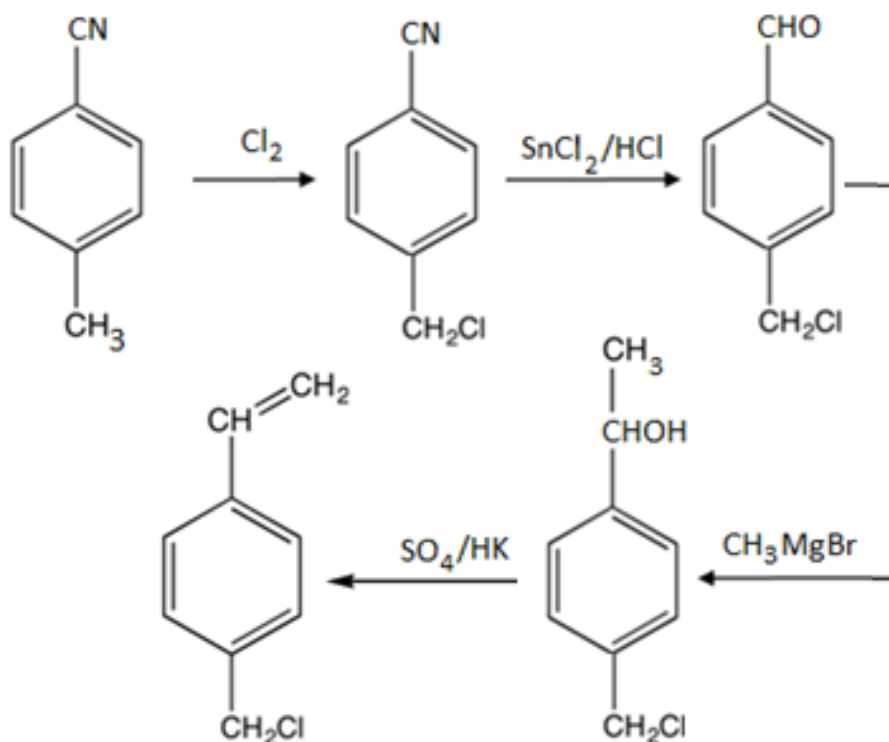
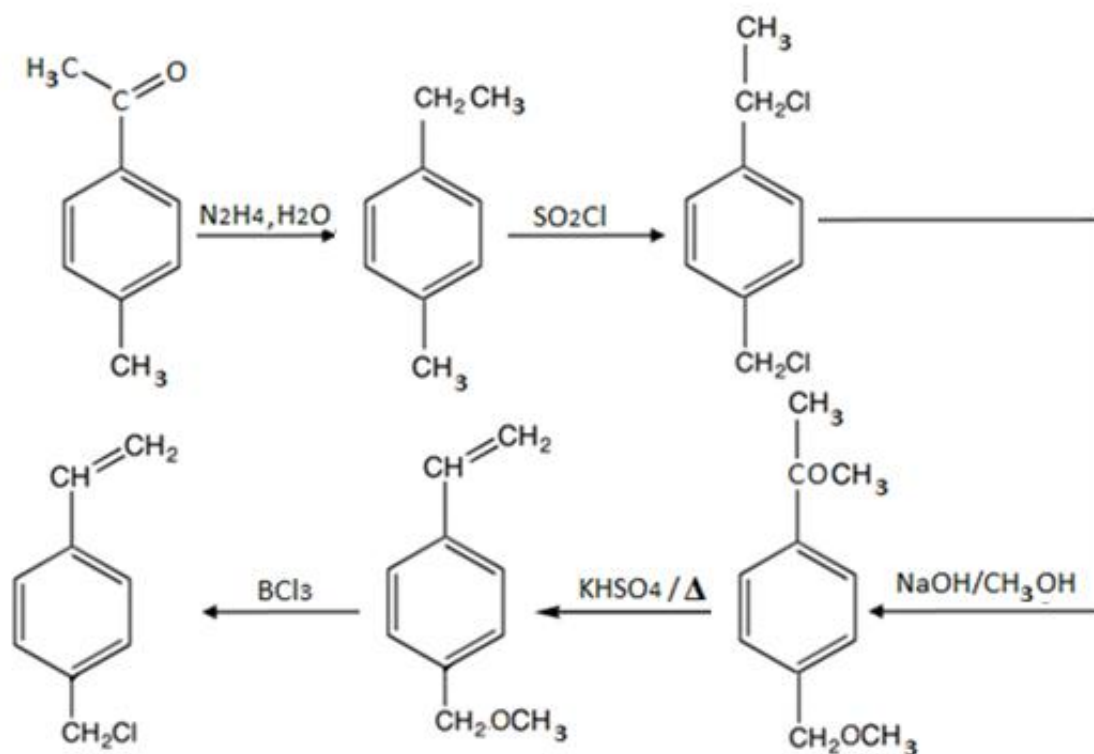


Figure II.02 : Schéma réactionnel de la formation de CMS par la méthode d’Arcus et Salomons[07].

2.1.2. Méthode d’Arshady et Al :

Cette méthode consiste à faire réagir le 1-(4-méthylphényl)éthanone sur l’hydrazine pour obtenir du para éthyltoluène qui est ensuite traité par le chlorure de sulfuryle suivie d’un lavage à une solution basique mélangée en méthanol et de soude qui sera chauffée après filtration de la phase organique et lavée par sulfonate de potassium et le trichlorure de bore. Le mélange est purifié pour obtenir une huile de méthylchloro-styrène qui sera stockée à l’abri et à une température de moins 10°C.



*Figure II.03 : Schéma réactionnel de la formation de CMS
par la méthode d'Arshady et Al[08].*

2.1.3. Méthode d'Arshady et Ledwith :

Le para di-bromobenzène est traité par l'éther di-éthylique et le formaldéhyde pour para bromophenylméthanol qui est lavé sur une solution basique de méthanoate et de chlorure de sulfuryle. La phase organique est traitée par le tétrahydrofurane (THF) qui sera ensuite porté à ébullition avec des traces de KHSO₄. Finalement la solution obtenue est refroidie dans une solution glacée de tétrachlorure de carbone et de trichlorure de bore. L'huile jaunâtre est réservée à une bouteille à froids et en absence de lumière.

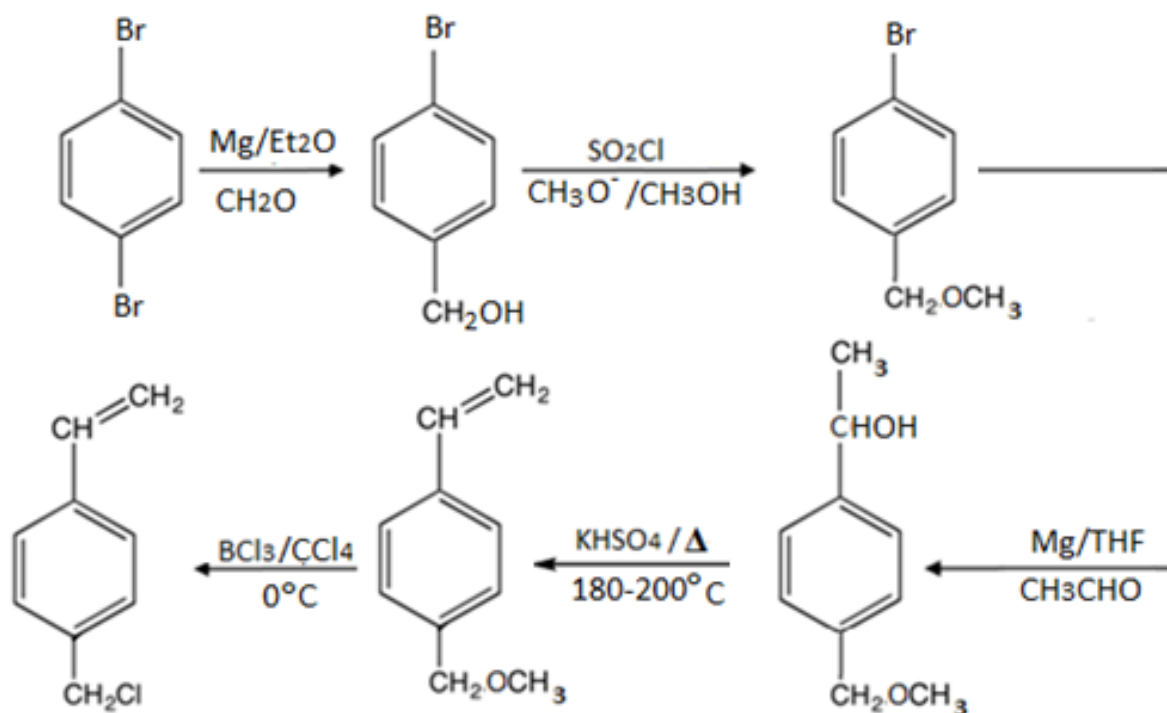


Figure II.04 : Schéma réactionnel de la formation de CMS

par la méthode d'Arshady et Ledwith[09].

2.1.4. Méthode d'Oda :

On doit réagir le toluène sur l'éthylène pour former le para-éthyltoluène ceci est traité lentement par le barbotage de gaz du chlore suivie d'un lavage dans un milieu basique puis neutralisation avec de l'acide pour former le chlorométhyl-styrène.

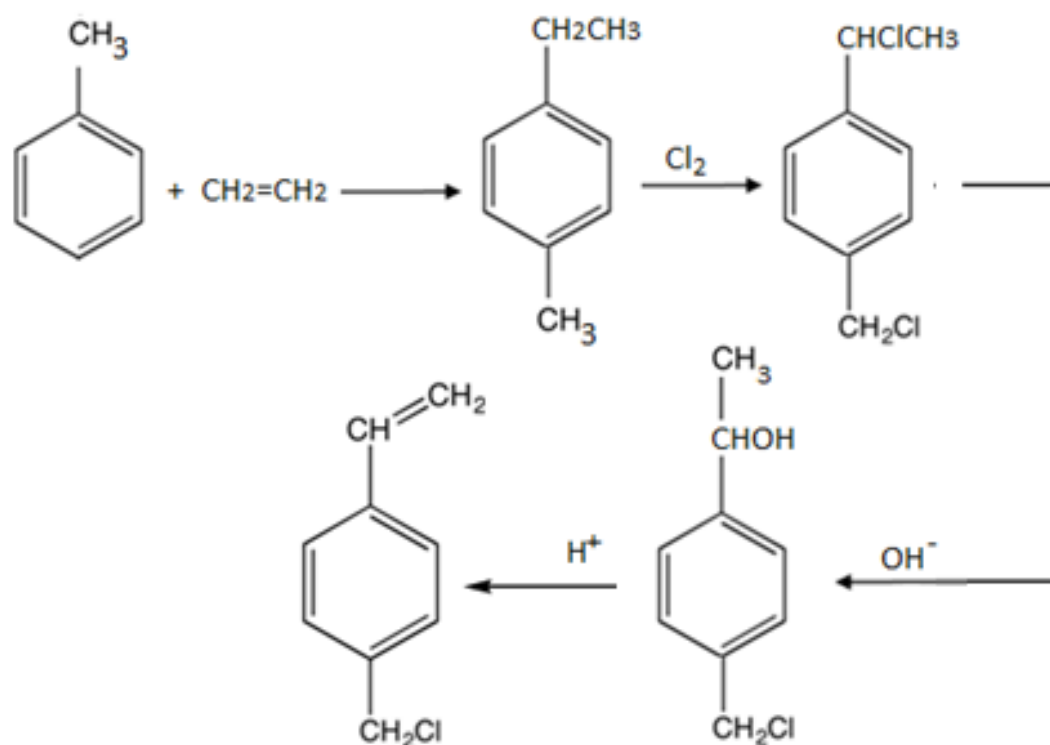


Figure II.05 : Schéma réactionnel de la formation de CMS par la méthode d'Oda [10].

