

Université Assane SECK de Ziguinchor



UFR Sciences et Technologies

Département de Chimie



MEMOIRE DE MASTER 2

Spécialité : Synthèse Organique et Produits Naturels

SYNTHESE DE NOUVEAUX LIGANDS DE TYPES
BASE DE SCHIFF, DERIVES PYRAZOLE ET LEURS
COMPLEXES DE FER POUR LA CATALYSE

Cheikh NGOM

Soutenu publiquement le 28 Avril 2023

Devant le jury composé de :

Président:	Abdoulaye	GASSAMA	Professeur Titulaire	(UASZ)
Rapporteur:	Oumar	SAMBOU	Assistant	(UASZ)
Examineur:	Mamadou	LO	Maître Assistant	CAMES (UASZ)
Examineur:	Daouda	NDIAYE	Docteur	(UASZ)
Directeur:	Mbaye Diagne	MBAYE	Maitre Conférences	(UASZ)

DEDICACES

Je dédie ce travail,

*A la mémoire de mon père **Mor NGOM** et ma grande sœur **Fatou SY NGOM**, que la terre leur soit légère et que le paradis soit leur éternelle demeure.*

*A ma mère **Amy MBENGUE**, qui a su assurer notre survie, notre protection et notre éducation, qui a fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Merci maman pour ton amour, ton soutien, ta tendresse, tes sacrifices et tes prières. Aucun mot ne peut exprimer l'amour et l'estime que j'ai envers toi.*

Puisse Allah te donner une longue vie.

*A mes chères sœurs, **Nogaye NGOM** et **Sophiétou NGOM** pour leurs encouragements permanents, et leurs soutiens moral et financier.*

*A mes frères **Mame Ousmane NGOM** et **Alioune Badara NGOM** qui m'ont toujours soutenu et encouragé.*

A tous mes neveux et nièces,

*A toute la famille SY, exceptionnellement à **Abdou Karim SY** et à **Fanta BADJI**, vous qui avez guidé mes premiers pas à Ziguinchor.*

*A mes tantes et oncles particulièrement à **Fatou MBENGUE** et **Dame MBENGUE**.*

*A mon ami feu **Daouda THIAM**, que fiirdawsi soit ta demeure éternelle !!!*

REMERCIEMENTS

Mes remerciements s'adressent tout d'abord au bon Dieu Tout Puissant, notre gardien et qui nous comble toujours de grâce et qui connaît mieux notre destiné;

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM) de l'Université Assane SECK de Ziguinchor (UASZ). Ma parfaite gratitude au corps professoral de l'Université Assane SECK en général et particulièrement celui de l'UFR des Sciences et Technologies, plus précisément le département de Chimie pour nous avoir érigé une pierre édifiante dans notre faculté mentale par la qualité des enseignements. De façon spéciale à mon encadreur Pr **Mbaye Diagne MBAYE** pour avoir accepté de diriger ces travaux de recherche, merci pour votre disponibilité, votre patience, vos conseils et suggestions qui m'ont été d'une importance particulière tout au long de ce stage. Je lui exprime ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis reconnaissant pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail et pour l'aide précieuse qu'il m'a prodiguée pour sa réalisation.

Je remercie et témoigne aussi ma gratitude envers tous les membres de ce jury.

Un profond remerciement à mon Président de jury Pr **Abdoulaye GASSAMA**, à qui j'exprime mes sincères remerciements pour son aide scientifique, ses précieux conseils, ses orientations et sa gentillesse. Je lui remercie profondément d'avoir accepté de présider ce jury. J'exprime profondément ma reconnaissance au Dr **Oumar SAMBOU** pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également, le Dr. **MAMADOU LO** enseignant chercheur à l'Université Assane SECK de Ziguinchor et le Dr. **Daouda NDIAYE**, pour avoir bien voulu examiner ce mémoire de master.

Je remercie aussi Mme **Fatoumata Mbarké SOUMARE CAMARA**, la technicienne du laboratoire pour sa disponibilité.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance aux Enseignants Chercheurs de la filière Physique-Chimie de l'UASZ plus particulièrement à ceux du département de Chimie à savoir Pr **Magatte CAMARA**, Pr **Chérif BALDE**, Dr **Saidou Nourou DIOP**, Dr **Papa Aly GAYE**, Dr. **Abdoul MBAYE**, Dr **Insa BADIANE** et Dr **Mame Seyni SYLLA**, trouvez ici mes plus profonds remerciements pour vos enseignements et ma profonde gratitude.

Une attention particulière aux doctorantes **Monique Edwige MENDY** et **Ndèye Rokhaiyatou DIATTA** pour leur soutien et leur assistance permanentes durant le stage, et lors de la rédaction.

Je remercie également l'ensemble des doctorants et doctorantes en chimie : **Siga SAGNE, Emma DIATTA, Marie SOW, Adji Fatou Fall POUYE, Binta SENE, Ramata Ousmane DIALLO, Moussa TOURE, Ibrahima Paka MANGA, Khaly FALL, Henry DIASSY** et **Eliane MANGA** toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de mon stage au laboratoire.

Je remercie **Makhary NIASS (Doctorant en physique SAO), Mamadou Ndao DIA** et **Cherif DIOP** (doctorants à la faculté médecine de l'université Assane SECK de Ziguinchor) pour avoir accordé une grande partie de leurs temps à la correction et à la mise en forme de ce manuscrit.

Je remercie tous mes camarades de classe avec qui, j'ai passé de bons moments tant pendant le cours que partout ailleurs et je cite entre autres : **Banna DABO, Abdoulaye MAHMADENE, Henriette DIOUF, Awa CISSE, Bamba MBEGUERE, Khadjidiatou GASSAMA, Haby AW, Binta BA, Sidiki KOUYATE, Ibrahima SANE, Babacar NGUINGUE.**

Je tiens aussi à remercier mon cousin **DAME MBENGUE** pour son soutien moral et financier, merci à ma cousine **Nabou BEYE** et mon cousin **Birane.**

Merci à toute la famille **SY** à Ziguinchor, à l'occurrence Papa **Abdou Karim SY** et sa femme Tata **Fanta BADJI**, de m'avoir accordé un climat social apaisé dans cette belle nature de la Casamance sans lequel j'aurais du mal à accomplir mes études universitaires. Je vous saurais éternellement reconnaissant **Papa et Tata** sans oublier mes sœurs **Aissatou Mbayang DIEDHIOU** et **Aissatou SY.**

Je remercie aussi **Ndèye Maty NIASS**, pour ses encouragements et ses beaux conseils.

Mes vifs remerciements à tous mes amis **Aliou Laye THIAW, Ousseynou Laye KA, Assane Laye KA, Lamine Laye NGUER, Mamadou DIEYE, Malick NIANG, Massamba BA** pour le temps qu'ils m'ont accordé à réaliser ce manuscrit.

Je ne saurais terminer sans réitérer ma confiance à toute ma famille sans exception pour son soutien, son amour et sa confiance qu'elle m'a accordée.

Que tous ceux qui n'ont pas été cité dans ce travail tout en ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de cette œuvre trouvent à travers celle-ci l'éclat de leur fierté et qu'ils sachent que je leur suis très reconnaissant.

Résumé

Dans le domaine thérapeutique, plusieurs recherches se sont orientées vers la découverte et la synthèse de nouvelles molécules ou catalyseurs susceptibles de répondre aux attentes des patients. Dans ce travail, nous avons réalisé la synthèse de trois (3) nouveaux ligands azotés (L_1 , L_2 et L_3) et deux (2) précurseurs (P_1 et P_2) qui sont des bases de Schiff et des dérivés du pyrazole. Ces ligands azotés et le complexe métallique pourront intéresser et s'ouvrir sur d'autres champs à cause de leurs pouvoir facile à synthétiser et aussi de leurs multitudes façons à se chélater avec d'autres atomes centraux comme les métaux de transitions.

La synthèse de nouveaux ligands azotés par condensation de l'hydrazine ou d'une amine avec des composés carbonylés comme les cétones ou les aldéhydes semble très intéressante ainsi que la complexation avec le métal de fer.

La détermination structurale des ligands et complexes a été réalisée par différentes méthodes spectroscopiques telles que la RMN¹H, RMN-¹³C, le J-mod, le DEPT-135°, l'infrarouge (IR) et la spectroscopie de masse (SM).

Certains de ces produits synthétisés sont susceptibles de présenter des propriétés en catalyse notamment dans la réduction de carbonyles ou en biologie à celles décrites dans la littérature.

Mots clés : ligands azotés, Bases de Schiff, Dérivés du pyrazole, Complexes, Fer.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	ii
Liste des abréviations	viii
Liste des Figures	ix
Liste des Schémas.....	1
Liste des Tableaux	2
Introduction.....	2
Chapitre I : Étude bibliographique.....	2
I. Généralités des ligands azotés sur les bases de Schiff et les dérivés de pyrazole	2
I.1. Les bases de Schiff	2
I.2. Les dérivés pyrazolique	3
I.3. Synthèse des bases de Schiff et des dérivés pyrazoles.....	4
I.3.1. Synthèse des bases de Schiff.....	4
I.3.2. Synthèse des dérivés de pyrazole.....	4
I.4. Mécanisme réactionnel de la Synthèse des bases de Schiff et des dérivés des pyrazoles	5
I.5. Classification des ligands N azotés.....	6
I.5.1. Ligands monodentés.....	6
I.5.2. Ligands bidentés	6
I.5.3. Ligands tridentés	7
I.5.4. Ligands tétradentés.....	7
I.5.5. Ligands polydentés.....	7
I.6. Complexe de coordination	8
I.6.1. Définition de complexe de coordination	8
I.6.2. Classification des complexes	8
I.7. Les métaux de transition et leurs propriétés.....	9
I.8. Historique des complexes azotés contenant des métaux de transition	10
I.8.1. Les complexes à base de ligands symétriques	10
I.8.2. Les complexes à base de ligands asymétriques.....	11
I.9. Domaines d'application des ligands azotés et leurs complexes métalliques	11
I.9.1. L'application des ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques	11
I.9.1.1. En catalyse	11
I.9.1.2. En biologie et en médecine	12
I.9.1.3. En magnétisme	13

I.9.1.4. En industrie	13
Les bases de Schiff représentent un groupe très important d'inhibiteur de corrosion dans différents milieux industriels par absorption à la surface du matériau, dans la protection de l'environnement, d'épuration d'eaux usées [70-77].....	13
I.9.2. L'application des ligands de dérivés pyrazole et leurs complexes métalliques	13
I.9.2.1. En catalyse	13
I.9.2.2. En Biologie	15
CHAPITRE II. Synthèse et caractérisation	16
II. Généralités.....	16
II.1. Synthèse	16
II.1.1. Synthèse du ligand (L ₁): (1E, 1'E)-N,N'-(ethane-1,2-diyl)bis(1-(2-méthoxyphenyl)menthanimine).....	16
La condensation de l'éthylène diamine et du 2-méthoxybenzaldehyde dans l'éthanol absolu chauffé sous reflux à 80°C durant 24 h, donne le produit L ₁ sous forme de poudre blanche avec un rendement de 67% (Schéma 10).....	16
II.1.1.1. Analyse par spectroscopie RMN- ¹ H.....	16
II.1.1.2. Analyse par spectroscopie RMN- ¹³ C/J-mod.....	18
II.1.1.4. Analyse spectroscopie de l'infrarouge du ligand L ₁	20
II.1.2. Synthèse du précurseur (P ₂) 3,5-diméthyl-1H-pyrazole.....	21
II.1.2.1. Analyse par spectroscopie RMN- ¹ H.....	21
II.1.3.1. Analyse par spectroscopie RMN- ¹ H.....	23
II.1.3.2. Analyse par spectroscopie RMN- ¹³ C/J-mod.....	24
II.1.3.3. Analyse par spectroscopie d'infrarouge(IR) du ligand L ₂	25
II.1.3.4. Analyse par spectroscopie de masse (SM) du L ₂	26
II.1.4. Synthèse du précurseur (P ₃) : 3,5-diphényl-1H pyrazole	27
II.1.4.1. Analyse par spectroscopie RMN- ¹ H du précurseur P ₃	27
II.1.4.2. Analyse par spectroscopie RMN- ¹³ C/ DEPT 135° du précurseur P ₃	29
II.1.4.3. Analyse par spectroscopie COSY du précurseur P ₃	30
II.1.4.4. Analyse par spectroscopie d'infrarouge du précurseur P ₃	30
II.1.5. Synthèse du ligand L ₃	31
II.1.5.1. Analyse par spectroscopie RMN- ¹ H du ligand (L' ₃).....	32
II.1.5.3. Analyse par spectroscopie d'infrarouge du ligand (L' ₃).....	35
II.1.5.4. Analyse par spectrométrie de masse du ligand (L' ₃)	36
II.1.5.5. Analyse RMN- ¹ H / COSY du ligand (L' ₃)	36
Figure 41 : Les différentes couplages de COSY du ligand L' ₃	37