2.1.5. Méthode de Monthéard et Camps :

Monthéard et Camps ont choisis deux réactifs pour préparer le chlorométhyl-styrène ont les présente ci-dessous. Cette synthèse est compliquée et nécessite un taux élevé de pétrifications des produits et le chauffage pour le dégazage de CO_2 se fait dans des conditions optimales pour s'associer aux produits de synthèse ceci concerne le premier mode opératoire alors que le deuxième mode opératoire nécessite l'utilisation du para bromo-phenyl-éthanone avec le dihydroxyéthane comme réactifs de départs :

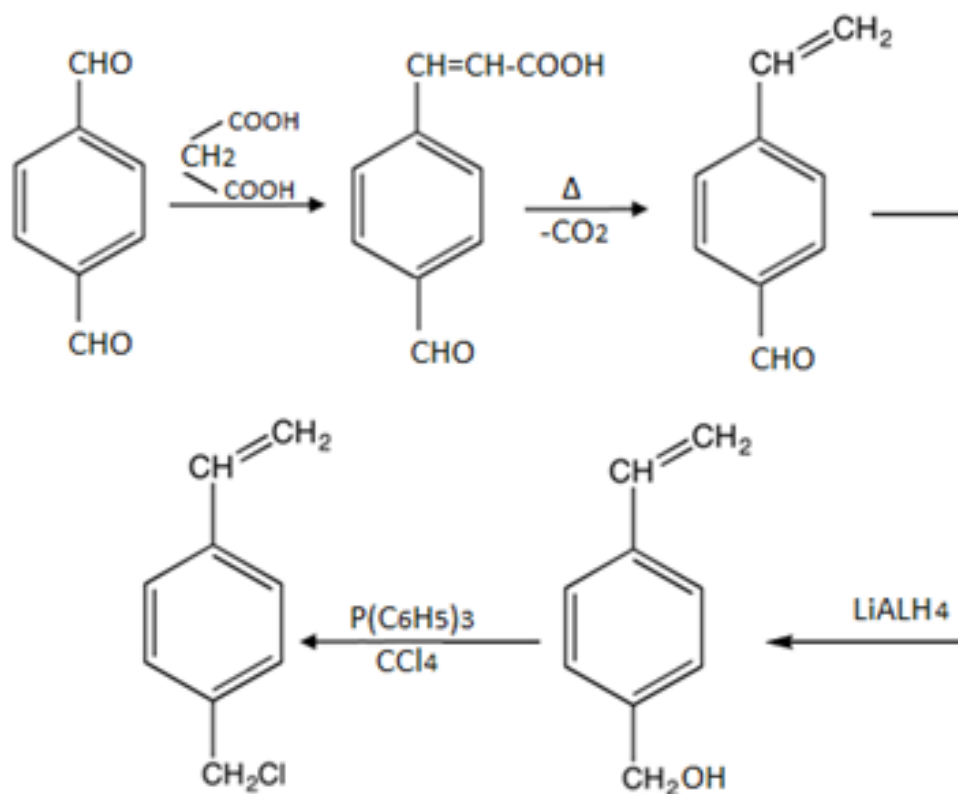


Figure II.06 : Schéma réactionnel de la formation de CMS par Monthéard et Camps. Premier mode opératoire [11].

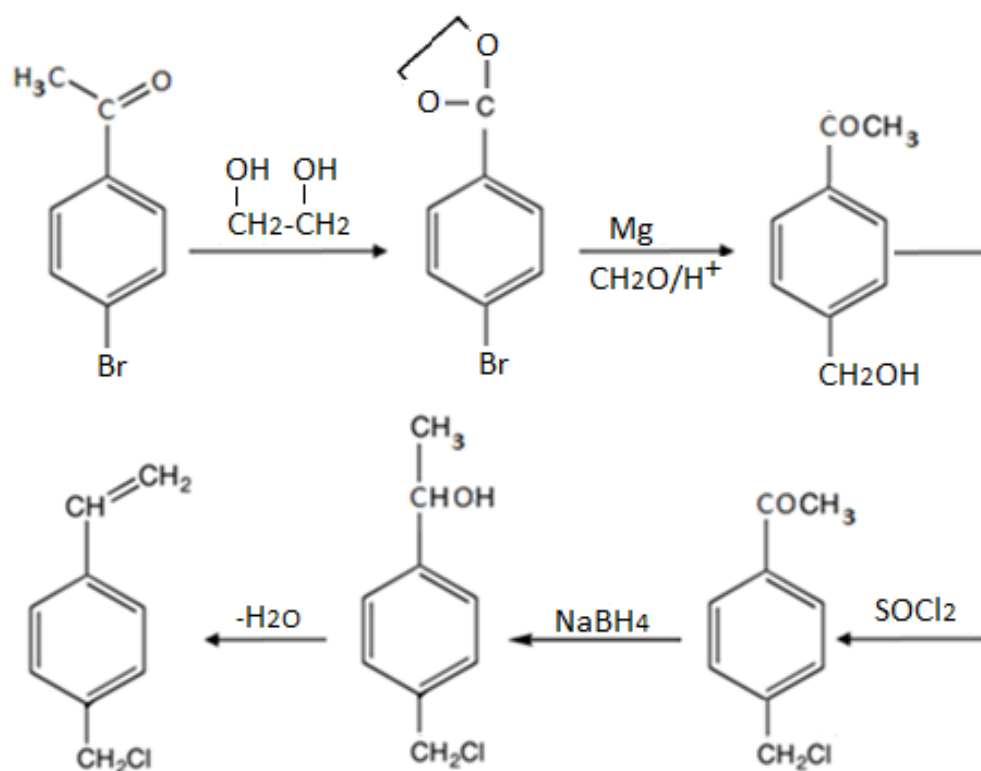


Figure II.07 : Schéma réactionnel de la formation de CMS par Monthéard et Camps. Deuxième mode opératoire [11].

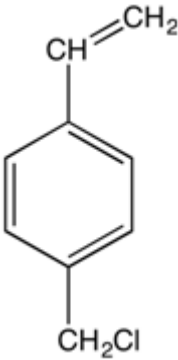
2.2. Le mode opératoire :

Les différentes méthodes de synthèse de chlorométhyl-styrène nécessitent des conditions optimales de conservation de ce produit. Le produit est nécessairement stocké à l'abri et à une température inférieure près de zéro. Chaque méthode présente un rendement qui diffère de l'autre et possède leurs propres réactifs.

2.3. Les caractéristiques physico-chimiques :

Le chlorométhyl-styrène est caractérisé par les propriétés physico-chimiques suivantes :

Tableau II.01. Propriétés physico-chimiques du CMS.

Formule brute	C ₉ H ₉ Cl
Formule développée	
Masse molaire	152.62 g/mole
Pétrification	Souvent mélange méta/para
Point d'ébullition	229°C
Odeur	Forte
Couleur	Incolore / jaunâtre (selon le cas de synthèse)
Etat	Huile visqueux
Densité	1.083

3. Le vinyl-benzaldéhyde :

Le vinyl-benzaldéhyde est noté VBA est un monomère issu de réactif principal chlorométhyl-styrène. Il est préparé par la réaction de Sommelet. C'est un liquide huileux de couleur jaune pâle, d'odeur asphyxiante. Ce composé est stocké pour le conservé en abri et dans une température inférieure de 10°C. C'est un aldéhyde aromatique de formule brute C_9H_8O . Il est obtenu généralement sous forme un mélange en méta et para vinyl-benzaldéhyde.

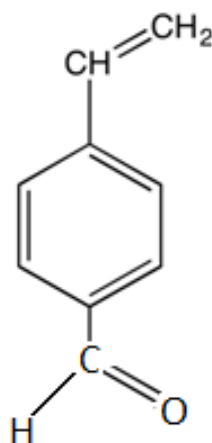


Figure II.08 : structure moléculaire du vinyl-benzaldéhyde.

3.1. La synthèse du vinyl-benzaldéhyde VBA :

Le VBA a été synthétisé à partir du chlorométhyl-styrène CMS suivant la méthode de Sommelet, avec l'utilisation de l'hexaméthyltétraamine (HMTA) comme catalyseur.

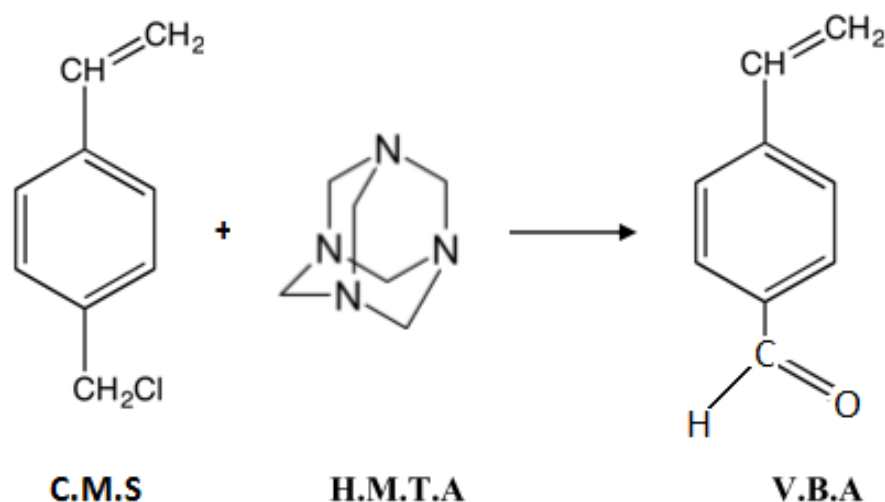


Figure II.09 : Schéma réactionnel de formation de VBA.

3.2. Le mode opératoire du vinyl-benzaldéhyde VBA :

Suivant la méthode de Sommelet, 0.3 mole de chlorométhyl-styrène (CMS) fraîchement distillé sont placés dans un bicol de 500 ml équipé d'un réfrigérant. On ajoute 0.6 mole d'Hexaméthyltétramine (HMTA). On verse dans le mélange 125 ml d'acide acétique glacial, et 125 ml d'eau avec quelques traces d'antioxydant (2,6 ditertiobutylcathécol). Le mélange est maintenu à reflux à 100°C pendant deux heures sous une forte agitation.

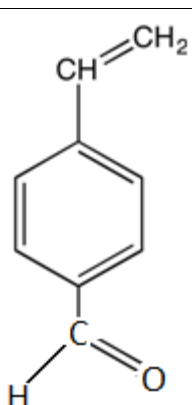
On ajoute ensuite 100 ml d'HCl concentré et on continue à chauffer à reflux pendant 15 min. La phase organique extraite à l'éther est lavée plusieurs fois avec une solution de Na₂CO₃ à 10 % et avec de l'eau jusqu'à pH neutre. La phase organique neutre est ensuite séchée sur Na₂SO₄ anhydre pour éliminer les traces d'eau. Après élimination de l'éther au rota-vapeur, on récupère l'huile de VBA.

Nous avons obtenus une huile jaunâtre, d'odeur fixée et asphyxiante apparue comme celle des aldéhydes aromatiques. L'huile est ensuite récupérée et conservée à l'abri sous une température inférieure à 10°C.

3.3. Les caractéristiques physico-chimiques :

Le vinyl-benzaldéhyde à son état monomère est caractérisé par les propriétés physico-chimiques regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II.02 : Propriétés physico-chimiques du VBA.