II. 1.6. Complexe du ligand L ₂ avec le métal de fer	37
II.1.6.2. Analyse par spectroscopie infrarouge IR du complexe de L ₂ avec le métal de fer.....	37
Chapitre III : Partie expérimentale	40
III. Généralités.....	40
III.1. Techniques et appareils utilisés.....	40
III.1.1. La filtration.....	40
<i>Figure 43 : Schéma de montage d'une filtration simple</i>	40
<i>Figure 44 : Schéma de montage d'une filtration par Busher</i>	41
III.1.2. La chromatographie.....	41
<i>Figure 45 : Exemple d'éluion en C.C.M</i>	42
III.1.3. La spectroscopie	42
III.1.3.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	43
<i>Figure 46 : Principe de la spectroscopie de RMN</i>	43
III.1.3.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)	44
III.1.3.3. Spectrométrie de masse	44
III.2. Réactifs, solvants et matériels utilisés	44
III.2.1. Réactif et solvants utilisés	44
III.2.2. Matériels utilisés.....	49
III.3. Mode opératoire	49
III.3.1. Synthèse du ligand L ₁ : (1E, 1'E) –N, N'-(ethane-1,2-diyl) bis (1-(2-methoxyphenyl)menthanimine).....	49
III.3.2. Synthèse du précurseur P ₂ : 3,5-diméthyl-1H-pyrazole	50
III.3.3. Synthèse du ligand L ₂ : tris(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)méthane	50
III.3.4. Synthèse du précurseur P ₃ : 3,5-diphényl-1H- pyrazole.....	51
III.3.5. Synthèse du ligand L ₃ : tris(3,5-diphényl-1H-pyrazol-1-yle)méthane	52
III.3.6. Complexation du ligand (L ₂) avec le métal de fer	53
Conclusion générale et perspectives	55
Références bibliographique	56
ANNEXES	61

Liste des abréviations

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

CH₂Cl₂ : Dichloromethane

Co: Cobalt

COSY : Correlation Spectroscopy

Cu: Cuivre

DEPT : Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer

ETOH: Ethanol

Fe : Fer

H₂SO₄: Acide sulfurique

IR : Infra-Rouge

J-mod : J- module

MHz : Méga Hert

Mn: Manganèse

Na₂CO₃: Carbonate de sodium

Ni: Nickel

Pd: Palladium

Ppm : partie par million

Rf : Rapport frontal

rt : room temperature

RMN-¹³C : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone

RMN-¹H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

SM : Spectrométrie de masse

TBAI : Iodure de tétrabutylammonium

TMS : Tétraméthylsilane

UV : Ultra-violet

Zn : Zinc

Liste des Figures

Figure 1 : Structure d'une base de Schiff	2
Figure 2 : Structure d'aldimine primaire A et aldimine secondaire B	3
Figure 3 : Structure de cétimine primaire A et secondaire B	3
Figure 4 : Structure du pyrazole	4
Figure 5 : Exemple de structures bases de Schiff monodentates (A) et dérivé pyrazole (B)....	6
Figure 6 : Exemple de structures de ligands bidentés de type N, N [29] et de type O, N [30].	7
Figure 7 : Exemple des structures de ligands tridentés de type NO ₂ , ON ₂ [33-34] et de dérivé pyrazole [35]	7
Figure 8 : Exemple de structures de ligands tétradentés [37].....	7
Figure 9 : Exemple des structures bases de Schiff polydentés de types N ₂ O ₃ , N ₂ O ₄ et N ₃ O ₂ [38-39].....	8
Figure 10 : Exemple des complexes mononucléaires, binucléaires et trinucléaires [43].....	9
Figure 11 : Structure d'un complexe métallique symétrique à base de ligands Salen [57] ...	11
Figure 12 : Exemple de Structure d'un complexe asymétrique	11
Figure 13 : Activités antibactériennes et anticancéreuses de Bases de Schiff [67].....	13
Figure 14 : Complexe catalysant la réaction de Suzuki	14
Figure 15 : Exemple d'un dérivé pyrazole ayant une activité inflammatoire sur l'intestin [80]	15
Figure 16 : Exemple de structure de ligand pyrazolique comme activité antiinflammatoire [81]	15
Figure 17 : Exemple de structure d'activité anti-tumorale (A) et un facteur d'augmentation du cytotoxique (B) [82]	15
Figure 18 : Structure du ligand (L ₁) avec numérotation des carbones	17
Figure 19 : Spectre RMN- ¹ H du ligand (L ₁)	17
Figure 20 : Spectre RMN- ¹³ C et le spectre J-mod du ligand (L ₁).....	20
Figure 21 : Structural de (L ₁) présentant les corrélations de COSY dans RMN 2D.....	20
Figure 22 : Spectre infrarouge (I.R) du ligand L ₁	21
Figure 23 : La structure du précurseur (P ₂) avec sa numérotation	21
Figure 24 : Spectre de RMN- ¹ H du précurseur (P ₂).....	22
Figure 25 : Structure du ligand (L ₂) avec sa numérotation	23
Figure 26 : Spectre RMN- ¹ H du ligand (L ₂) dans le CDCl ₃ (500MHz).....	24
Figure 27 : Spectre RMN- ¹³ C du ligand (L ₂) dans le CDCl ₃ (125MHz)	25

Figure 28 : Spectre J-mod du ligand (L_2) dans le $CDCl_3$	25
Figure 29 : Spectre d'infrarouge du ligand (L_2)	26
Figure 30 : Spectre de masse du ligand (L_2)	26
Figure 31 : Structure du précurseur (P_3) avec sa numérotation.....	27
Figure 32 : Spectre RMN- 1H du précurseur P_3 dans le $CDCl_3$ (500MHz).....	28
Figure 33 : Le spectre RMN- ^{13}C / DEPT 135° du précurseur P_3 dans le $CDCl_3$	30
Figure 34 : Corrélation COSY du précurseur (P_3)	30
Figure 35 : Le spectre infrarouge du précurseur (P_3)	31
Figure 36 : Structure du ligand (L'_3) avec sa numérotation des carbones	32
Figure 37 : Spectre RMN- 1H du ligand (L'_3) dans le $CDCl_3$	34
Figure 38 : Spectre RMN- ^{13}C du ligand (L'_3).....	35
Figure 39 : Spectre d'infrarouge du ligand (L'_3).....	36
Figure 40 : Spectre de masse du ligand (L'_3)	36
Figure 41 : Les différentes corrélations de COSY du ligand (L'_3)	38
Figure 42 : Spectre d'infrarouge du ligand (L_2) et le complexe (C_2) avec le métal de fer	38
Figure 43 : Schéma de montage d'une filtration simple	38
Figure 44 : Schéma de montage d'une filtration par Busher.....	38
Figure 45 : Exemple d'élution en C.C.M	38
Figure 46 : Principe de la spectroscopie de RMN.....	38

Liste des Schémas

Schéma 1 : Réaction générale de la formation d'une base de Schiff	4
Schéma 2 : Réaction générale de la formation des pyrazoles par la réaction des composés β -dicarbonylée sur l'hydrazine	4
Schéma 3 : Mécanisme réactionnel des bases de Schiff [23]	5
Schéma 4 : Synthèse des pyrazoles par réaction des composés β -dicarbonylée sur l'hydrazine	5
Schéma 5 : Synthèse des pyrazoles par réaction la cyclo addition de 1,3-dipolaires [26]	6
Schéma 6 : Synthèse des complexes de Cu(II), Ni(II) et Co(II) proposés par Pfeiffer et ses collaborateurs [55].....	10
Schéma 7 : Synthèse de carpanone avec un catalyseur de type Salen [62]	12
Schéma 8 : Exemple de réaction d'oxydation utilisée avec le complexe base de Schiff	12
Schéma 9 : Exemple de structure pyrazole utilisé dans la catalyse	14
Schéma 10 : La réaction de formation du ligand (L_1)	16
Schéma 11 : La réaction de la formation du précurseur (P_2).....	21
Schéma 12 : La réaction de formation du ligand (L_2)	23
Schéma 13 : La réaction de formation du précurseur (P_3).....	27
Schéma 14 : La réaction de formation du ligand (L_3).....	32
Schéma 15 : Complexe du Fer avec le ligand (L_2)	37

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Principaux déplacements chimiques des protons du ligand L₁ 18

Tableau 2: Principaux déplacements chimique des carbones du ligand L₁ 19

Tableau 3: Les déplacements chimiques des différents protons du précurseur P₂ 22

Tableau 4 : Les différents déplacements chimique des protons du L₂..... 24

Tableau 5 : Les différents déplacements chimiques des carbones du ligand L₂..... 24

Tableau 6 : L'ensemble des bandes de vibrations du ligand L₂..... 26

Tableau 7 : L'ensemble des déplacements chimiques des protons du précurseur P₃ 28

Tableau 8 : L'ensemble des déplacements des carbones du précurseur P₃..... 29

Tableau 9 : Les différentes bandes de vibrations du précurseur P₃ 31

Tableau 10 : Les différents déplacements chimiques des protons du ligand (L'₃) 33

Tableau 11 : L'ensemble des déplacements des carbones du ligand (L'₃) 34

Introduction

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique. Elle a connu un essor important, non seulement dans le domaine de la chimie structurale, de la chimie analytique mais également en biologie et en médecine en raison des propriétés biologiques ou thérapeutiques d'un certain nombre de complexe [1].

Ces complexes ont fait l'objet de plusieurs recherches parmi lesquelles la complexation des ions métalliques avec des ligands N donneurs qui peuvent être des **bases de Schiff** et des **dérivés du pyrazole** [2].

La synthèse de ces ligands N donneurs constitue une thématique de recherche d'actualité qui ne cesse d'attirer l'attention de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, que ce soit sur le plan universitaire ou industriel. Cela peut être associé essentiellement à l'importance et la diversité des applications de ces types de composés. Les ligands N donneurs comme les **bases de Schiff** et les **dérivés du pyrazole**, sont largement utilisés en chimie organique comme réactifs ou catalyseurs [3]; en biologie ou en médecine dans le traitement de certains maladies à cause de leurs propriétés antibactériennes; antimicrobiennes; anticancéreuses [4]; antidiabétiques et anti-tuberculoses [5]; en industrie dans la lutte contre la corrosion [6], ils ont aussi une application dans le domaine du traitement des eaux usées [7].

C'est dans ce contexte que notre travail est orienté vers la synthèse de nouveaux ligands N donneurs comme les **bases de Schiff** et les **dérivés du pyrazole** ainsi que leurs complexation qui pourraient présenter de meilleures propriétés en vue d'extrapoler leurs domaines d'applications.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

Le **chapitre I** est consacré à une étude bibliographique axée sur les généralités sur les **bases de Schiff**, des **dérivés du pyrazole**, des complexes organométalliques, des métaux de transitions, des propriétés physico-chimiques ainsi que leurs domaines d'applications.

Le **chapitre II** est consacré à la synthèse et à la caractérisation des ligands (**L**₁), (**L**₂), et (**L**'₃) ainsi que les complexes organométalliques avec le Fer.

Le **chapitre III** sera constitué d'une partie expérimentale.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Étude bibliographique

Ce présent chapitre est une étude bibliographique basée sur une recherche dans la littérature de nouveaux ligands azotés comme les bases de Schiff, les dérivés pyrazole, de leur complexation avec le fer, de leurs propriétés physico-chimiques et leurs domaines d'applications.

I. Généralités des ligands azotés sur les bases de Schiff et les dérivés de pyrazole

I.1. Les bases de Schiff

De plus en plus, la synthèse des complexes devient un outil remarquable et multidimensionnel de beaucoup de chercheurs grâce à la simplicité de leur préparation et la diversité de leurs domaines d'application.

Grace à **Alfred Werner**, au cours de ses travaux du XIX^{ème} siècle, qui décrivent qu'un atome central d'un métal de transition est entouré par des ligands qui sont souvent des bases de Schiff [8]. Ces dernières, avec la plupart des métaux de transition forment des complexes stables [9]. En effet, ces ligands base de Schiff, portent réellement le nom de leur inventeur **Hugo Schiff** (1834-1915) qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés en 1864 [10, 11]. Ces composés sont des produits de condensation d'amines primaires avec des composés carbonylés (aldéhyde ou cétone).

Généralement les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones car les aldéhydes présentent moins de gênes stériques que celle 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 faisant en sorte que l'efficacité de l'attaque nucléophile de l'amine soit régulée en tant que telle.

La caractéristique structurelle commune de ces composés est le groupe imine avec une formule générale $R_1R_2C=N-R_3$, où R_1 , R_2 , R_3 peuvent être un groupe alkyle, aryle, cyclo alkyle ou hétérocycliques qui peuvent être diversement substitués. Ces composés sont également connus sous le nom d'azométhines [12].

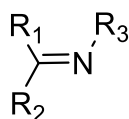


Figure 1 : Structure générale d'une base de Schiff

Selon la nature des substituants, ils sont nommés :

❖ Aldimine est un composé iminique, d'une structure analogue à un aldéhyde. Il peut être primaire ou secondaire selon aux substituants liés à l'atome d'azote. Lorsque l'atome d'azote

est lié à un atome d'hydrogène (A) ou un groupement alkyle ou aryle (B), on l'appelle respectivement « Aldimine primaire » ou « Aldimine secondaire ».



Figure 2 : Structure d'aldimine primaire A et aldimine secondaire B

❖ Cétimine est une imine, d'une structure analogue à une cétone. Si l'azote est lié à un hydrogène ou un groupement alkyl ou aryl, on l'appellera respectivement « cétimine primaire » ou « cétimine secondaire » [13].



Figure 3 : Structure de cétimine primaire A et secondaire B

Remarque : Si la chaîne carbonée sur l'atome d'azote est un dérivé de l'aniline, où R₃ est donc un phényle ou un phényle substitué, cette base de Schiff est appelée « anile ».

Les bases de Schiff avec des substituants aryles sont généralement plus stables que celle des substituants alkyle [14,15], compte tenu d'une plus large délocalisation électronique sur la surface de la molécule. Les ligands bases de Schiff sont des composés qui possèdent toujours un doublet d'électrons libres portés par l'atome d'azote, ce qui leur confère un caractère nucléophile très fort, qui leur permet d'attaquer facilement les centres actifs à faible densité électronique.

1.2. Les dérivés pyrazolique

L'intérêt que présentent les hétérocycles azotés est élevé en raison de leur présence dans des molécules naturelles et non naturelles ayant une activité biologique et une large application dans le domaine de la chimie de coordination [16,17].

Les premiers dérivés pyrazoles ont été synthétisés par Knorr en 1883 à partir du 3-oxobutanoate et de la Phénylhydrazine [18] et leurs structures ont été déterminées en 1887 [19].

Les N-hétérocycles aromatiques tels que les pyrazoles contiennent, en tant que partie du cycle aromatique, un atome d'azote avec une paire d'électrons isolés, localisée sur une orbitale dans le plan. Ils présentent également des orbitales vides à basse énergie, les orbitales π^* anti-liantes du système aromatique, perpendiculaires au plan moléculaire. Par conséquent, électroniquement, ces hétérocycles sont à la fois des ligands σ -donneurs et π -accepteurs [20]. Leurs caractéristiques stériques et leur planéité rendent ces molécules aromatiques relativement non encombrées. Cependant, le profil stérique exact dépend fortement de la présence de substituants, de leur taille et de leur position sur l'anneau. Compte tenu du grand nombre d'applications possibles, les pyrazoles ont fait l'objet de nombreuses études afin de développer et de diversifier les méthodes de synthèses.

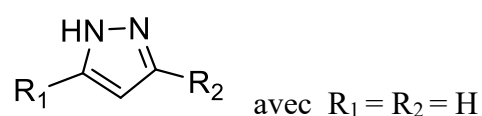


Figure 4 : Structure générale d'un pyrazole

I.3. Synthèse des bases de Schiff et des dérivés pyrazoles

I.3.1. Synthèse des bases de Schiff

Une base de Schiff est formée par une réaction de condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone sur une amine primaire qui peut être aliphatique ou aromatique. (Schéma 1) :

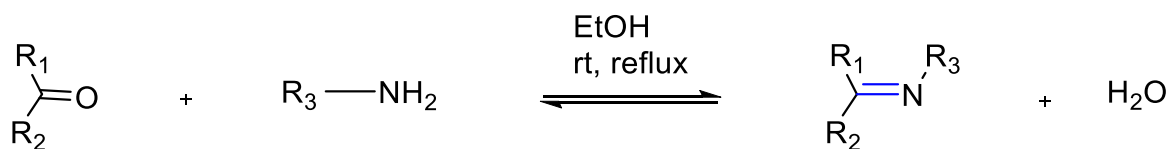


Schéma 1 : Réaction générale de la formation d'une base de Schiff

I.3.2. Synthèse des dérivés de pyrazole

Cependant, Les pyrazoles sont des composés hétérocycliques à cinq chaînons avec deux atomes d'azote. Historiquement, ils ont été synthétisés pour la plupart par des réactions des composés β -dicarbonylée sur l'hydrazine ou ses dérivés [21] (Schéma 2).

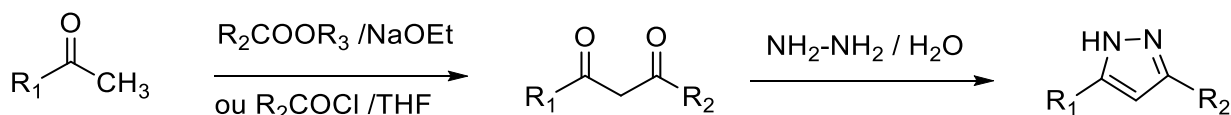


Schéma 2 : Réaction générale de la formation des dérivés pyrazoles par la réaction des composés β -dicarbonylée sur l'hydrazine

I.4. Mécanisme réactionnel de la Synthèse des bases de Schiff et des dérivés des pyrazoles

La réaction de synthèse des bases de Schiff est souvent caractérisée par la présence des molécules d'eau qui pourraient conduire à une réaction réversible (hydrolyse). En général, la réversibilité de cette réaction impose souvent l'élimination de l'eau du milieu réactionnel. Cette réaction est réalisée habituellement dans un milieu alcoolique et parfois à reflux [22].

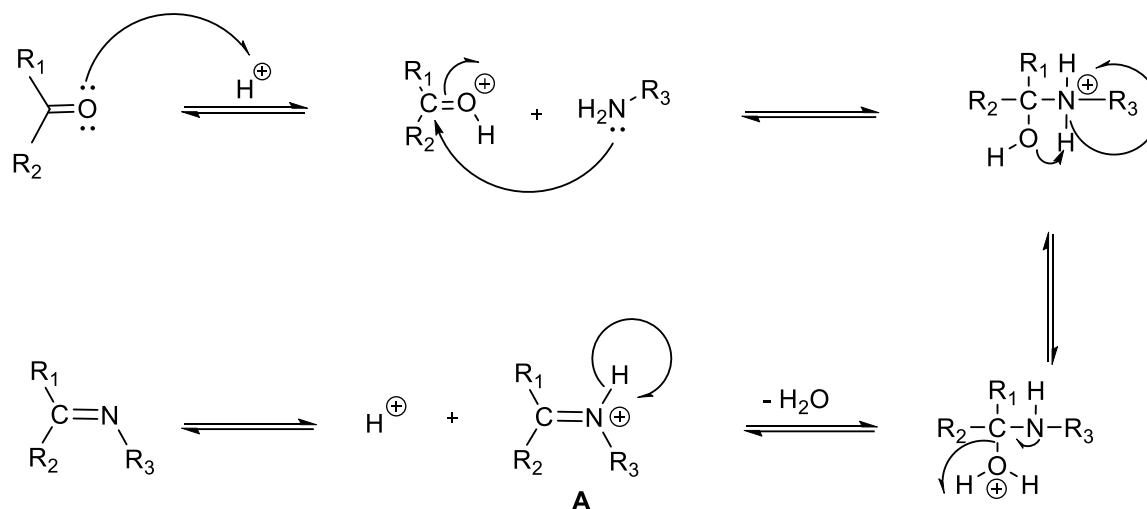


Schéma 3 : Mécanisme réactionnel des bases de Schiff [23]

La première étape implique l'activation du carbonyle avec un acide puis s'en suit l'addition nucléophile d'une amine primaire à la fonction carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone, suivit d'un transfert de proton entre l'azote et l'oxygène pour générer du carbolamine.

La protonation du groupement hydroxyle (OH) permet de former un bon groupe partant en créant un oxonium stabilisé par le doublet libre de l'azote conduisant à la formation de l'iminium **A**, qui par régénération du catalyseur H^+ conduit à la formation de l'imine.

Par ailleurs, Il existe plusieurs approches utilisées pour la synthèse des pyrazoles. Parmi eux, nous pouvons citer la cyclo-condensation de l'hydrazine et de ses dérivées sur des systèmes carbonylés et la cyclo-addition entre un alcyne (ou une oléfine) et des composés 1,3-dipolaires tels que les composés diazo ou les nitrilimines [24]. Ces stratégies synthétiques ont connu un succès considérable.

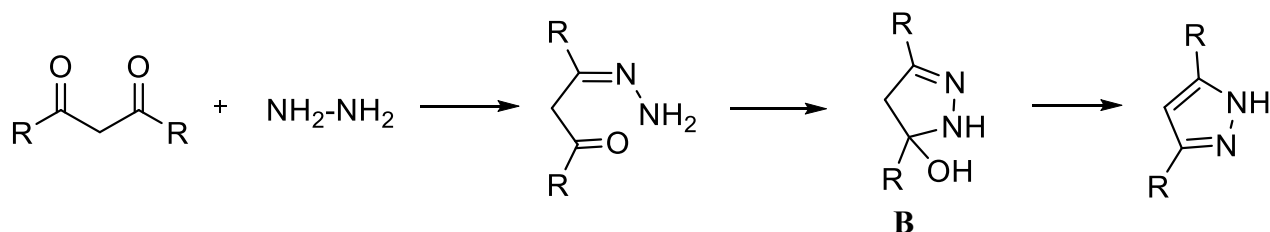


Schéma 4 : Synthèse des dérivés des pyrazoles par réaction des composés β -dicarbonylés sur l'hydrazine

Ainsi, la réaction de cyclo addition 1,3-dipolaire entre un alcyne et un composé de type diazo a été utilisé pour la première fois par Perchman (inventeur du diazométhane) en 1889 [25].

Le mécanisme de la réaction passe d'abord par la formation d'une imine (B) suivie d'une cyclisation déshydratante pour former le pyrazole (Schéma 5).

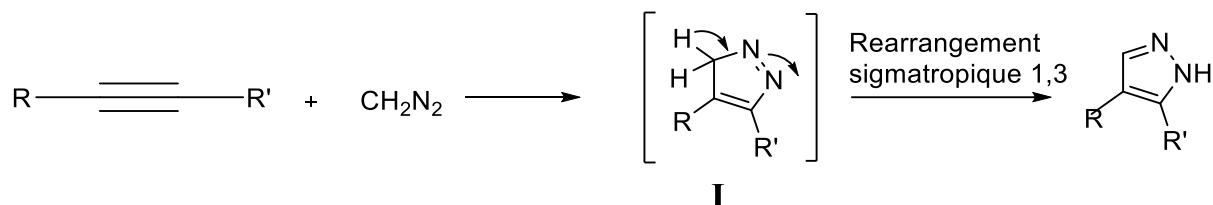


Schéma 5 : Synthèse des pyrazoles par réaction la cyclo addition de 1,3-dipolaires [26]

Cette réaction conduit initialement à la formation de l'intermédiaire I lequel subit ensuite une réaction de réarrangement de sigmatropique [1-3] pour conduire aux 1H-pyrazoles.

I.5. Classification des ligands N azotés

Les ligands N donneurs sont généralement des molécules organiques avec des atomes donneurs d'électrons au sens de Lewis. Selon le nombre de sites de coordination de ligands N avec les métaux, ces composés peuvent être classifiés en monodentés, bidentés, tridentés, tétradentés et polydentés.

I.5.1. Ligands monodentés

Les ligands monodentés, sont des molécules avec un seul site de fixation à un atome de métal, qui génèrent un doublet non contraignant vers le métal central et forme une liaison.

L'exemple suivant illustre cette base, à savoir la réaction de la méthylamine avec le benzaldéhyde suivie d'une déshydratation A [27] ou la cyclo-condensation de 1,3-dicarbonyles / carbonyles α , β -insaturés avec des hydrazines donnant le pyrazole B [28].

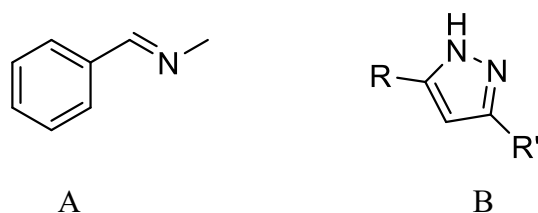


Figure 5 : Exemple de structures de bases de Schiff monodentates (A) et dérivé pyrazole (B)

I.5.2. Ligands bidentés

Ce sont tous les ligands possédant deux sites de coordination. Ces genres de bases peuvent exister sous forme de plusieurs types : N, N ; O, N etc...



Figure 6 : Exemple de structures de ligands bidentés de type N, N [29] et de type O, N [30]

I.5.3. Ligands tridentés

Ce sont des ligands qui possèdent trois sites de fixation sur le métal, Ces types de ligand sont fréquemment utilisés en chimie de coordination en raison de leurs capacités à stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs d'électrons [31]. En effet, les ligands tridentés avec des sites donneurs de type (ONO) réagissent avec les métaux de transition pour former des hétérocycles stables [32]. Il existe aussi des ligands de type O, N, N et de type N, N, N

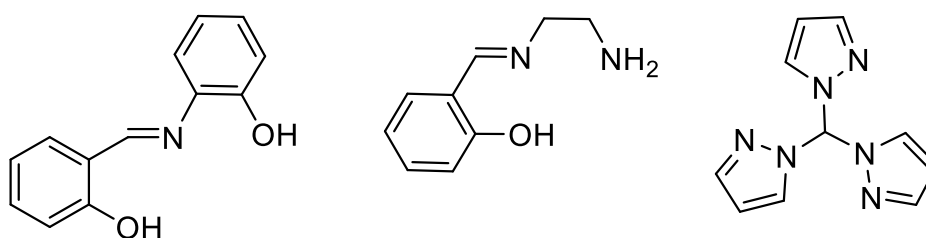


Figure 7 : Exemple des structures de ligands tridentés de type NO₂, ON₂ [33-34] et de dérivé pyrazole [35]

I.5.4. Ligands tétradentés

Ces ligands sont les plus étudiés en vue de l'obtention des complexes car ils présentent une grande habilité à chélater les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structure relative [36].

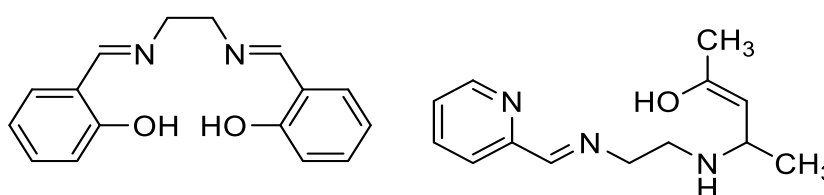


Figure 8 : Exemple de structures de ligands tétradentés [37]

I.5.5. Ligands polydentés

Ces ligands contiennent plusieurs atomes donneurs disposés de sorte que la coordination de l'ion métallique soit possible.