Formule brute	C ₉ H ₈ O
Formule développée	
Masse molaire	132.16 g/mole
Point d'ébullition	98°C
Couleur	Jaunâtre
Odeur	Asphyxiante
Etat	Huile
Densité	1.036

4. Les imides styréniques :

Dans la chimie organique on trouve plusieurs types des imides tels que les imides styréniques. Ce sont des composés organiques portant une double liaison Carbone-Azote lié à un groupe carbonyle. La réaction de condensation est un outil de synthèse pour fabriquer les imides styréniques par interaction des aldéhydes sur les amides.

La structure moléculaire développée suivante représente une famille des imides styréniques à base de VBA.

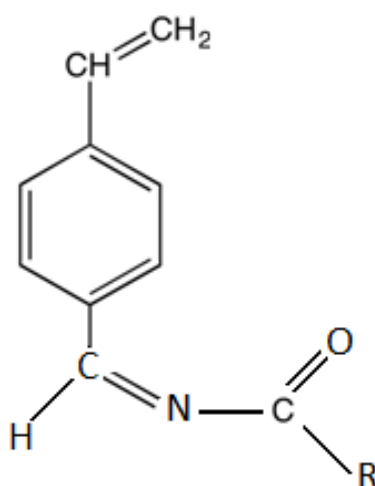


Figure II.10 : structure moléculaire de l'imide styrénique.

4.1. Schéma général de la réaction :

Ces monomères s'obtiennent par action des amides primaires qui s'additionnent sur un groupe carbonyle du VBA pour donner un imide après la déshydratation comme suit :

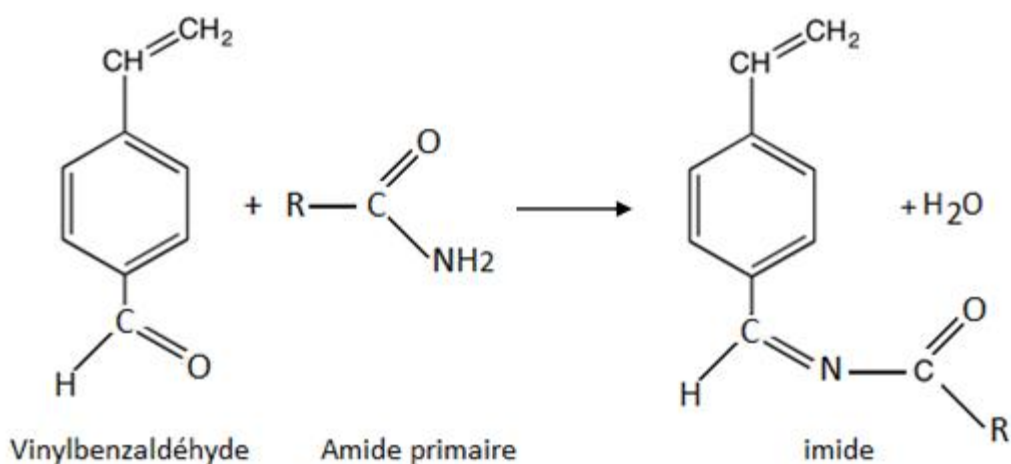


Figure II.11 : Schéma réactionnel de formation des monomères imides.

Nous essayons de faire varier le groupement (R) en utilisons deux groupements ; soit le groupement méthyl (-CH₃) et le groupement phényle (-C₆H₅).

4.2. La synthèse du vinylbenzylidène acétylamine :

La condensation du VBA avec un amide primaire conduit au vinylbenzylidène acétylamine. Il est demandé d'utiliser un solvant en présence d'un acide comme catalyseur.

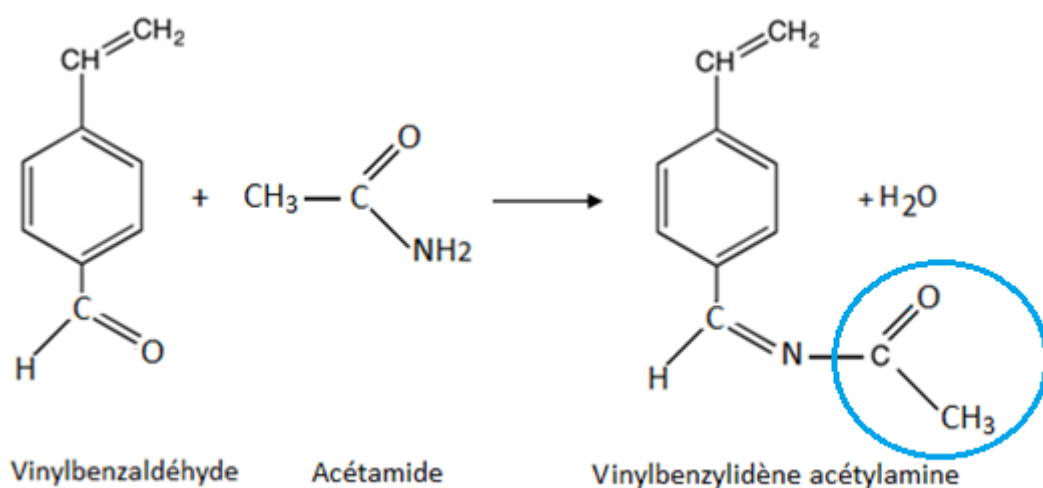


Figure II.12 : Schéma réactionnel de synthèse du vinylbenzylidène acétylamine.

4.2.1. Mode opératoire :

Un mélange stœchiométrique de 0.02 mole de vinyl-benzaldéhyde (VBA) fraîchement distillé et d'amide acétique est chauffé à reflux dans un benzène anhydre en présence de traces de l'acide paratoluènesulfonique. Le système est équipé d'un Dean-Starck qui permettra de recueillir l'eau entraînée par le benzène. Le chauffage dure jusqu'à l'obtention de la quantité d'eau théorique compatible avec la réaction totale. Après refroidissement on élimine le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif, le résidu est un cristal blanc, il est recristallisé plusieurs fois dans le méthanol puis lavé avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 0.1N) pour éliminer toutes les traces d'APTS en solution. Le produit est séché à l'étuve (à une température de 30 à 40°C).

Le monomère est soluble dans le DMSO, acétone et insoluble dans les solvants : Chloroforme, tétra chlorure de carbone, THF, DMF, éthanol, benzène et le toluène.

4.2.2. Le montage de Dean-Starck :

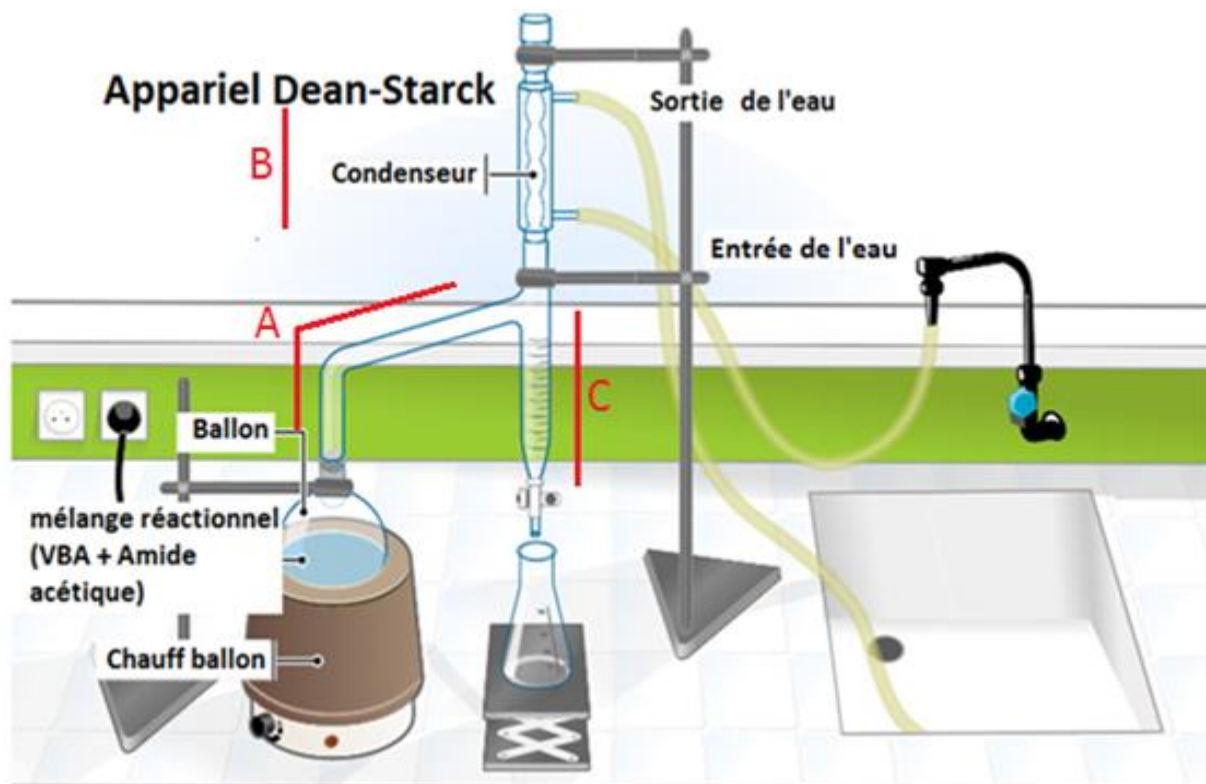


Figure II.13 : Montage Dean-Starck.

Compartment A : Les vapeurs de mélange azéotrope montent le long de colonnes vigreux jusqu'au réfrigérant.

Compartment B : Après distillation les deux liquides soient non miscibles et forment deux phases l'une est organique l'autre est aqueuse généralement.

Compartment C : Les deux liquides tombent séparément dans le tube séparateur.

4.2.3. Notion sur les mélanges azéotropes :

Un phénomène particulier qui intervient pour certains mélanges. L'azéotrope est un mélange présentant la propriété d'avoir une température d'ébullition unique et définie pour une composition déterminée ; un mélange azéotrope, ou un azéotrope, présente alors certaines propriétés physiques, qui sont celles des corps purs, et notamment la propriété d'avoir la même composition en phase gazeuse et en phase liquide.

La température d'ébullition d'un azéotrope est inférieure à la température d'ébullition du mélange des mêmes corps dans d'autres proportions. L'azéotrope est dit positif si sa température d'ébullition est inférieure à celle des constituants purs, négatif dans le cas contraire. Le mélange d'azéotrope est formé par exemple: Acide lactique et toluène, eau et cyclohexane eau et benzène [12].

4.3. La synthèse du vinylbenzylidène benzoylamine :

4.3.1. Mode opératoire :

On suit le même mode opératoire précédant avec le benzamide comme réactif de départ. Le benzamide est un amide aromatique, solide blanc cristallin, ayant pour formule chimique $C_6H_5CONH_2$. Ce composé est un dérivé de l'acide benzoïque. Il est légèrement soluble dans l'eau, il est très soluble dans la propanone ou l'éthanol.