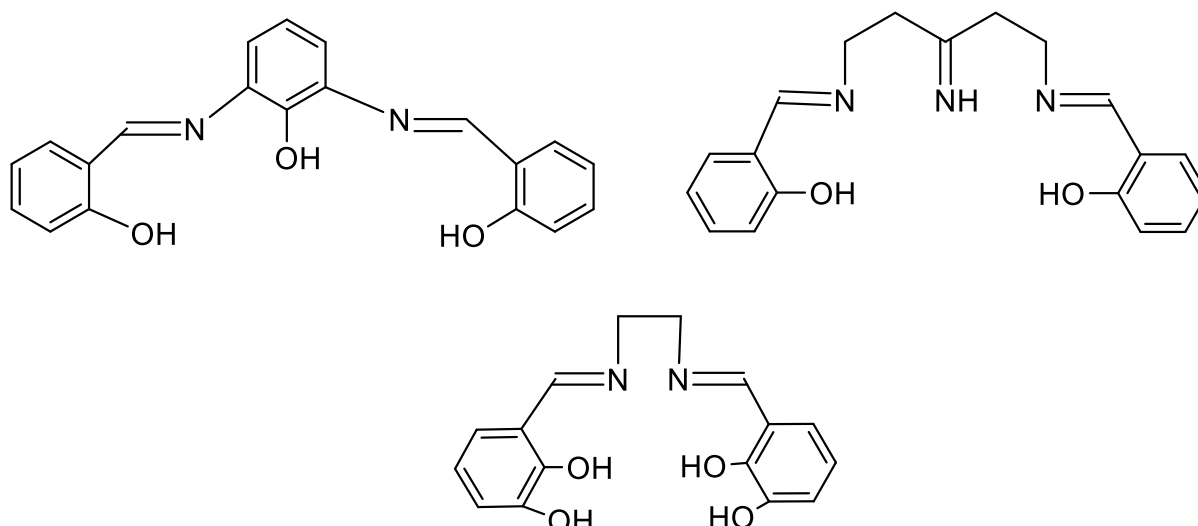


Figure 9 : Exemple des structures bases de Schiff polydentées de types N_2O_3 , N_2O_4 et N_3O_6 [38,39]

I.6. Complexe de coordination

I.6.1. Définition de complexe de coordination

Un complexe (ion ou molécule de coordination) est une molécule constituée d'un ou de plusieurs atomes centraux (ions métalliques) liés à un certain nombre de ligands ou coordina. L'atome central est un acide de Lewis, qui a plusieurs lacunes électroniques (orbitales atomiques vides). Les ligands sont des bases de Lewis, qui ont une ou plusieurs paires d'électrons libres. Nous pouvons donc imaginer que tout ion positif tel qu'un acide de Lewis puisse se coordonner avec une base de Lewis pour former un complexe. Les ions des éléments de transition appartiennent aux ions qui forment un grand nombre de complexes [40].

La structure géométrique d'un complexe dépend du nombre de doublet entourant l'ion métallique. Ce dernier est au centre de la géométrie en fonction de ce nombre. Ainsi, si le complexe contient deux ligands, il sera linéaire ; trois ligands il est dit triangulaires ; quatre ligands, tétraédriques ou plan carrés et six ligands on parle d'octaédriques [41].

I.6.2. Classification des complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. En effet, si le ligand se coordonne avec un ou plusieurs atomes centraux ou ion métalliques, le complexe peut être monométallique (mononucléaire), bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire) et polymétallique (polynucléaire), selon l'entité du complexe [42].

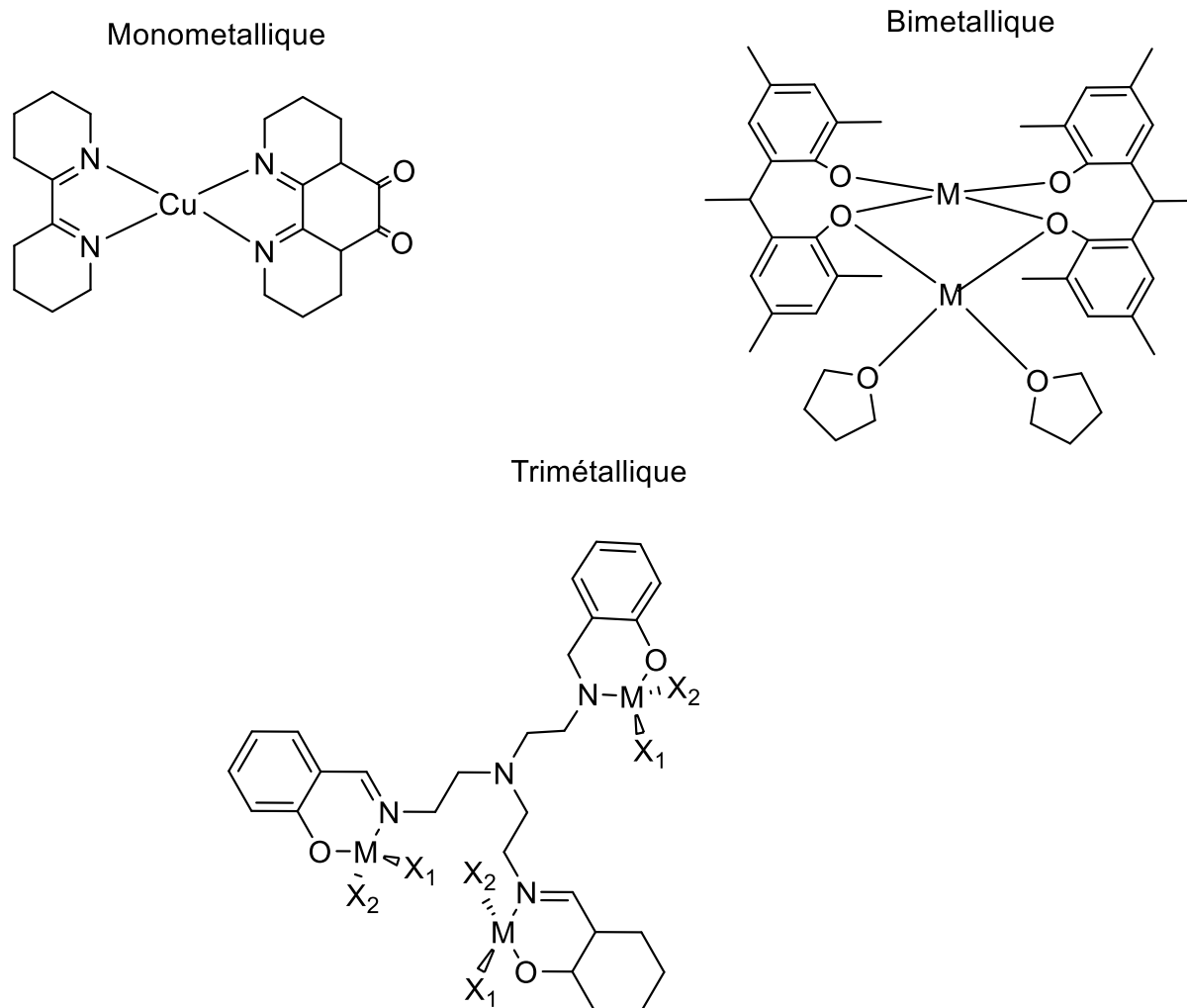


Figure 10 : Exemple de complexes mononucléaires, binucléaires et trinucléaires [43]

I.7. Les métaux de transition et leurs propriétés

Les métaux de transition sont des éléments chimiques couvrant les groupes de la colonne 3 à la colonne 12 du tableau périodique, représentant dans leur structure une sous couche d partiellement remplie (insaturée). Ils ce sont des éléments du sont des éléments du bloc **d** du tableau périodique placés entre les éléments du bloc **s** et ceux du bloc **p**. Au niveau des métaux de transitions du tableau périodique, il existe des métaux les plus utilisés [44], car elle constitue un défi majeur pour la chimie moderne dans le cadre du développement de nouveaux catalyseurs efficaces, moins toxiques, a bon marché et abondants (Exemple le fer qui est le deuxième élément, le plus abondance, dans la croute terrestre après l'aluminium) contrairement aux métaux nobles qui sont parfois toxiques et très peu disponibles.

Cependant, les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne. Les quatre caractéristiques communes des métaux de transitions sont :

- * Ils peuvent former des complexes ;
- * Ils sont de bons catalyseurs ;
- * Ils possèdent de nombreux états d'oxydation ;
- * Ils forment des composés colorés ;

Contrairement aux composés organiques, les métaux ne sont pas biodégradables par les micro-organismes. Cette caractéristique engendre certains problèmes de gestion de la contamination métallique. En effet, le sort des métaux dans l'environnement pose de grands défis analytiques; les métaux se retrouvent sous plusieurs formes dans le sol et dans l'eau (complexe avec matière organique du sol, minéraux, précipitation et ions libres, ...etc.) [45].

1.8. Historique des complexes azotés contenant des métaux de transition

Ces complexes sont connus depuis le milieu du XIX^e siècle [46], avant même la préparation générale des ligands de base de Schiff [47]. Ces complexes azotés comme des bases de Schiff ou dérivés de pyrazole ont joué un rôle central dans le développement de la chimie de coordination [48-51], car ils facilitent la formation des complexes métalliques stables avec des ions des métaux de transition des orbitales vides (d), en présentant un chélateur important dans la chimie de coordination. En 1931, V. P. Pfeiffer et ses collaborateurs ont été les premiers à élaborer une série de complexes bases de Schiff [52]. Cependant la classification de ces complexes est basée sur les propriétés des ligands et il existe deux types de complexes : les complexes à base de ligands symétriques et les complexes à base de ligands asymétriques.

1.8.1. Les complexes à base de ligands symétriques

Les ligands symétriques décrits dans la littérature avec différents substituants *ortho* permettent une synthèse aisée de complexes symétriques. A cet effet, on peut noter que la première série de complexes base de Schiff cuivre, nickel cobalt et zinc décrite par Pfeiffer et coll [53,54], présentent une sphère chélatante composée de ligand tétradentés et de ponts éthylène (Schéma 6).

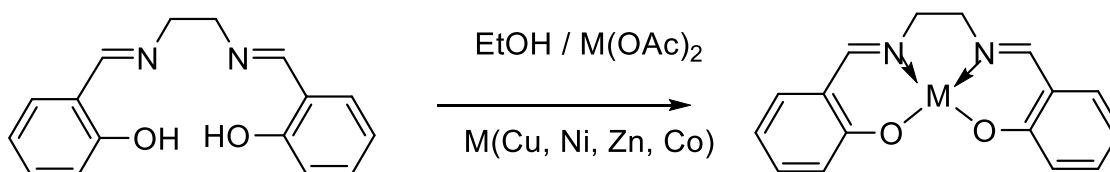


Schéma 6 : Synthèse des complexes de Cu(II), Ni(II) et Co(II) proposés par Pfeiffer et ses collaborateurs [55]

Cependant les structures les plus courantes rencontrées dans la littérature sont des dérivés tétradentés synthétisés à partir de salicylaldéhyde et de diamines, appelés dérivés de Salen

(Figure 11). Ces structures (salicyléthylénediamine) peuvent être considérées comme des prototypes pour les ligands symétriques à bases de Schiff de N₂O₂ tétradentés [56].

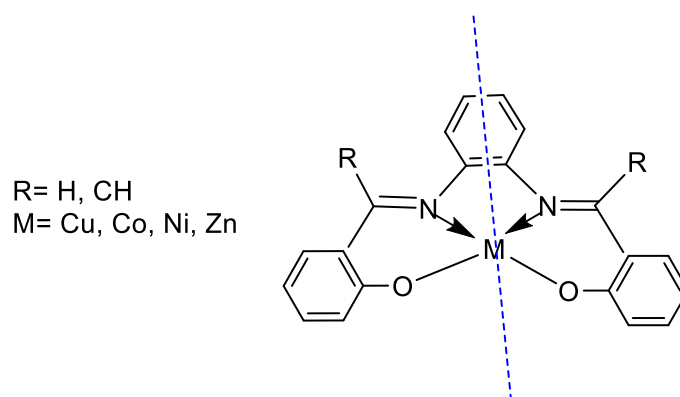


Figure 11 : Structure d'un complexe métallique symétrique à base de ligands Salen [57]

I.8.2. Les complexes à base de ligands asymétriques

Les complexes bases de Schiff asymétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années. **Osowole et ses collaborateurs [58]** ont préparé des complexes asymétriques avec la base de Schiff [(HOC₆H₃(OCH₃) C(C₆H₅) N(CH₂CH₂) NC(CH₃) CHC(C₆H₅) OH)]. Il a été montré que ce dernier réagit de manière tétradentée et se coordonne à travers le N-iminique et l'Enolique. Les complexes obtenus ont la géométrie plan-carrée suivante (Figure 12).

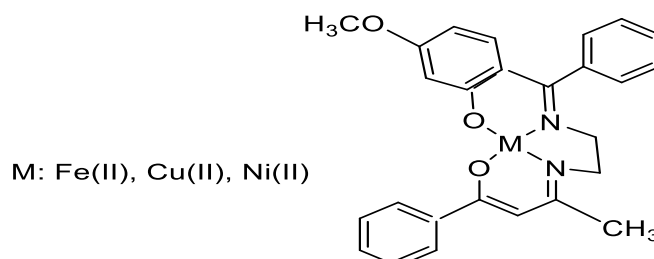


Figure 12 : Exemple de Structure d'un complexe asymétrique

I.9. Domaines d'application des ligands azotés et leurs complexes métalliques

Grâce à leurs diverses propriétés structurales qui découlent de celles des ligands donneurs, très importants, les complexes des métaux de transition sont employés dans divers domaines et de ce fait sont très utiles dans notre vie humaine.

I.9.1. L'application des ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques

I.9.1.1. En catalyse

Les bases de Schiff sont souvent utilisées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes métalliques comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions telles que les

réactions d'oxydation, de réduction, d'époxydation, d'hydrolyse et de certaines réactions de décomposition ou de dégradation [59]. Les études récentes ont montré que les complexes bases de Schiff de métaux de transition ont été utilisés comme catalyseur efficace dans différents champs de synthèse et d'autres réactions. **Matsumoto** et *coll* ont utilisé les complexes Co(II), Mn(II) et Fe(II) avec le ligand base de Schiff, bis (salicyaldéhyde) éthylènediimine (Salen) comme catalyseur pour la synthèse de la carpanone par l'action de l'oxygène moléculaire sur le trans-2(1-propenyl)-4,5-méthylendioxyphenol [60- 61].

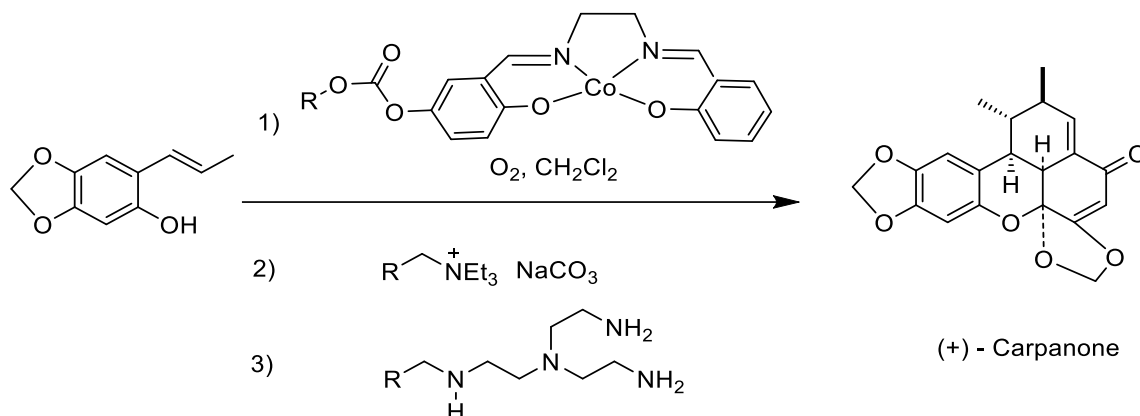


Schéma 7 : Synthèse de carpanone avec un catalyseur de type Salen [62]

Les applications catalytiques très convoitées par les chercheurs sont la réduction électrochimique du chlorure de thionyle, l'oxydation du 3,5-di-t-butylcatechol en 3,5-di-t-butyl-1,2-benzoquinone, l'époxydation des isomères E et Z du stilbène (1,2-diphényléthène) et l'étude de l'efficacité de l'induction asymétrique dans la réaction d'époxydation des oléfines [63,64].

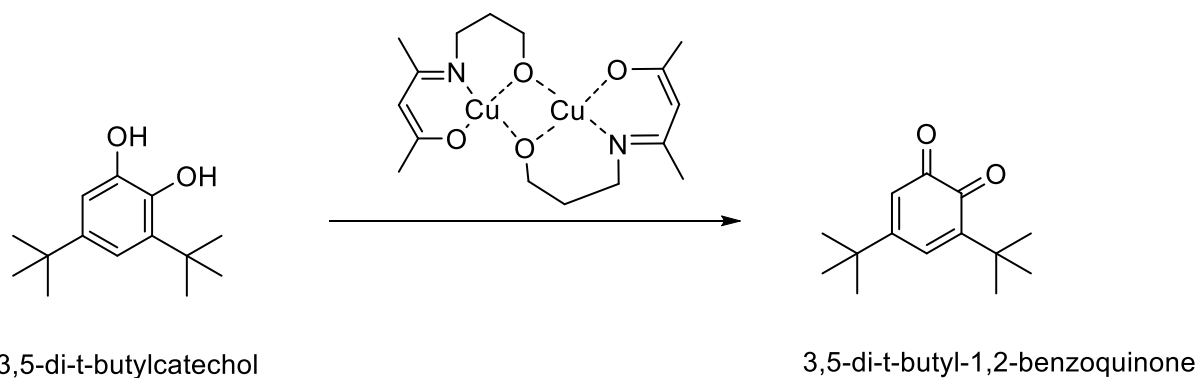


Schéma 8 : Exemple de réaction d'oxydation utilisée avec le complexe base de Schiff

I.9.1.2. En biologie et en médecine

Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance à l'effet biologique des bases de Schiff. Ces molécules présentent des activités antibactériennes contre

Escherichia coli, *Staphylococcus Aureus*, *Bacillus Subtilise* et *Candida Albicans*, et comme activités anticancéreuses [65,66].

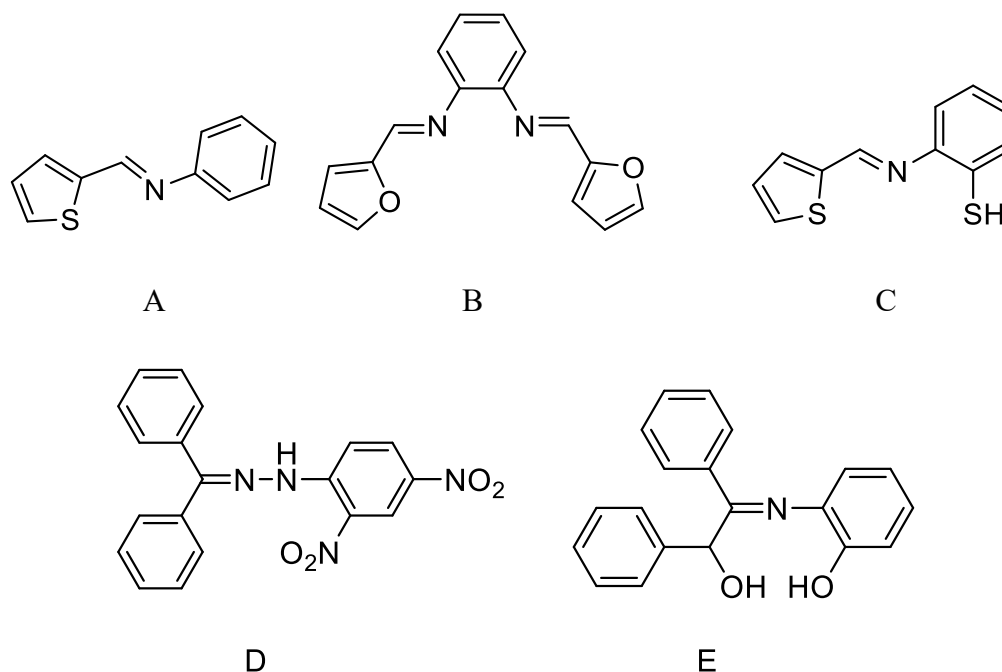


Figure 13 : Activités antibactériennes (A, B et C) et anticancéreuses (D et E) de Bases de Schiff [67]

I.9.1.3. En magnétisme

Ils sont utilisés comme aimants moléculaires (de tailles étendues) ou molécule à haut spin (de tailles nanométriques) [68]. G. Leniec et ses collaborateurs ont déterminé des interactions antiferromagnétiques fortes entre les complexes de Gd(III) et la diminution du moment magnétique en fonction de la diminution de la température [69].

I.9.1.4. En industrie

Les bases de Schiff représentent un groupe très important d'inhibiteur de corrosion dans différents milieux industriels par absorption à la surface du matériau, dans la protection de l'environnement, d'épuration d'eaux usées [70-77].

I.9.2. L'application des ligands de dérivés pyrazole et leurs complexes métalliques

I.9.2.1. En catalyse

La catalyse chimique est d'une importance cruciale pour la synthèse, le raffinage du pétrole, les pots catalytiques d'échappement pour automobile.

En outre, **Abbe et coll** [78], ont synthétisé le ligand tridenté 2,6-bis (3,5-diphénylpyrazol-1-ylméthyl) pyridine préparé à partir de la 2,6-bis (bromométhyl) pyridine et du 3,5-

diphénylpyrazole. Le complexe mononucléaire de vanadium (III) obtenu avec ce ligand, a été étudié comme catalyseur pour la polymérisation de l'éthylène avec une catalytique de ce complexe à température ambiante.

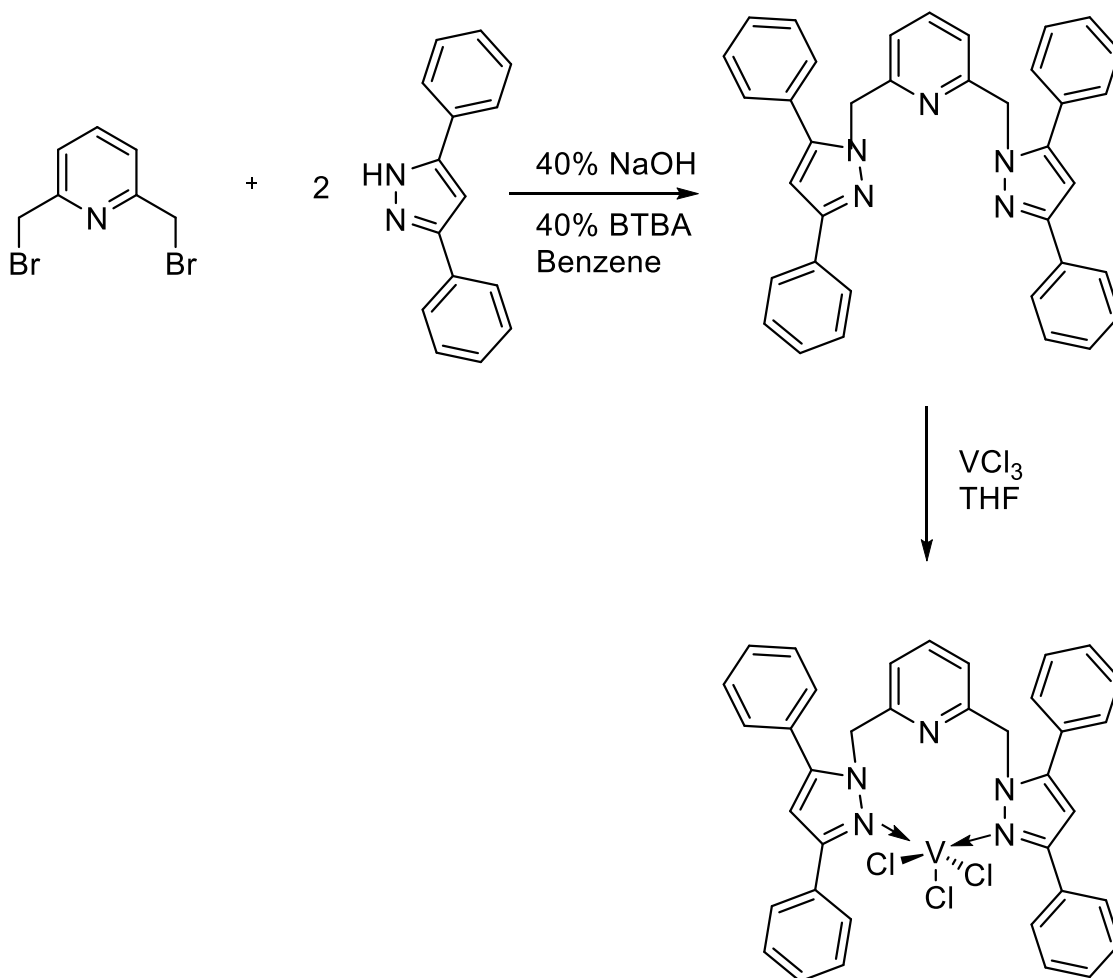


Schéma 9 : Exemple de structure pyrazole utilisé dans la catalyse

En plus, **Shen** et ses *coll* [79] ont mis au point la synthèse d'un complexe ayant comme ligand le pyridylpyrazole. En effet, ce ligand combiné avec le métal palladium (II) conduit à un complexe utilisé comme catalyseur dans la réaction de Suzuki dans des milieux aqueux sous irradiation micro-ondes.

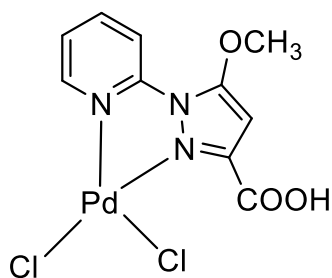


Figure 14 : Complexe catalysant la réaction de Suzuki

I.9.2.2. En Biologie

Sur ce même élan, beaucoup de chercheurs voient l'intérêt que ces dérivés pyrazoliques ont apporté sur la vie humaine en particulier dans le domaine biologique et pharmaceutique, ainsi les chercheurs continuent de synthétiser des ligands et complexes qui sont utilisés dans le traitement de quelques maladies comme l'inflammation, le cancer, la tuberculose, la cytotoxicité.