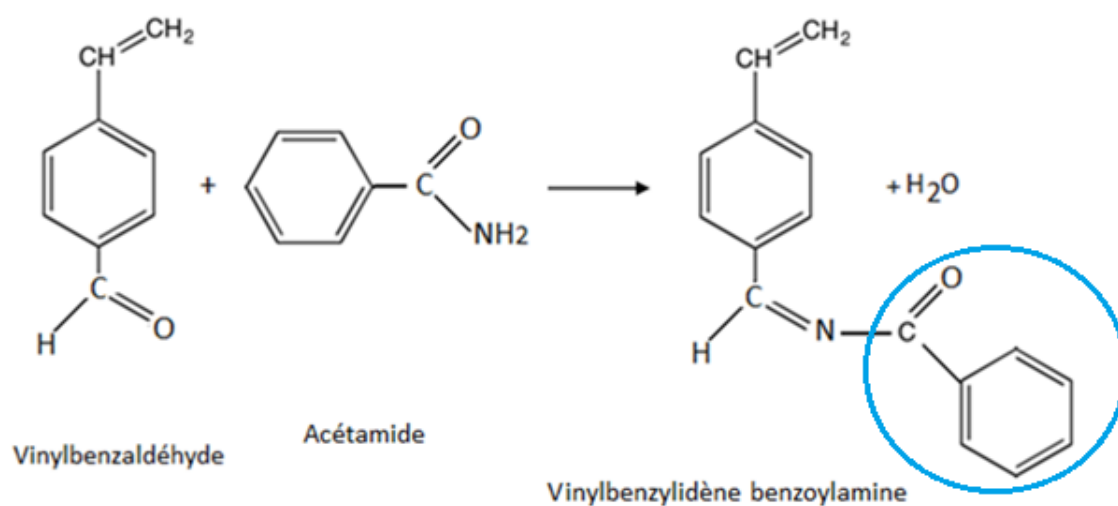


Figure II.14 : Schéma réactionnel de synthèse du vinylbenzylidène benzoylamine.

5. Références bibliographiques :

- [01]: M. M. Faul, K. A. Sullivan, L. L. Winneroski, *Synthesis*, 12 1511. **1991**.
- [02]: T. K. Kahara, T. K. Ozaki, K. Sato, B. Gold, *Synthesis*, 1 103. **1990**.
- [03]: N. Agnilar, A. Moyano, M. A. Pericas, A. Riera, *Synthesis*, 3313. **1998**.
- [04]: A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford. **1997**.
- [05]: Monthéard, Jean Pierre, Jegat, Corinne, Camps, Marcel "Vinylbenzylchloride (chloromethylstyrene), polymers, and copolymers. Recent reactions and applications" *Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, volume C39, pp. 135-174. **1999**.
- [06]: H. Denis James, M. William Castor, "Styrene", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (7th ed.), Wiley, p. 1. **2007**.
- [07]: C. L. Arcus et N. S. Salomons, *J. Chem. Soc.* p.1515. **1962**.
- [08]: R. Arshady, G. W. Kenner, et A. Ledwith, *Makromol. Chem.*, 177(10), 2911. **1976**.
- [09]: R. Arshady et A. Ledwith, *Ibid.*, 179(3), 819. **1978**.
- [10]: R. Oda, *Kagaku Kogyo*, 30(12), 1289. **1979**. *Chem. Abstr.*, 92, 163546. **1980**.
- [11]: J. P. Monthgard and M. Camps, *C. Acad. R. Sci. C. Ser.* 291, 117. **1980**.
- [12]: K. Ulrich, T. Kraska, *High-Pressure Fluid Phase Equilibria : Phenomenology and Computation*, Elsevier, coll. « Supercritical Fluid Science and Technology », p342. **2012**.

CHAPITRE III
CARACTÉRISATION
DES PRODUITS DE
SYNTHÈSE

1. Introduction :

Au XIXe et au début du XXe siècle, la détermination de la structure d'une molécule organique exigeait de la patience et de l'habileté car c'était une procédure longue et complexe. Au cours des dernières décennies, des avancées remarquables ont été faites en instrumentation chimique. Des techniques de spectroscopie très sophistiquées sont actuellement disponibles, ce qui facilite grandement l'identification des structures.

Il existe beaucoup de techniques spectroscopiques à mentionner : Infra rouge (IR), Ultra-violet (UV) et Rayonnement magnétique nucléaire (RMN),...etc. Ces derniers permettent de déterminer plus facilement la structure de la molécule.

2. les différentes méthodes physico-chimiques d'analyse :

L'utilisation des méthodes physico-chimiques d'analyse est une étape incontournable après la synthèse d'un composé. Les composés obtenus dans cette étude sont analysés par la spectroscopie IR, la spectrophotométrie UV-visible et la spectrométrie RMN du C^{13} et H^1 . L'ensemble des informations recueillies par chaque méthode permet de caractériser les composés synthétisés.

2.1. Spectroscopie Infra Rouge IR :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse des produits chimiques. L'utilité de la spectroscopie infrarouge est démontrée par le grand développement de cette méthode dans plusieurs domaines des sciences appliquées [01]. Cette méthode permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels et la structure de certaines molécules.

La spectroscopie IR est une méthode d'emploi courant, laissée un peu de côté ces dernières années au profit de la RMN, qui permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires.

2.1.1. Principe de la spectroscopie Infra rouge :

Dans le domaine de la chimie, la spectroscopie IR permet de déceler la présence ou l'absence des groupements chimiques fonctionnels (in-saturations, fonctions organiques, liaisons...).

La spectroscopie IR utilise les radiations du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celle du visible et inférieures à celle des ondes radio ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} [02].

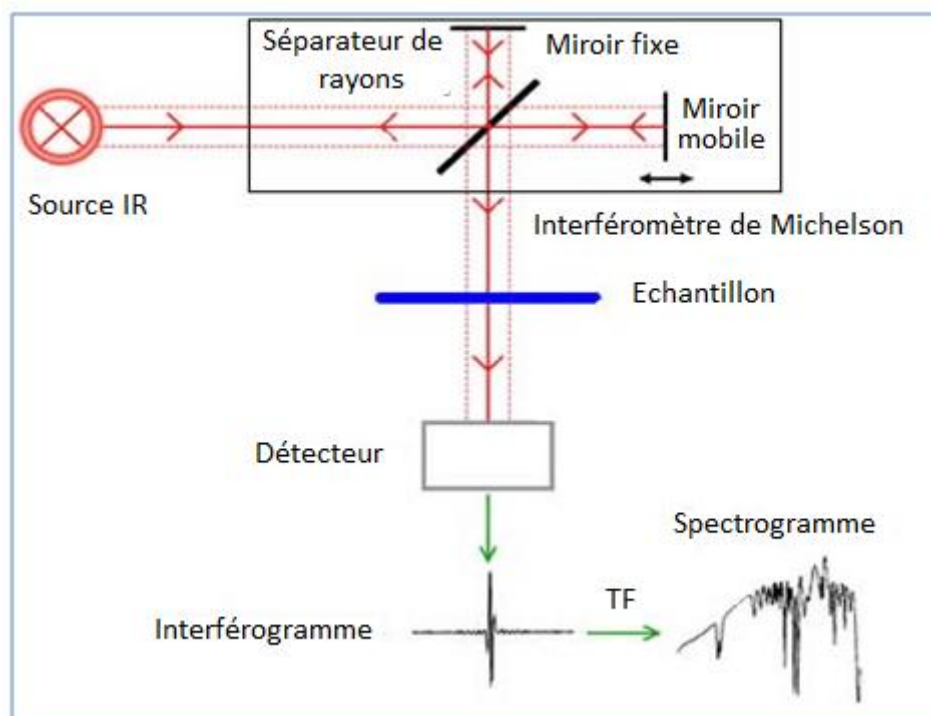


Figure III.01. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

2.2. Résonance magnétique nucléaire RMN :

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. L'absorption de la radiation pousse le spin nucléaire à se réaligner ou à retourner dans la direction de la plus haute énergie. Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques réémettront une radiation RF et retourneront à leur état initial de moindre niveau d'énergie.

2.2.1. Principe de la RMN :

Les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, auront un spin nucléaire intrinsèque. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, et l'application d'un champ magnétique facilite la levée de dégénérescence des spins nucléaires. Un noyau atomique dont le spin est aligné avec le champ aura une moindre énergie que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée du champ.

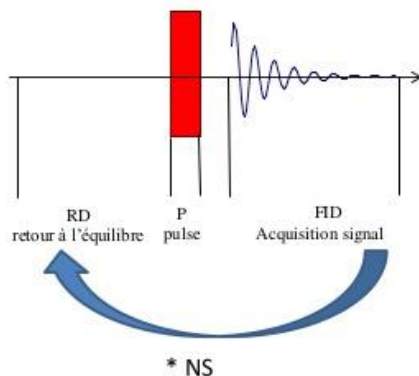
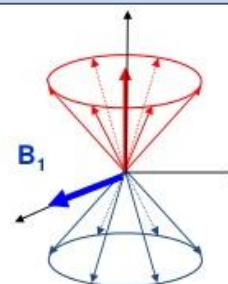
L'énergie d'une transition de RMN dépend de la force de champ magnétique ainsi que d'un facteur de proportionnalité s'appliquant à chaque noyau appelé rapport gyromagnétique. L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance à légèrement perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et à affecter son énergie de transition exacte. Cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la position d'un atome particulier dans une molécule rend la RMN extrêmement utile pour la détermination de la structure des molécules.

La spectroscopie par RMN constitue l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques. Cette technique s'est également montrée utile dans la détermination quantitative des espèces absorbantes.

RMN: principes généraux

RMN impulsionnelle

- L'état de spin est généralement représenté par la somme des vecteurs (**modèle vectoriel**)
- A l'état stationnaire, il existe une aimantation sur l'axe z



- On envoie une impulsion RF (**pulse B1**) correspondant à la fréquence de Larmor qui permet de faire basculer l'aimantation en dehors de l'axe z par rotation autour de B1. (excitation de tous les noyaux dans une gamme de fréquence donnée)

Figure III.02. Schéma de principe de la RMN.

2.3. Spectroscopie Ultraviolet UV-Visible :

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiomètre est basée sur la propriété de la matière et plus particulièrement de certaines molécules d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages graves à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie [03].

Un spectre ultraviolet est une courbe, précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise au rayonnement ultraviolet :

Le tracé de cette courbe représente, en effet l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence.

La région UV du spectre s'étend de 10 à 400 nm, mais l'appareil usuel ne permet le tracé des spectres que pour des longueurs d'ondes supérieures à 190 nm [04].

2.3.1. Types des rayons Ultraviolets :

Le rayonnement ultraviolet est un rayonnement invisible qui émet dans la gamme de longueur d'onde de 100 à 400 nanomètres (nm). Un nanomètre représente un milliardième de mètre. Il a une longueur d'onde plus courte que la lumière visible et contient plus d'énergie. Selon sa longueur d'onde, il peut traverser la couche d'ozone et avoir différents effets sur la santé. Plus sa longueur d'onde est courte, plus il est nocif; cependant, il pénètre alors moins facilement la peau.

Le rayonnement ultraviolet se divise en trois bandes :

- 1. Les ultraviolets type A (UVA) :** ont une longueur d'onde de 320 à 400 nm. Bien que leur énergie soit inférieure à celle des UVB, ils pénètrent dans le derme et sont responsables du bronzage immédiat, du vieillissement prématuré de la peau et peuvent jouer un rôle dans l'apparition de certains cancers de la peau. Les UVA ne sont pas facilement absorbés par la couche d'ozone; à peu près 95 % réussissent à la franchir.

2. **Les ultraviolets type B (UVB) :** ont une longueur d'onde de 280 à 320 nm. Ils ne pénètrent que la couche protectrice de l'épiderme. Ils sont responsables du bronzage à long terme et des coups de soleil, ainsi que de la plupart des cancers de la peau. Une grande part des UVB est absorbée par la couche d'ozone; seulement 5 % se rendent à la surface de la terre.

3. **Les ultraviolets type C (UVC) :** ont une longueur d'onde de 100 à 280 nm et sont les rayons UV qui ont le plus d'énergie. Ils sont très dangereux pour toutes les formes de vie (même à très faible dose). Par contre, ils ne traversent pas la couche d'ozone et n'atteignent jamais la terre. Ils sont créés de façon artificielle pour tuer des bactéries.

3. Caractérisation spectroscopique des réactifs :

Nous avons utilisé comme réactifs principaux les composés suivant : chlorométhylstyrène (CMS), vinylbenzaldehyde (VBA), benzamide et l'acétamide.

3.1. Le Chlorométhylstyrène (CMS) monomère :

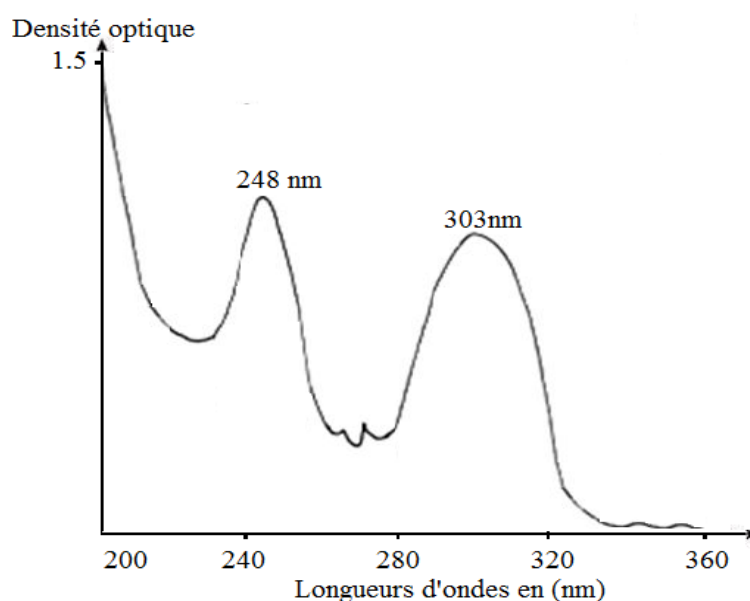


Figure III.03. Spectre Ultra-Violet de la molécule de Chlorométhylstyrène (CMS) dans l'éthanol.

Le spectre Ultra-violet de la molécule de chlorométhylstyrène dans l'éthanol à la concentration de $0.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l correspondant du domaine UV-Visible présente deux bandes d'absorption dans la région 200-400 nm avec les longueurs d'onde maximale près de 248 nm et 303 nm respectivement.

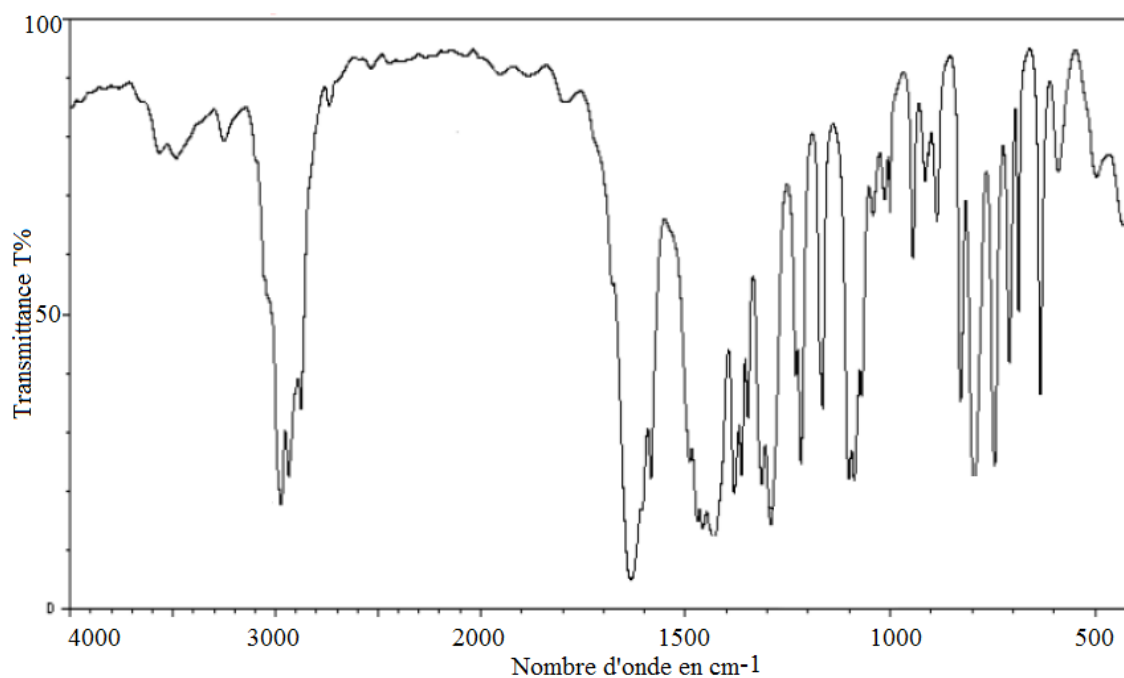


Figure III.04. Spectre IR du monomère chlorométhylstyrène CMS dans le chloroforme.

Le spectre IR de la molécule de chlorométhylstyrène présente une bande d'absorption intense et caractéristique de la fréquence de vibration du carbonyle vers 1670 cm^{-1} . Le groupement vinyle est situé sur une bande intense observée à 1605 cm^{-1} , et deux bandes moyennes représentant la fonction de déformation de groupement vinyle $\nu\text{ CH=CH}_2$ vers 980 cm^{-1} et 890 cm^{-1} . Deux bandes intenses situées à 870 cm^{-1} et 845 cm^{-1} due à la vibration de déformation de la liaison C-H phényle. Autrement la bande correspondant à la vibration des doubles liaisons C=C situé à 1410 cm^{-1} . Une bande d'élongation de la fonction chlorure C-Cl situé vers 755 cm^{-1} .

3.2. Le Vinylbenzaldéhyde (VBA) monomère:

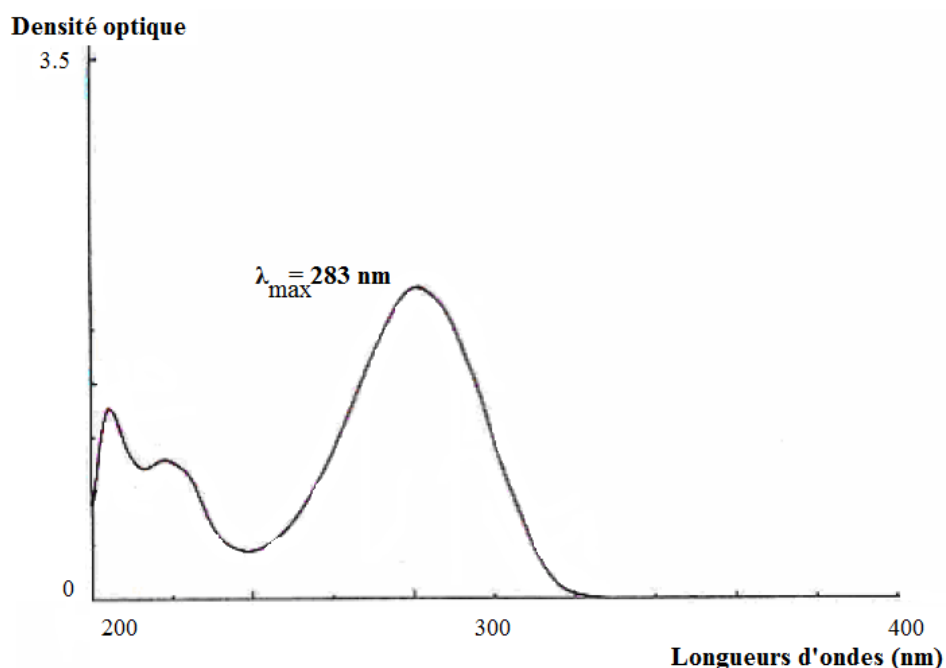


Figure III.05. Spectre Ultra-Violet de la molécule de vinylbenzaldehyde dans l'éthanol.

Le spectre Ultra-Violet de la molécule de vinylbenzaldehyde dans l'éthanol à la concentration de $8.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ correspondant du domaine UV-Visible présente trois bandes d'absorption dans la région 200-300 nm avec une longueur d'onde maximale près de 283 nm. L'application de la loi de Beer-Lambert à plusieurs concentrations de domaine de l'UV-Visible a montré un coefficient d'absorption moléculaire de $1.58 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

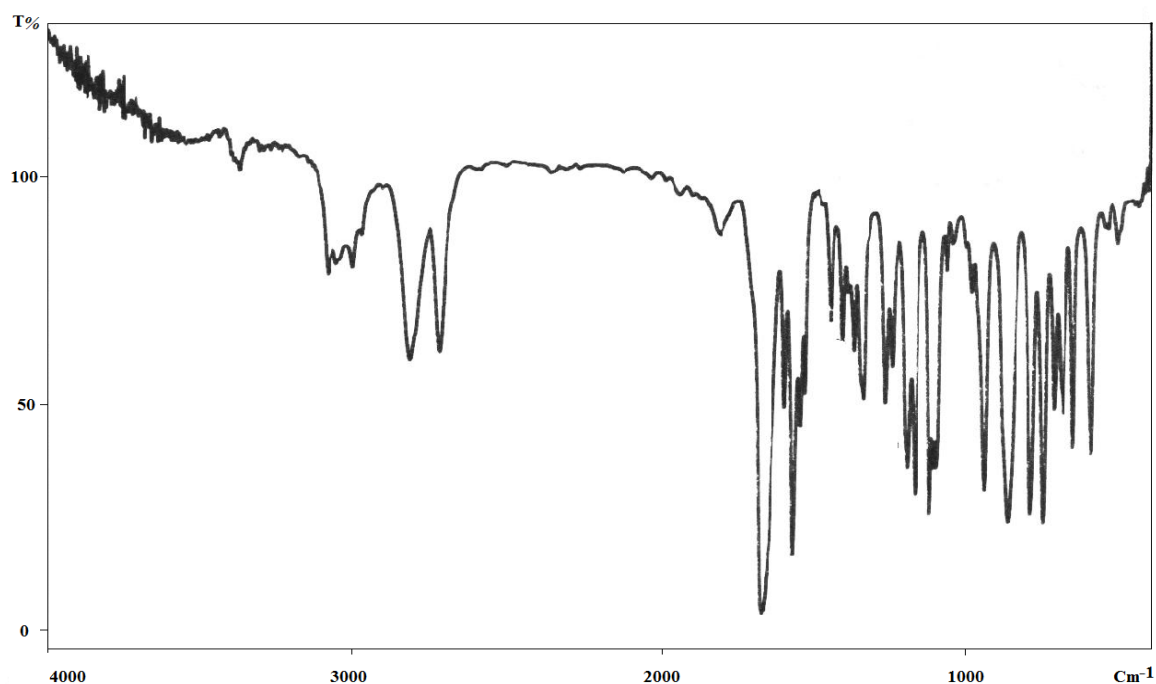


Figure III.06. Spectre IR du para-vinylbenzaldéhyde.