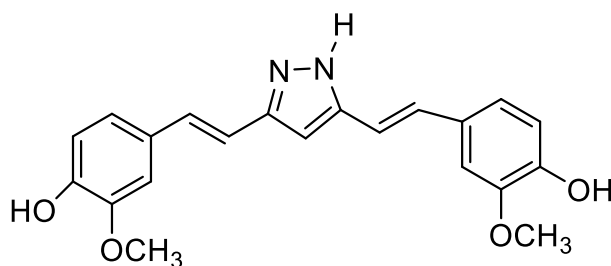


Figure 15 : Exemple d'un dérivé pyrazole ayant une activité inflammatoire sur l'intestin [80]

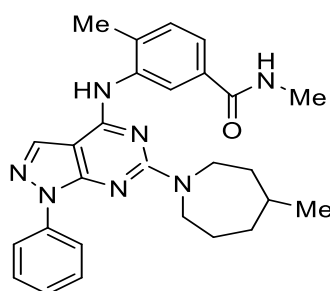


Figure 16 : Exemple de structure de ligand pyrazolique comme activité antiinflammatoire [81]

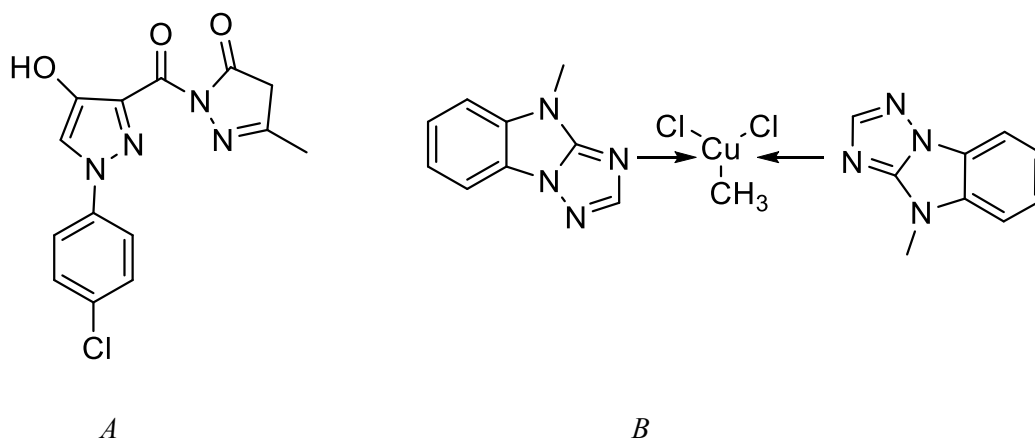


Figure 17 : Exemple de structure de l'activité anti-tumorale (A) et un facteur d'augmentation du cytotoxique (B) [82]

CHAPITRE II

SYNTHESES ET CARACTERISATIONS

CHAPITRE II. Synthèse et caractérisation

II. Généralités

Dans ce travail, nous allons mener une étude en rapportant la procédure de synthèse d'une série de ligands utilisés comme agents complexant avec certains métaux de transition.

Après avoir décrit la synthèse des ligands et complexes imines, la caractérisation spectroscopique a été une étape décisive dans l'identification de nos composés. Par conséquent, la spectrométrie de masse (SM), l'infrarouge (IR) ainsi que la résonance magnétique nucléaire (RMN) sont effectuées pour confirmer la structure des composés synthétisés afin de pouvoir faire la distinction entre les réactifs de départ et les produits formés. L'état l'avancement des réactions est suivi sur une plaque CCM.

II.1. Synthèse

II.1.1. Synthèse du ligand (L₁): (1E, 1'E)-N,N'-(ethane-1,2-diyl)bis(1-(2-méthoxyphenyl)menthanimine)

La condensation de l'éthylène diamine et du 2-méthoxybenzaldéhyde dans l'éthanol absolu chauffé sous reflux à 80°C durant 24 h, donne le produit L₁ sous forme de poudre blanche avec un rendement de 67% (Schéma 10).

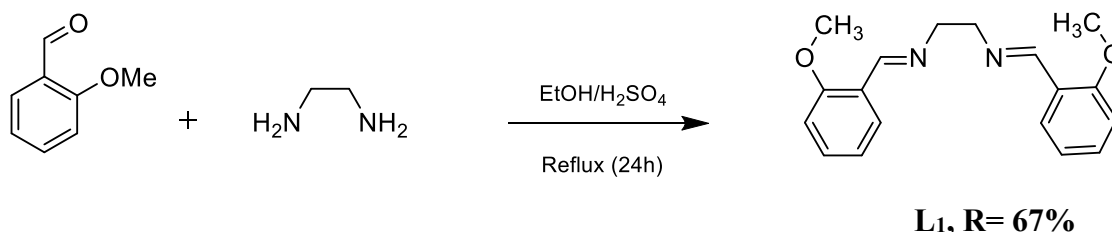


Schéma 10 : La réaction de formation du ligand L₁

II.1.1.1. Analyse par spectroscopie RMN-¹H

Une analyse structurale du ligand L₁ a été réalisée par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone sur un spectromètre (500 MHz) dans du CDCl₃ en utilisant comme référence interne le triméthylsilane (TMS).

Ce travail commence par la numérotation des pics des carbones par ordre décroissant sur le spectre de carbone en commençant par le plus déblindé. Cette numérotation sera reportée sur l'ensemble des projections des spectres.

La structure globale du ligand L₁ synthétisé est donnée ci-dessous, avec des numérotations des carbones :

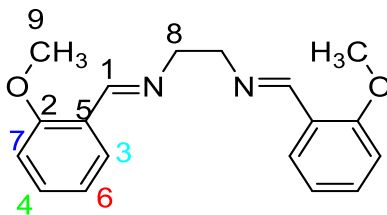


Figure 18 : Structure du ligand L_1 avec numérotation des carbones

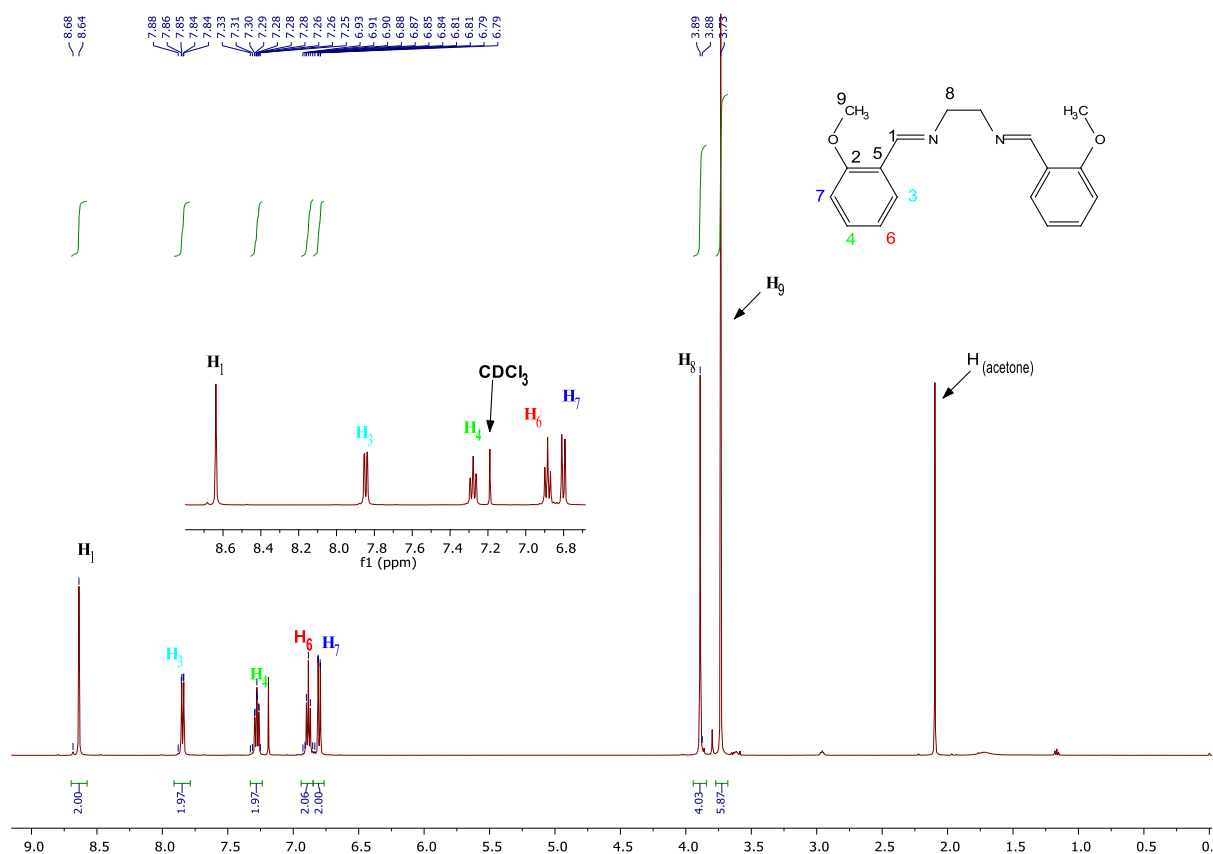


Figure 19 : Spectre RMN- ^1H du ligand L_1

Sur le spectre de proton du ligand L_1 , on note 7 signaux intégrant pour 9 protons.

Le noyau aromatique étant *ortho-disubstitué* avec des substituants différents, les quatre protons du noyau aromatique ne sont pas isochrones et donneront quatre signaux.

Les protons H_3 et H_4 sont déblindés par effet mésomère attracteur du groupement azométhine ($\text{HC}=\text{NR}$) tandis que les protons H_6 et H_7 sont blindés par effet mésomère donneur du groupement méthoxy ($\text{O}-\text{CH}_3$).

Le spectre RMN-¹H présente principalement des signaux entre 3,6 et 8,7 ppm car tous les carbones de la structure sont hybridés en sp² à l'exception du groupement méthoxy (C₉) et du carbone éthylénique (C₈) qui sont hybridés en sp³.

La résonance du signal singulet à **8,64 ppm** correspond au proton azométhine HC=N- qui est le plus déblindé (champs faible). Dans la zone aromatique, 4 signaux sont visualisés H₃, H₄, H₆ et H₇ sont identifiés ; leurs déplacements et leurs multiplicités raisonnent respectivement à **7,84 ppm** qui est identifié par un triplet (t) ; **7,26 ppm**, identifié par un doublet (d) ; **6,87 ppm**, raisonne sous la forme d'un triplet (t) ; **6,80 ppm**, qui est identifié sous la forme d'un doublet (d). A **3,72 ppm**, on a le signal des protons méthyléniques (H₉) qui sort sous la forme singulet (s) et qui intègre pour trois protons correspond au méthoxy (OCH₃). Les protons H₈ raisonnent sous la forme d'un singulet (s) à **3,86 ppm**

Tableau 1 : Principaux déplacements chimiques des protons du ligand L₁

Proton	HC=N-	H ₃	H ₄	H ₆	H ₇	H ₈	H ₉
δ (ppm)	8,64	7,84	7,26	6,87	6,80	3,86	3,72
Multiplicité	s	dd	td	t	d	s	s
J (Hz)	-	5	5	7,5	10	-	-

II.1.1.2. Analyse par spectroscopie RMN-¹³C/J-mod

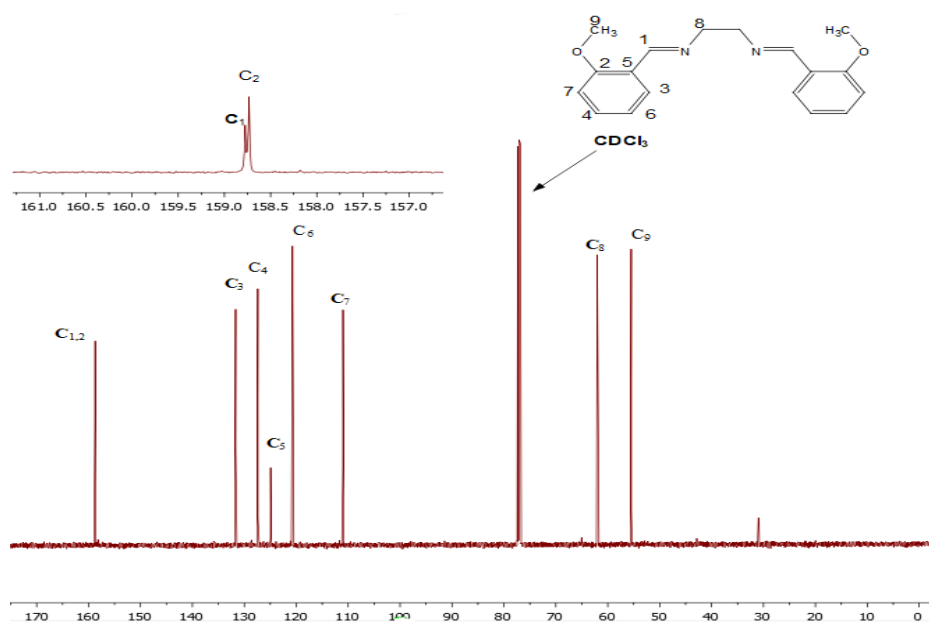
La molécule présente 18 carbones dont le spectre RMN-¹³C ne montre que 9 carbones à cause de sa symétrie. Il présente six (6) carbones aromatiques (2 carbones quaternaires et 4 carbones éthyléniques), 2 carbones aliphatiques et 1 carbone azométhine. Le signal qui résonne à 31 ppm correspond au carbone d'acétone qui peut être expliqué par le fait que le produit utilisé au départ était solubilisé dans de l'acétone et qui après séchage présente des traces de ce dernier. Le pic à **158,76 ppm** est attribué au carbone de l'imine C₁. Les carbones C₂, C₃, C₄, C₅, C₆ et C₇ sont des carbones aromatiques qui sortent respectivement vers **158,72 ; 131,60 ; 127,44 ; 124,95 ; 120,79 et 110,85 ppm**. Le carbone C₈ correspond au carbone aliphatique qui résonne à **62,41 ppm**. Enfin le signal à **55,42 ppm** correspond à la résonance de C₉ qui est le plus blindé.

Du fait de la superposition de certains carbones, le spectre J-mod, permet de mettre en évidence la nature des carbones, où la position des carbones comme les carbones quaternaires

et les méthylènes (C, CH₂) et les méthyles et les méthines (CH, CH₃) dépendent de la méthode spectrale utilisée. Nous observons trois signaux qui sont disposés vers le haut du spectre et qui correspondent aux carbones quaternaire et méthylène. Le carbone quaternaire C₂ résonne dans la même zone que le carbone azométhine C₁ identifié comme le plus déblindé vers **158,72 ppm**. Ensuite, le pic qui sort à **62,41 ppm** correspond au carbone méthylène C₈. Enfin, le quaternaire C₅ sort vers **124 ppm**. Les autres carbones comme les méthyles et les méthines (CH, CH₃) sont disposés vers le bas du spectre J-mod, tout en gardant la même position (même déplacement) que dans le spectre RMN-¹³C.

Tableau 2: Principaux déplacements chimique des carbones du ligand L₁

Carbones	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
δ (ppm)	158,76	158,72	131,60	127,44	124,95	120,79	110,85	62,41	55,42



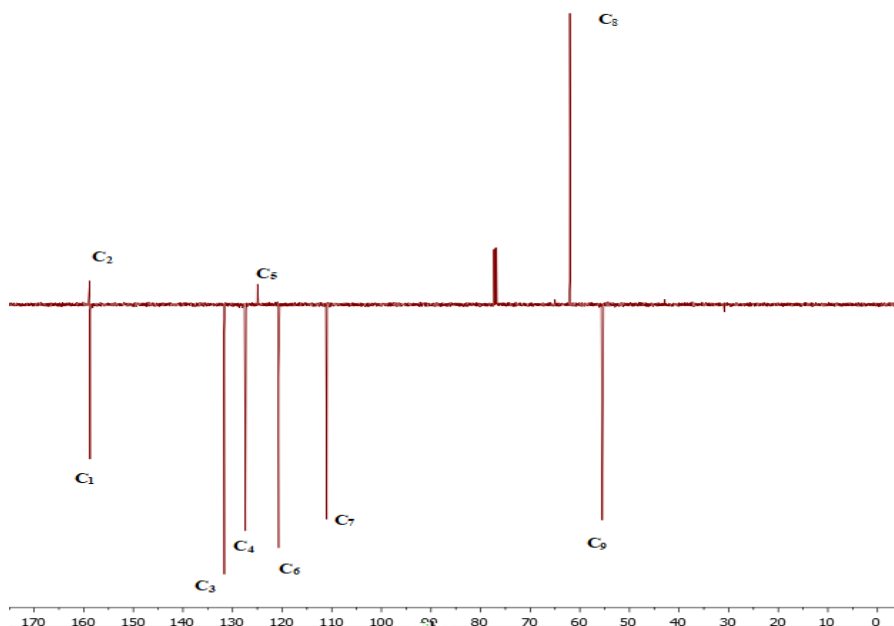


Figure 20 : Spectre RMN-¹³C et le spectre J-mod du ligand L₁

II.1.1.3: Analyse par spectroscopie RMN-¹H / COSY

Le spectre COSY, permettant de mettre en évidence le couplage de deux protons voisins. D'après ce spectre, les résultats donnés confirment leurs positions car nous notons des couplages entre le (H₇, H₄), (H₄, H₆) et (H₆, H₃). L'ensemble de ces couplages sont précisées dans le spectre COSY. [Voir Annexe 2](#)

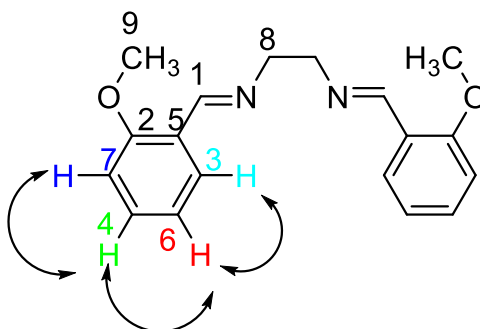


Figure 21 : Structural de L₁ présentant les couplages de COSY

II.1.1.4. Analyse spectroscopie de l'infrarouge du ligand L₁

L'analyse du ligand L₁ par infrarouge a été effectuée dans le domaine de fréquence allant de 450 à 4000 cm⁻¹. Il a été analysé sur un spectromètre Perkin Elmer. Le spectre infrarouge du (L₁) présente plusieurs bandes mais nous avons considéré que les bandes caractéristiques essentielles. En effet, la bande de vibration à 1633 cm⁻¹ correspond au groupement imine (C=N). Nous avons aussi une bande à 1462 cm⁻¹ correspondant à la vibration de valence des doubles liaisons (C=C). La bande de valence très intense à 1242 cm⁻¹ correspond au

groupement (C-O) asymétrique. Une bande très forte à 765 cm^{-1} est caractéristique d'un noyau aromatique *ortho-disubstitué* (4 protons) et une absorption à 3009 cm^{-1} est attribuée aux CH-aromatiques.

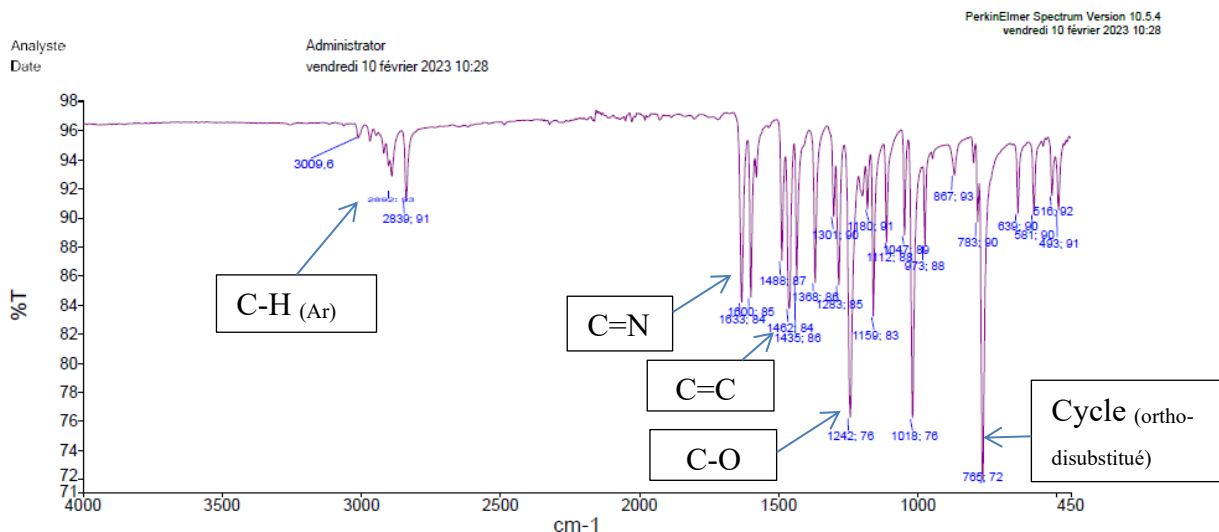


Figure 22 : Spectre infrarouge (I.R) du ligand L_1

II.1.2. Synthèse du précurseur (P_2) 3,5-diméthyl-1H-pyrazole

La condensation de l'hydrazine et du pentane-2,4-dione dans de l'éthanol absolu chauffé sous reflux à 80°C durant 18 h, donne le produit sous forme de poudre blanche avec un rendement de 33% (Schéma 11).

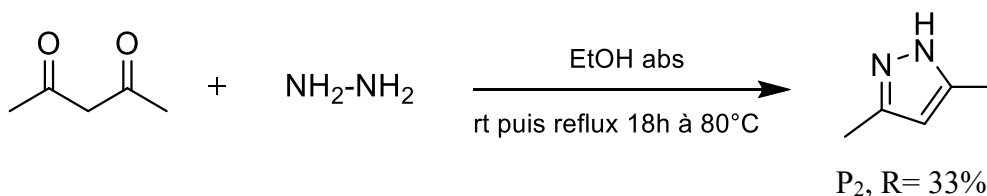


Schéma 11 : La réaction de la formation du précurseur P_2

II.1.2.1. Analyse par spectroscopie RMN- ^1H

Le spectre RMN- ^1H présente des signaux entre 2 et 7,5 ppm. Ce précurseur est numéroté selon l'attribution de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC)

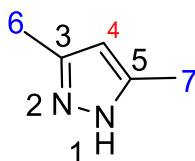


Figure 23 : La structure du précurseur P_2 avec sa numérotation

Le proton **H₄** résonne à **5,76 ppm** sous la forme d'un singulet (s) intégrant pour un (1) proton. Il est le plus déblindé que les autres protons et cela se justifie par l'effet mésomère attracteur. De plus, le signal à **2,20 ppm** qui sort sous forme d'un singulet (s) intègre pour six (6) protons. Ce signal, correspond à celui des protons des groupements méthyles (CH₃) ; c'est-à-dire **H₆** et **H₇**. Par ailleurs, nous observons l'absence du signal du proton lié à l'atome d'azote (-N-H). Cela peut s'expliquer par le fait qu'il est un proton labile, c'est à dire il est échangeable avec un proton deutéré.

L'ensemble des déplacements chimiques des protons P₂ sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3: Les déplacements chimiques des différents protons du précurseur P₂

Protons	H ₄	H ₆ , H ₇
δ (ppm)	5,76	2,20
Multiplicités	s	s

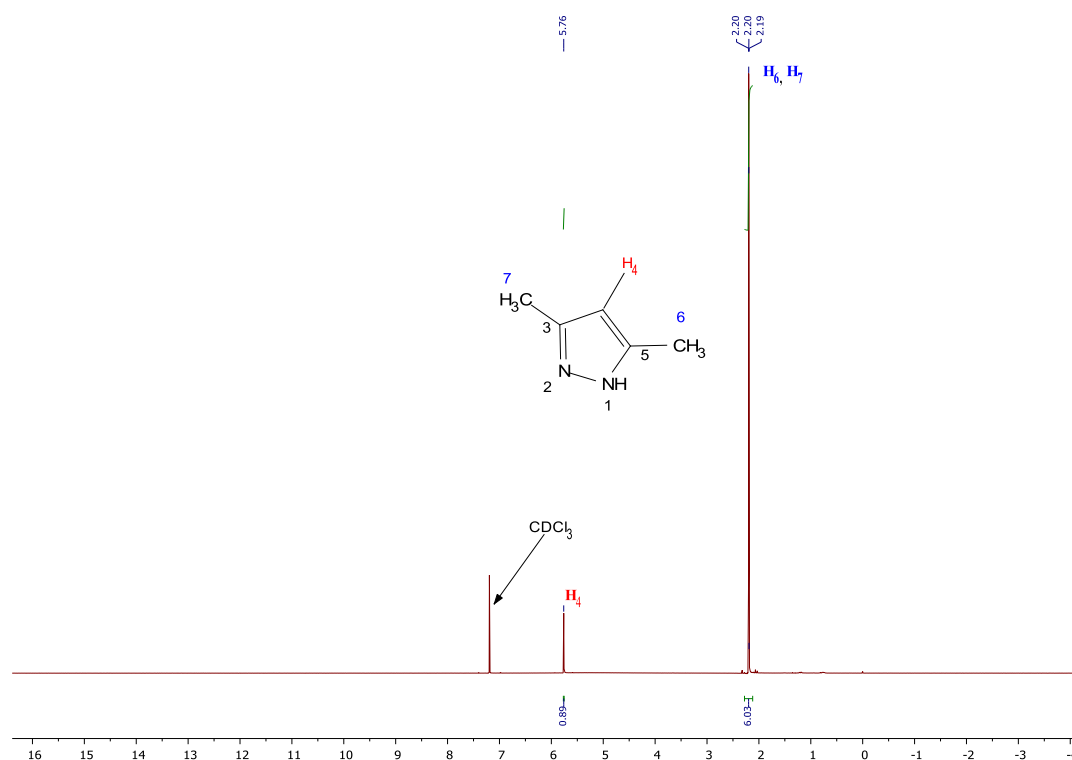


Figure 24 : Spectre de RMN-¹H du précurseur P₂

II.1.3. Synthèse du ligand L₂ tris(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)méthane

Le précurseur synthétisé est mélangé avec de l'iodure de tétrabutylammonium dans de l'eau distillée. Puis l'ajout progressive du carbonate de sodium dans le mélange augmente la vitesse

(efficacité) de la réaction. Ensuite, du chloroforme est ajouté au milieu réactionnel, puis le mélange est soumis au reflux à 80°C pendant trois (3) jours. Après refroidissement et filtration, un solide jaune pâle est obtenu à un rendement de 38% (Schéma 12).