Nous avons réalisé un spectre infrarouge d'huile obtenue, le spectre est enregistré sur un appareil Spectrophotomètre Infrarouge- PERKINELMER INSTRUMENTS Analyst400/Flamme. Il présente une bande d'absorption intense et caractéristique de la fréquence de vibration du carbonyle vers 1701cm^{-1} et deux bandes moyennes à 2830cm^{-1} et 2735cm^{-1} , sous forme de doublets correspondants à la vibration de valence de la liaison C-H du groupe aldéhyde. Le groupe vinyle est aisément décelé grâce aux bandes intenses observées à 1610cm^{-1} , 986cm^{-1} et 918cm^{-1} , attribuables respectivement à la vibration de valence de la double liaison C=C et aux vibrations de déformation hors du plan des liaisons =C-H et =CH₂. L'absorption intense située à 840cm^{-1} due à la vibration de déformation de la liaison C-H, les trois bandes à 1505cm^{-1} , 1408cm^{-1} et 1390cm^{-1} caractéristiques des vibrations des doubles liaisons C=C, ainsi qu'une faible bande à 3018cm^{-1} (ν C-H) nous confirment, un cycle benzénique para di-substitué.

3.3. Caractérisation par spectroscopie Raman (RMN¹H) :

L'étude spectroscopique par résonance magnétique nucléaire RMN de notre produit confirme la structure présentée. Le spectre RMN ¹H est enregistré sur un appareil Spectromètre RMN 300 Mhz Bruker (RMN ¹H) traité dans le CDCl₃/TMS. On observe sur le spectre RMN ¹H, un singulier est situé à $\delta = 10$ ppm dû au proton aldéhyde. On note également deux doublet vers $\delta = 5,48$ ppm et $\delta = 6,06$ ppm attribuables aux protons vinyliques H5, H6. Le proton vinylique H4, couplé avec les protons H5 et H6 apparaît sous forme de doublet dédoublé vers $\delta = 6,85$ ppm. On note aussi la non-équivalence magnétique des protons H5 et H6. Le proton aromatique du cycle benzénique H-(arom) est apparu vers 7 ppm et 8.5 ppm.

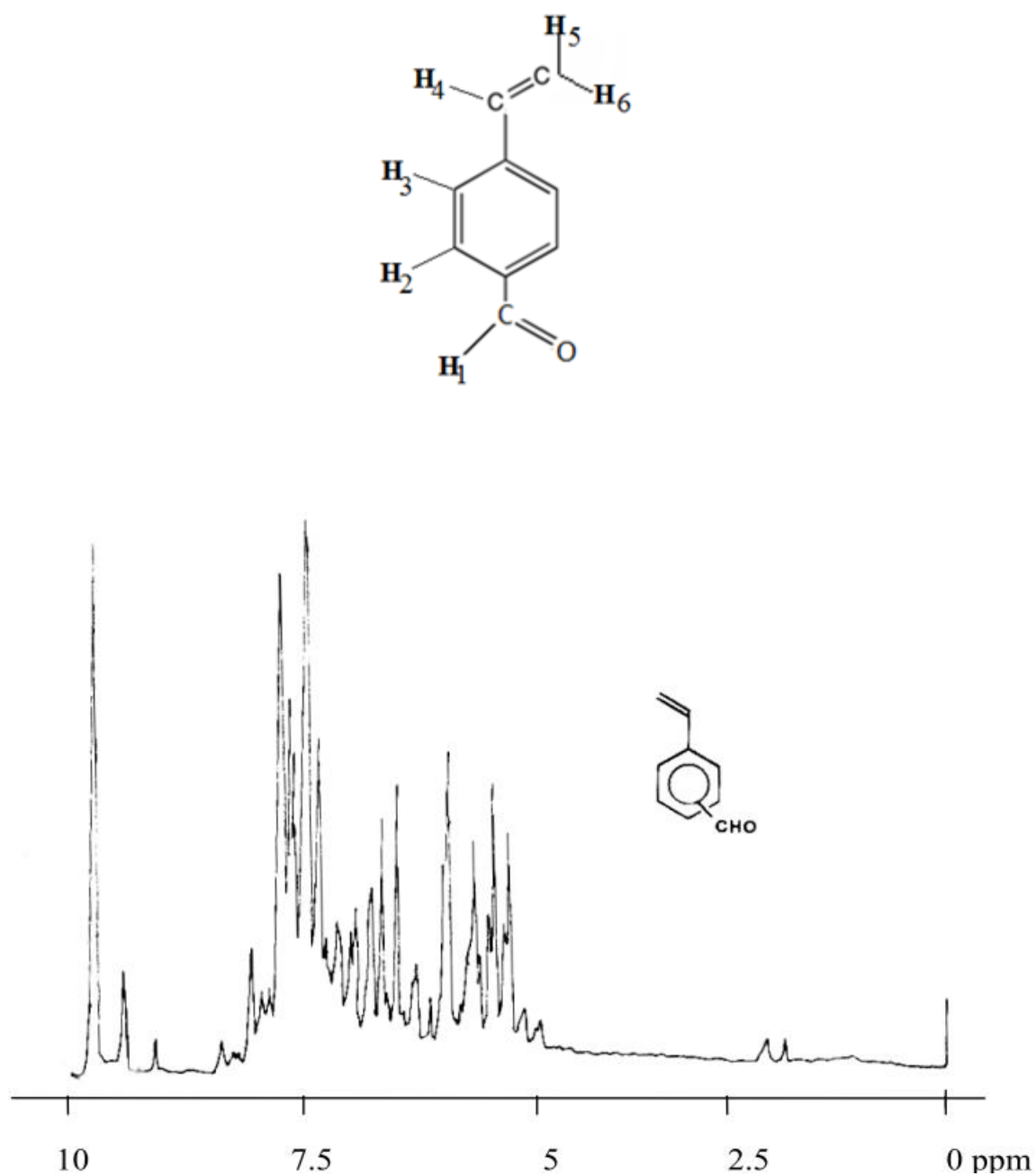
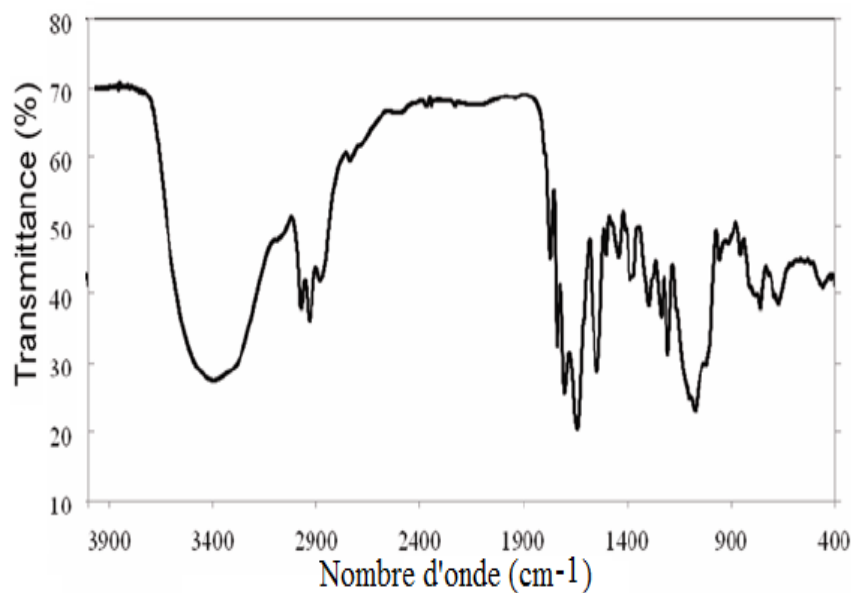
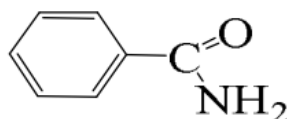


Figure III.07. Spectre RMN ¹H du VBA monomère dans le CDCl₃/TMS.

L'identification des principaux déplacements spectroscopiques des protons permet d'enregistrer les signaux observés qui correspondent parfaitement à la structure proposée, on note les déplacements chimiques caractéristiques suivants :

Tableau III.01.Interprétation des principaux déplacements chimique pour le VBA.

Attribution	Déplacement chimique (δ en ppm)	Nombre de H	Nature
δ CH ₂ -	5.0 – 5.9 ppm	2H	Doublet
δ CH-	6.9 – 7.5 ppm	1H	Doublet de doublet
δ H-(arom)	7 - 8.5 ppm	4H	Doublet
δ CHO-	10.0 – 10.5 ppm	1H	Singulier

3.4. L'amide Benzoïque (Benzamide) :**Figure III.08.**Spectre IR du Benzamide (en dispersion dans le KBr).

Le spectre Infrarouge de la molécule de benzamide après analyse, et pour confirmer leur purification donne une apparition d'une bande large de la fonction azote vers $3380\text{cm}^{-1}\nu$ (NH), une bande faible autours de $3180\text{cm}^{-1}\nu$ (NH). La fonction carbonyle (C=O) de la fonction amide est apparue vers 1660cm^{-1} . Le proton de l'amide (NH) marque une bande de 1620cm^{-1} . Et la liaison ν (C-N) attribue la bande de 1420cm^{-1} .

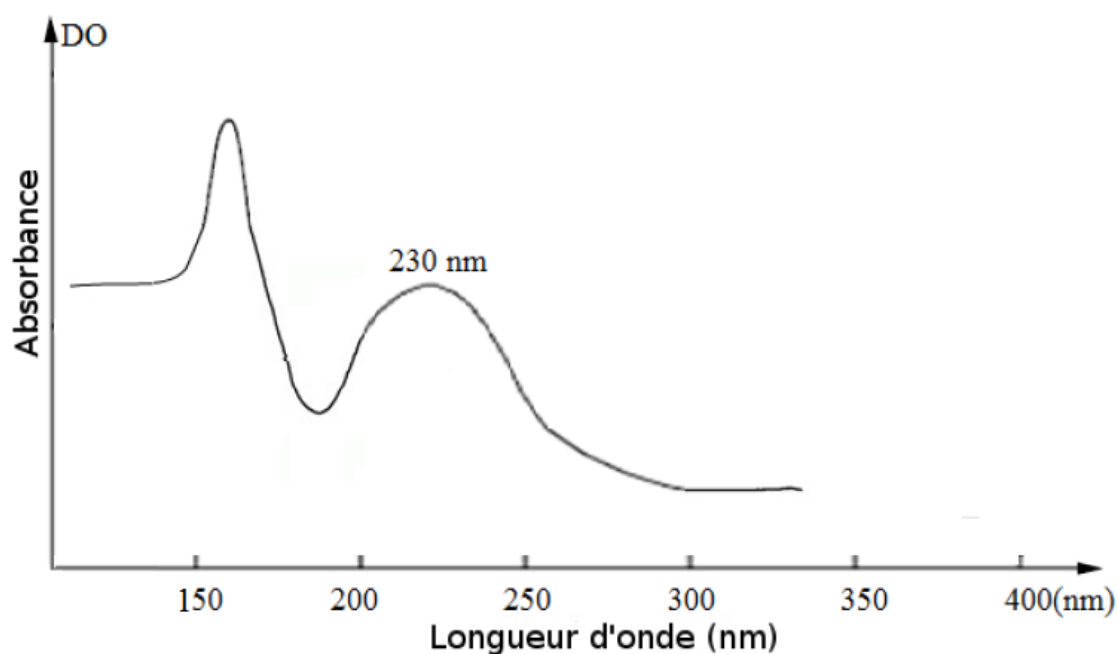


Figure III.09. Spectre UV-Visible du benzamide.

L'analyse par spectroscopie UV-Visible a permis d'enregistrer le spectre qui suit qui est caractérisé par deux longueurs d'onde l'une vers 163 nm et l'autre plus intense vers 230 nm. L'application de la loi de Beer-Lambert a permis de calculer un coefficient d'absorption moléculaire pour la molécule de benzamide de 8646.5 L/mol/cm .

3.5. L'éthane amide(acétamide) :

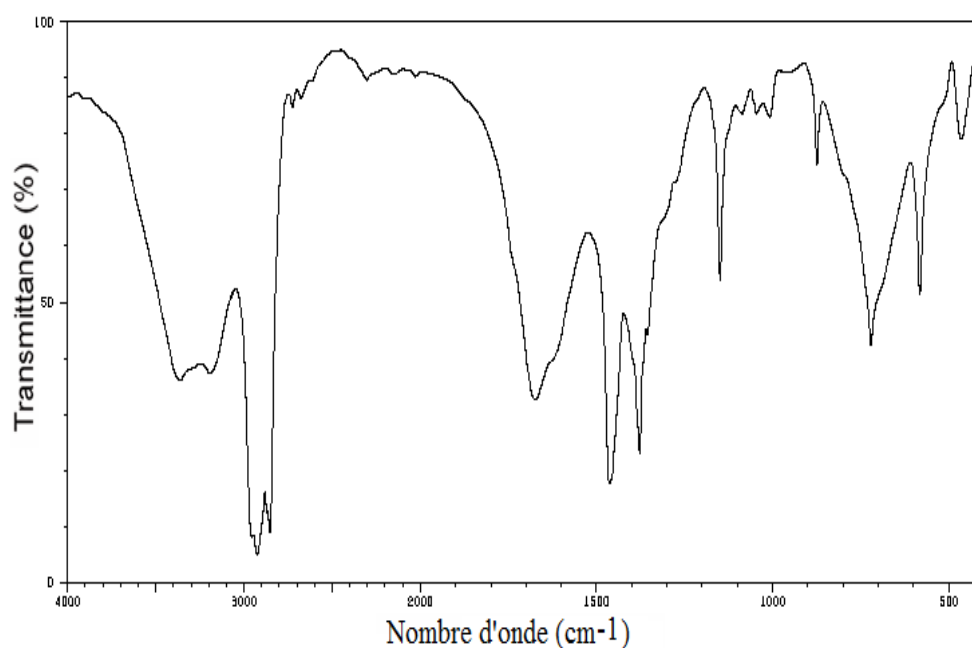
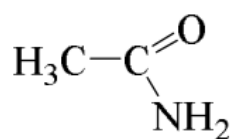


Figure III.10. Spectre IR de l'acétamide (en dispersion dans le KBr).

L'analyse par la spectroscopie Infrarouge a permis d'enregistrer le spectre qui est caractérisé par une déformation forte de la liaison amide N-H apparue vers 1624 cm^{-1} et la fonction amide qui s'étend au delà de 3260 cm^{-1} ; une élancement moyenne de la liaison C-N vers 1464 cm^{-1} et la fonction carbonyle d'amide apparue vers 1674 cm^{-1} que le proton d'amide NH à une élancement de la liaison N-H vers 1607 cm^{-1} .

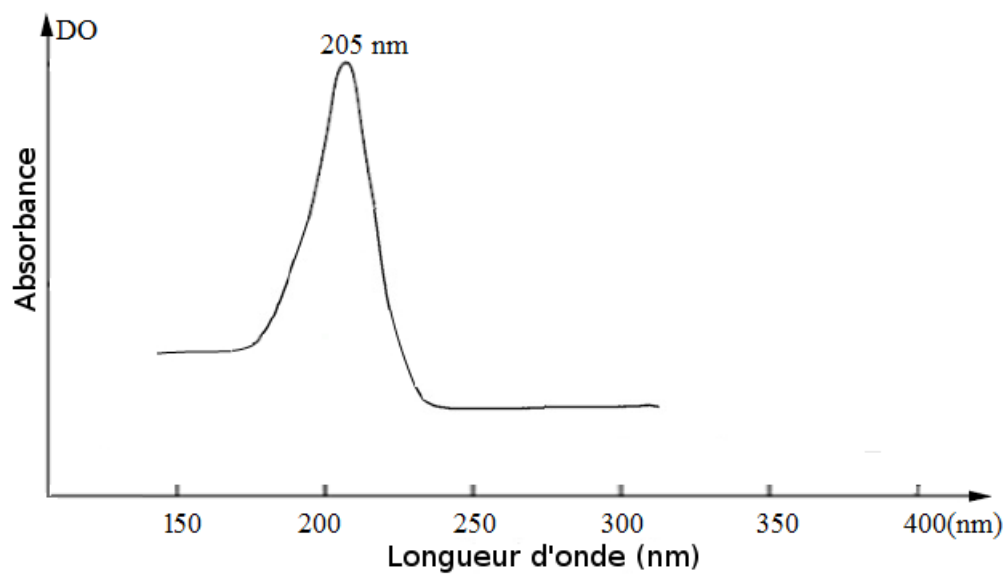


Figure III.11. Spectre UV-Visible de l'acétamide.

L'analyse par spectroscopie UV-Visible sur le méthanol comme solvant a donné le spectre UV-Visible ci-joint. Ce spectre a montré une longueur d'onde maximale vers 205 nm. L'application de la loi de Beer-Lambert a permis de calculer un coefficient d'absorption moléculaire de 5486.7 L/mol/cm.

4. Caractérisation des bases de schiff synthétisées :

4.1. Le Vinylbenzylidène benzoylamine :

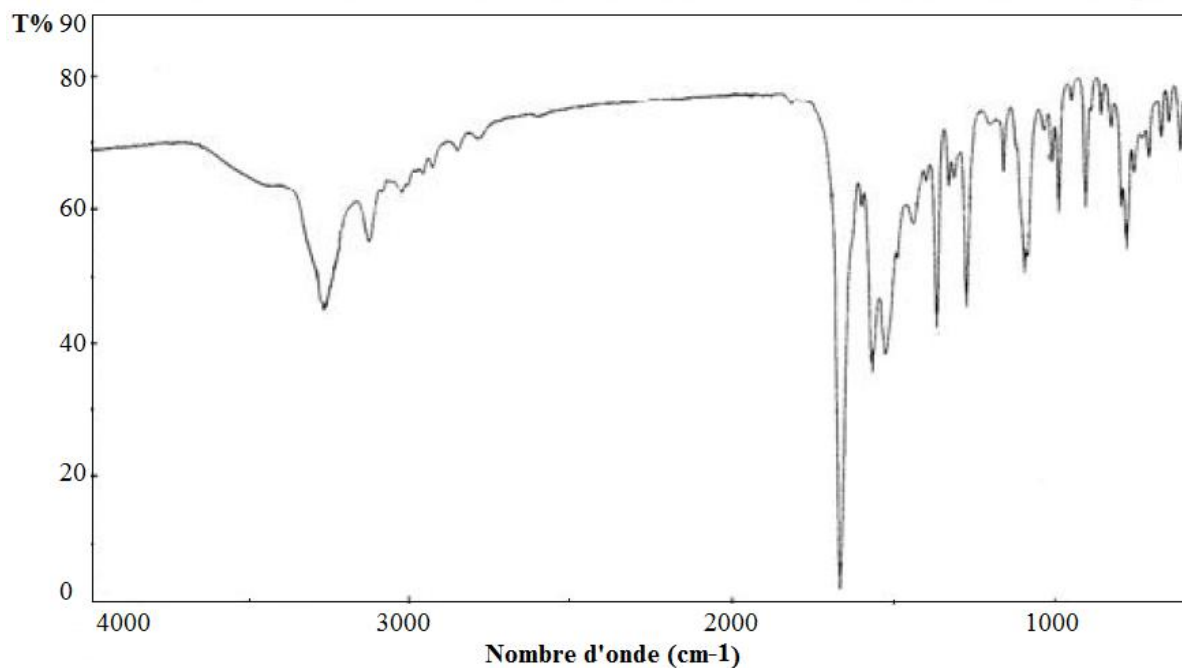
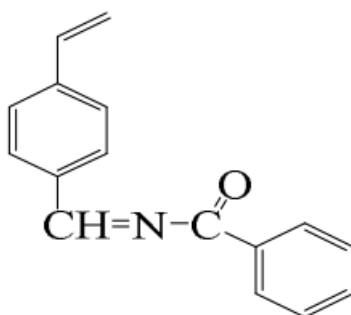
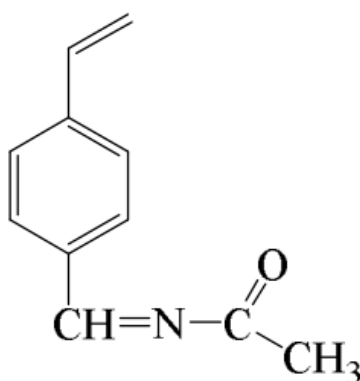


Figure III.12. Spectre IR de Vinylbenzylidène benzoylamine (en dispersion dans le KBr).

La molécule de Vinylbenzylidène benzoylamine est considérée comme imide conjuguée est une molécule actifs dans la famille des bases de schiff. La caractérisation de cette molécule par la spectroscopie infra-rouge a permet d'enregistré le spectre IR suivant après une dispersion dans le KBr. La pastille préparée est porté à l'appareil pour fais passer la lumière IR. La molécule de Vinylbenzylidène benzoylamine absorbe les fréquences lumineuses IR pour marquer les différentes transitions suivantes :

Une élongation forte de la liaison imide C=N vers 1646 cm^{-1} , la fonction carbonyle attribue une bonde moyenne vers 1368 cm^{-1} . Le cycle aromatique présent dans la structure marque deux intensités, une élongation de la liaison C-H aromatique vers 3074 cm^{-1} et la liaison C=C aromatique vers 1568 cm^{-1} . Une déformation de la liaison vinyle CH=CH est remarqué vers les fréquences 992 cm^{-1} et 909 cm^{-1} .

4.2. Le Vinylbènzylidène acétylamine:



La molécule base de shiffet Vinylbènzylidène acétylamine est une poudre jaunâtre, une faible quantité est dispersé dans une masse de KBr ; puis mélangé bien pour atteindre l'homogénéité total de la poudre mélange. Une quantité de ce mélange est pressée dans un compresseur IR pour préparer la pastille de cette molécule à une épaisseur très fine. L'analyse par spectroscopie IR a permet d'enregistrer le spectre suivant :

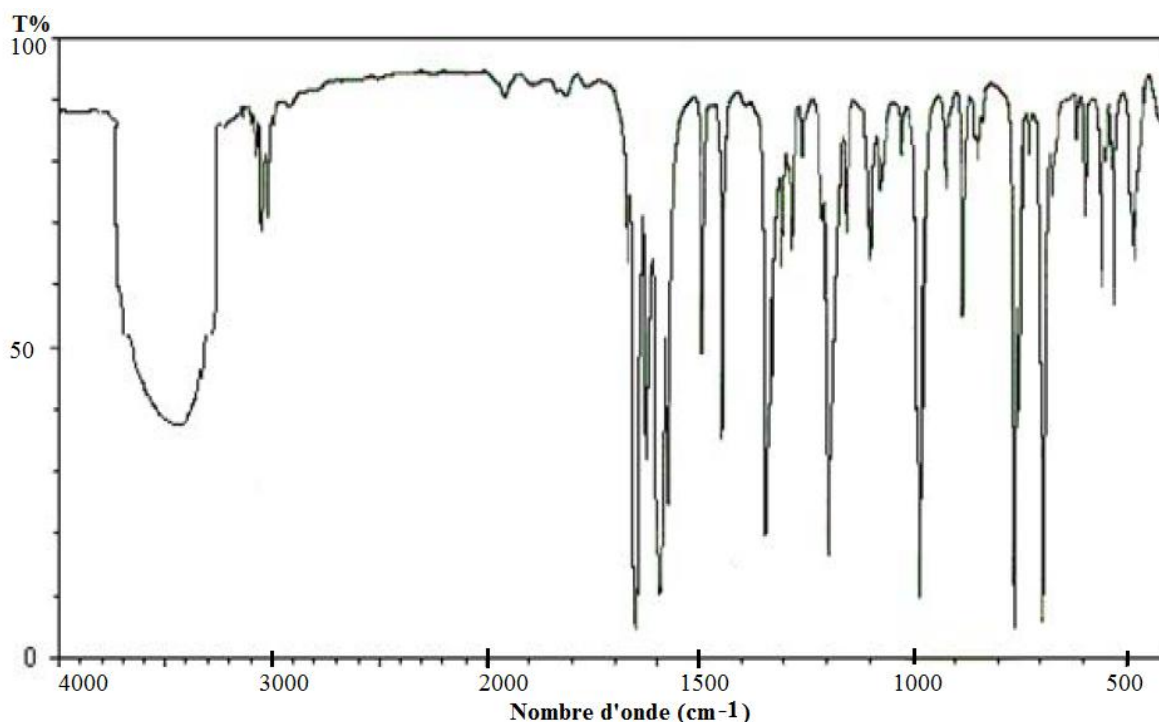


Figure III.13. Spectre IR de Vinylbénylidène acétylamine (en dispersion dans le KBr).

Les intensités notées pour la molécule du para-Vinylbénylidène acétylamine sont basées sur apparition de groupement méthyl de l'acétamide liée VC-H (tétra) par une bande faible vers 3064 cm^{-1} . La fonction carbonyle de l'imide formé présente une deux bandes fortes de VC=O (imide), la première vers 1660 cm^{-1} et la deuxième vers 1343 cm^{-1} . La liaison O-H de l'humidité est apparue loin du 3000 cm^{-1} . La fonction imide C=N présente une élongation forte et caractéristique vers 1625 cm^{-1} . Une autre élongation de la fonction aromatique du cycle de benzène CH=CH est remarquée vers 1600 et 1500 cm^{-1} . La déformation de la liaison CH=CH de la fonction vinyle présenté à deux reprises par les intensités δ (vinyl) : 907 et 990 cm^{-1} .

6. Références bibliographiques :

[01] : Allinger, Cava, Johnson, De John, Lebel, chimie organique T3 ; édition. Mac .Graw. Hil.

[02] : T. C. ZERARKA, méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques, codification: 1.03.3982.**1994**.

[03] : Meyer R.et Denier spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet –Bull. Un. Phys, 784, p.895-908.**1996**.

[04] :M.Chavanne, A.Jullien et G.J.Odermato; Chimie organique expérimentale.**1991**.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale :

La réalisation du présent travail nous a permis de maîtriser les techniques de synthèse, l'exploitation et l'analyse des spectres des différentes techniques d'analyse spectrale à savoir l'infrarouge, UV-visible, la RMN du C^{13} et 1H .

Il est important de souligner l'apport original de ce travail par la synthèse et la caractérisation des bases de Schiff dérivée de vinylbenzylidène, nous avons synthétisé des nouveaux dérivés base de Schiff tel que le vinylbenzylidène acétylamine et le vinylbenzylidène benzoylamine. Les produits synthétisés ont été caractérisés par la détermination de leurs propriétés physico-chimiques. Dans ce point, on a aussi essayée de voir la solubilité des produits obtenus dans des solvants couramment utilisés.

La spectrophotométrie infra rouge a été utilisée pour voir s'il y a la disparition des bandes caractérisant les amides et l'apparition de nouvelles fonctions dans les molécules synthétisées spécialement la fonction imide. Nous avons basés sur l'identification des principaux nouveaux groupements fonctionnels ($C=C$, $C=N$, $C=O$, ...etc). L'examen des spectres permet de faire une première prédiction sur l'obtention de la fonction imide $C=N$ attachée au groupement carbonyle.

L'UV-visible a été exploité dans l'analyse qualitative, par comparaison de spectre de produit de départ avec les spectres des produits synthétisés, et dans l'analyse quantitative par l'exploitation de la loi de Beer-Lambert. Les résultats trouvés indiquent l'obtention des spectres différents que celles des produits de départ (apparition de nouvelles bandes dans les spectres des produits synthétisés) dont chaque produit est caractérisé par son propre coefficient d'extinction molaire (ϵ).

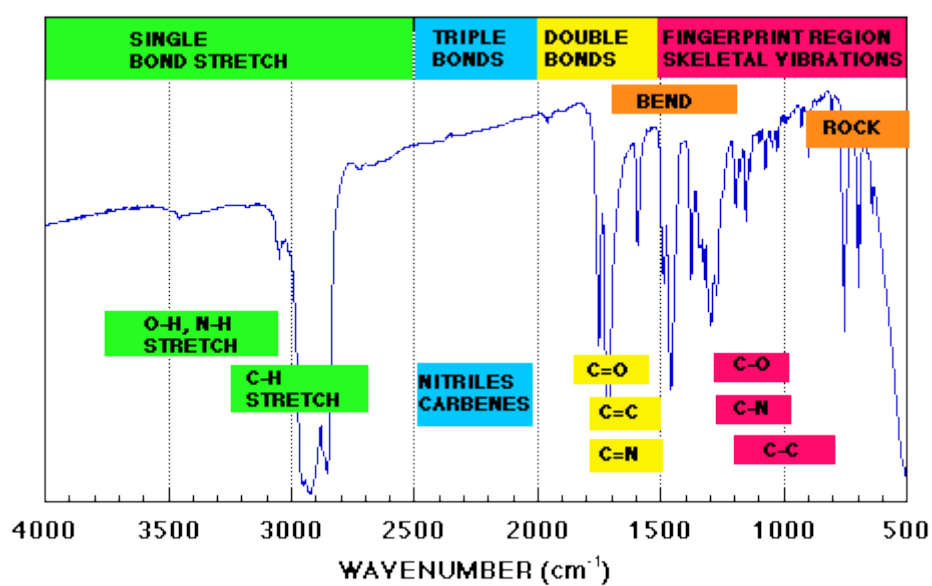
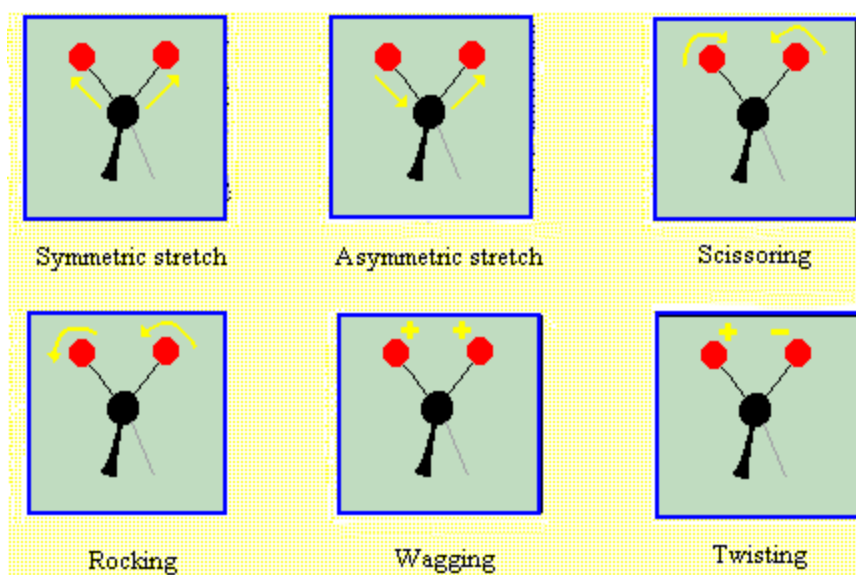
Ce travail nous a permis de mettre en évidence de nouvelles propriétés originales prometteuses propres des bases de Schiff dérivée du vinylbenzylidène. Il apparaît que de nombreux paramètres sont à notre disposition pour la caractérisation de ces bases. Ce travail fait l'objet d'études pour les biologistes et les thérapeutes pour découvrir les activités analgésiques et anti-inflammatoires dépendrait à ces composés chimiques.

ANNEXES

Annexes :

Liaison	Nature	Nombre d'onde(cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3580-3670	F; large
C _{sp} -H	Valence	3300-3310	M
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F
N-H (amines+imines)	Valence	3100-3500	M
N-H (amides)	Valence	3100-3500	F
C _{sp2} -H	Valence	3000-3100	M
C _{sp2} -H aromatique	Valence	3030-3080	M
C _{sp3} -H	Valence	2800-3000	F
C _{sp2} -H aldéhyde	Valence	2750-2900	M
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m; large
C≡C	Valence	2100-2250	F
C≡N	Valence	2120-2160	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700-1840	F; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	Valence	1770-1820	F
C=O ester	Valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730 abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C=O acide	Valence	1680-1710	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1625-1685	M
C=C aromatique	Valence	1450-1600	variable;3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510-1580 1325-1365	F; 2 bandes
C=N	Valence	1600-1680	F
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{sp3} -H	Déformation	1415-1470	F
C _{sp3} -H(CH ₃)	Déformation	1365-1385	F;2 bandes
P=O	Valence	1250_ 1310	F
C-O	Valence	1050-1450	F
C-N	Valence	1020-1220	M
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C _{sp2} -H de-CH=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	950-1000 650-770	F m
C _{sp2} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 690-770	F ;2 bandes
C _{sp2} -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-810 et 680-725 800-860	F F et m; 2 bandes F

C _{sp2} -H aromatique trisubstitué 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m; 2 bandes F et m; 2 bandes F ; 2 bandes
C-Cl	Valence	700-800	F
C-Br	Valence	600-750	F
C-I	Valence	500-600	F



Résumé :

Le présent travail porte sur la synthèse et la caractérisation des composés chimiques à propriétés anti-inflammatoires, analgésiques et leurs activités autant que ligands dans la chimie des complexes. Ces composés sont connus sous le nombrasses de Schiff dérivée de vinylbenzylidène . Ils sont préparés à partir d'une réaction de condensation d'un amide primaire sur un aldéhyde. Nous avons utilisé les méthodes de caractérisation usuelles telles que l'IR, l'UV-Visible, la RMN du C^{13} et H^1 pour confirmer la formations de ces produits. Les résultats obtenus nous a permis de suggérer des structures chimiques pour les composés à avoir.

Mots clés : Base de Schiff , IR, UV-Visible, RMN.

Summary:

The present work concerns the synthesis and characterization of chemical compounds with anti-inflammatory and analgesic properties and their activities as much as ligands in complex chemistry. These compounds are known as the Schiff's basics derived from vinylbenzylidène. They are prepared from a condensation reaction of a primary amide on an aldehyde. We used the usual characterization methods such as IR, UV-Visible, C^{13} and H^1 NMR to confirm the formation of these products. The results obtained allowed us to suggest chemical structures for the compounds to have.

Keywords : Schiff basics, IR, UV-Visible, NMR.

المخلص:

يتعلق العمل الحالي بتوليف و توصيف المركبات الكيميائية ذات الخصائص المضادة للإلتهابات بقدر ارتباطها في الكيمياء المعقدة. تعرف هذه المركبات باسم قواعد شيف المشتقة من الفينيل بنزليدين . يتم تحضيرها من تفاعل التكتيف للأמיד الأولي على الألدheid. استخدمنا طرق التوصيف المعتادة مثل الأشعة تحت الحمراء فوق البنفسجية و الرنين المغناطيسي النووي للكربون 13 و الهيدروجين 1 . لتأكيد تشكيل هذه المنتجات سمحت لنا النتائج التي تم الحصول عليها باقتراح تركيبات كيميائية للمركبات.

الكلمات الدالة: قواعد شيف الاشعة تحت الحمراء و فوق البنفسجية و الرنين المغناطيسي النووي