Le schéma réactionnel est donné en dessous :

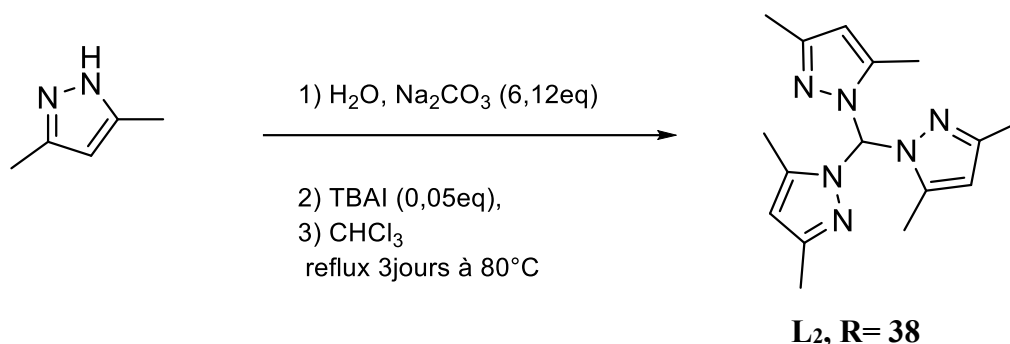


Schéma 12 : La réaction de formation du ligand L₂

II.1.3.1. Analyse par spectroscopie RMN-¹H

La numérotation de ce ligand L₂ est donnée selon le nom attribué par UICPA.

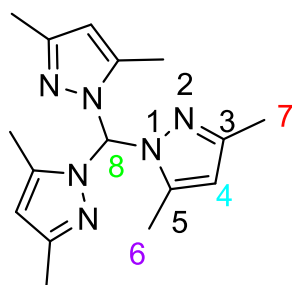


Figure 25 : Structure du ligand L₂ avec sa numérotation

Le spectre RMN-¹H (Figure 26) présente des signaux entre **1,80 ppm** à **8 ppm** du ligand L₂. Ce ligand est numéroté selon l'attribution du précurseur P₂.

Sur la molécule du L₂, on décompte vingt-deux (22) protons dont trois (3) protons aromatiques et dix-neuf (19) protons aliphatiques. Ces différents protons se traduisent sur la RMN-¹H à quatre (4) signaux, correspondant au déplacement chimique des protons. Par ailleurs, les protons de même environnement chimique peuvent se traduire sur un seul signal.

Ainsi, le signal singulet à **8,07 ppm** correspond au déplacement chimique du proton H₈ qui est le plus déblindé à cause de l'effet inductif attracteur des trois (3) atomes d'azote accentué par le pyrole. Les protons H₄ raisonnent sous la forme d'un singulet à **5,87 ppm** intégrant pour trois (3) hydrogènes. Enfin nous notons les déplacements H₇ et H₆ intégrant pour chacun neuf (9) protons sous la forme d'un singulet respectivement à **2,18** et **2,07 ppm**.

En outre, l'ensemble des déplacements des protons du ligand L₂ sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4 : les différents déplacements chimique des protons du L_2

Protons	H ₄	H ₆	H ₇	H ₈
δ (ppm)	5,87	2,07	2,18	8,07
multiplicités	s	s	s	s

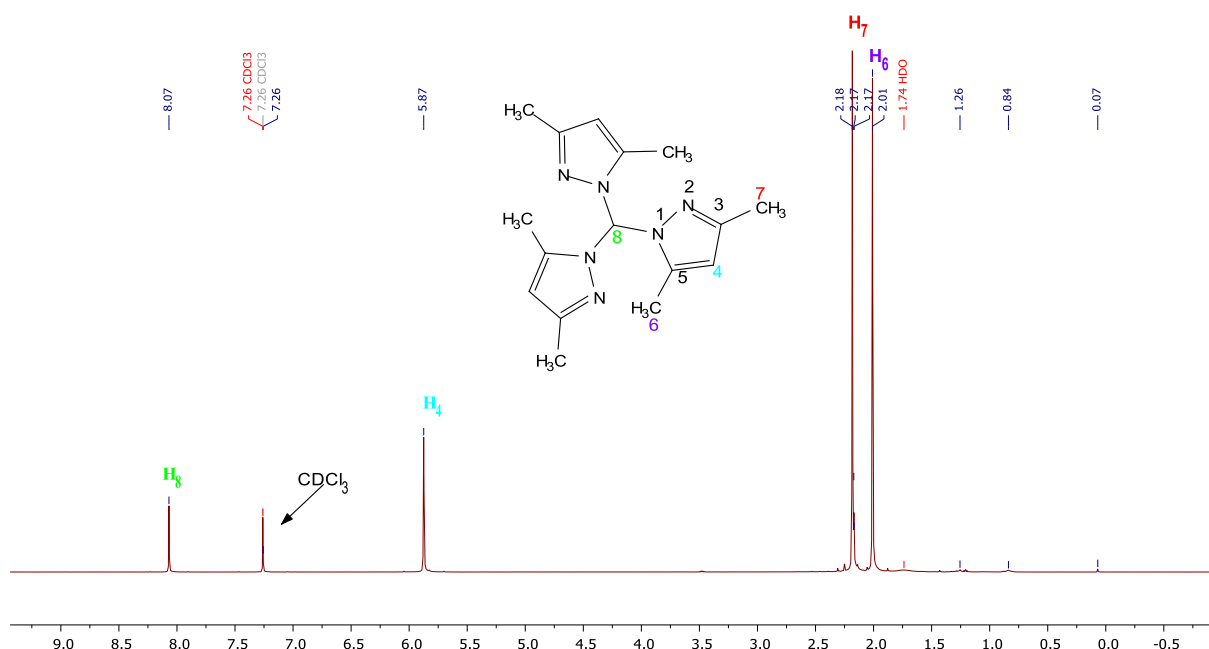


Figure 26: Spectre RMN- ^1H du ligand L_2 dans le CDCl_3 (500MHz)

II.1.3.2. Analyse par spectroscopie RMN- ^{13}C /J-mod

Le spectre présente seize (16) carbones dont neuf (9) aromatiques et sept (7) aliphatiques.

Le signal à **148,80 ppm** correspond à celui de **C₃**, le plus déblindé des carbones. Cela s'explique par l'effet de la liaison pie du pyrazole lié aussi à l'atome d'azote. Les signaux des carbones **C₅** et **C₄** sortent respectivement vers **140,83** et **107,51 ppm**. A **80,90 ppm**, on a le signal de **C₈** qui est moins déblindé comparé aux deux carbones précédents à cause de l'effet stérique des trois (3) cycles aromatiques. Enfin, les signaux de **C₇** et de **C₆** correspondent aux déplacements chimiques respectifs à **13,99** et **10,67 ppm**.

A partir du spectre de J-mod, nous identifions les deux carbones quaternaires **C₃** et **C₅** qui sont les seuls à être dirigés vers le bas contrairement aux autres carbones.

L'ensemble des différents déplacements des carbones du L_2 sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5 : Les différents déplacements chimiques des carbones du ligand L_2

Carbones	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
δ (ppm)	148,80	107,51	140,83	10,67	13,99	80,90

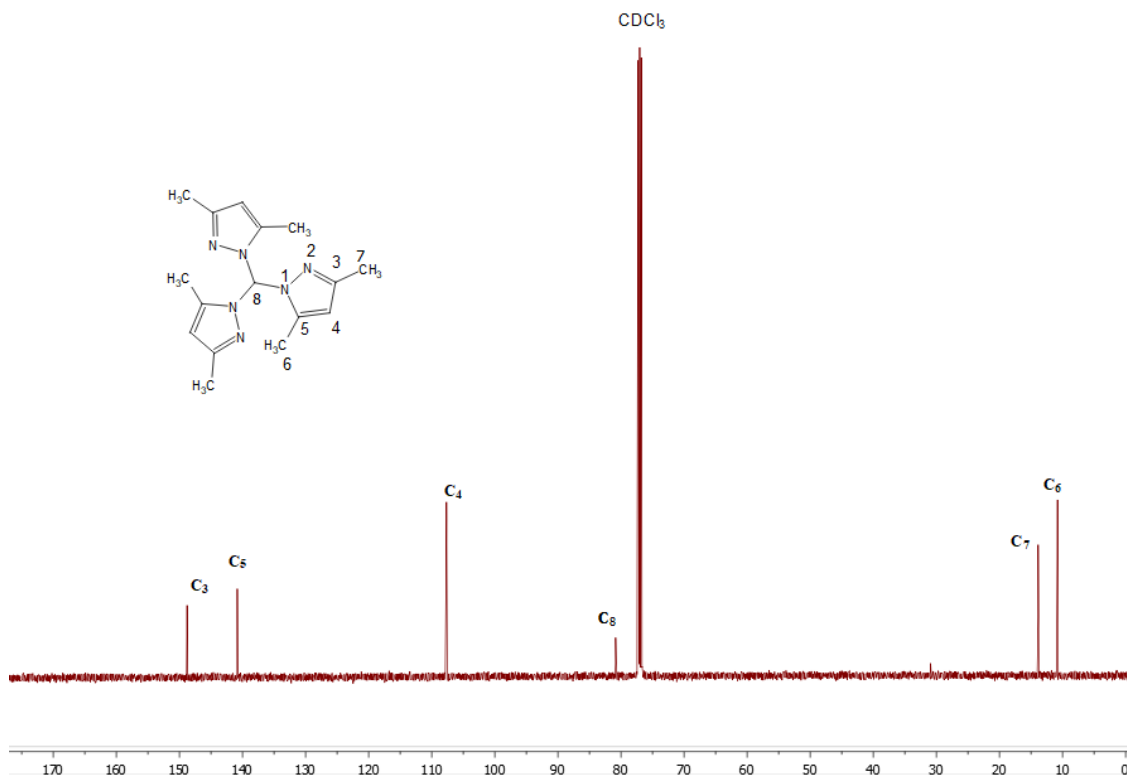


Figure 27 : Spectre RMN- ^{13}C du ligand L_2 dans le CDCl_3 (125MHz)

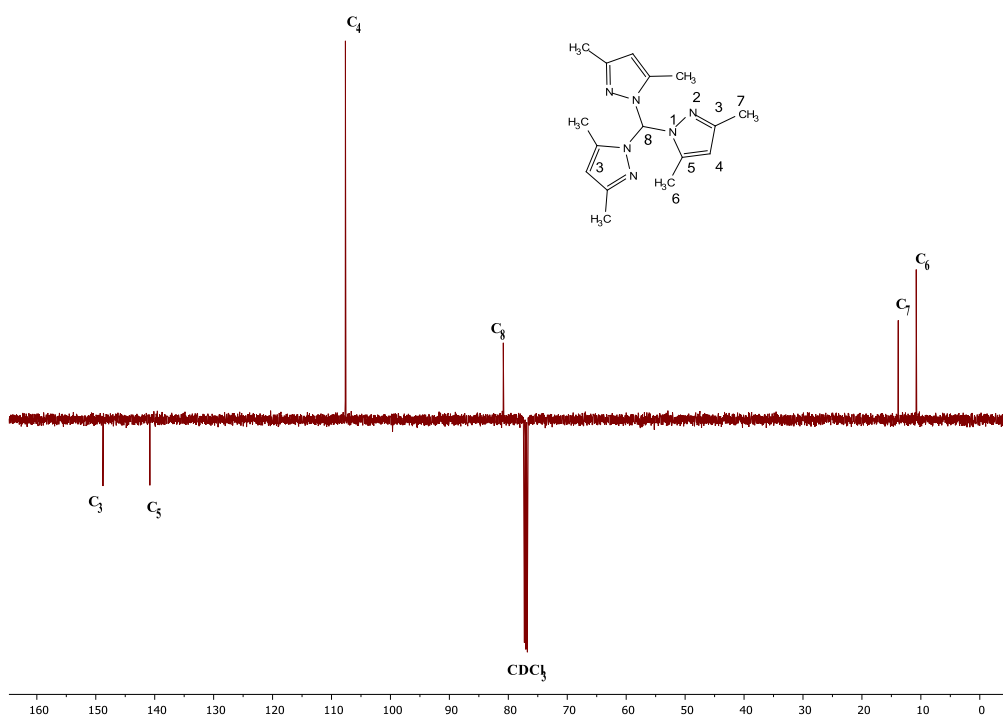


Figure 28 : Spectre J-mod du ligand L_2 dans le CDCl_3

II.1.3.3. Analyse par spectroscopie d'infrarouge(IR) du ligand L_2

L'analyse du ligand (L_2) par infrarouge a été effectuée dans le domaine de fréquence allant de 450 à 4000 cm^{-1} . Il a été analysé sur un spectromètre Perkin Elmer.

La vibration vers 2924 cm^{-1} correspond à la liaison $\text{C-H}_{(\text{Ar})}$ du cycle pyrazole. Nous avons aussi une bande vers 1559 cm^{-1} correspondant à la vibration des doubles liaisons ($\text{C}=\text{N}$) de la fonction énamine du noyau aromatique du pyrazole. Une bande d'élongation de (C-N) est observée vers 1329 cm^{-1} . En outre, la *métab substitution* du noyau aromatique entraîne des vibrations dans la zone $[700-827] \text{ cm}^{-1}$. L'absence de la bande de valence du carbonyle montre qu'il y a eu une condensation.

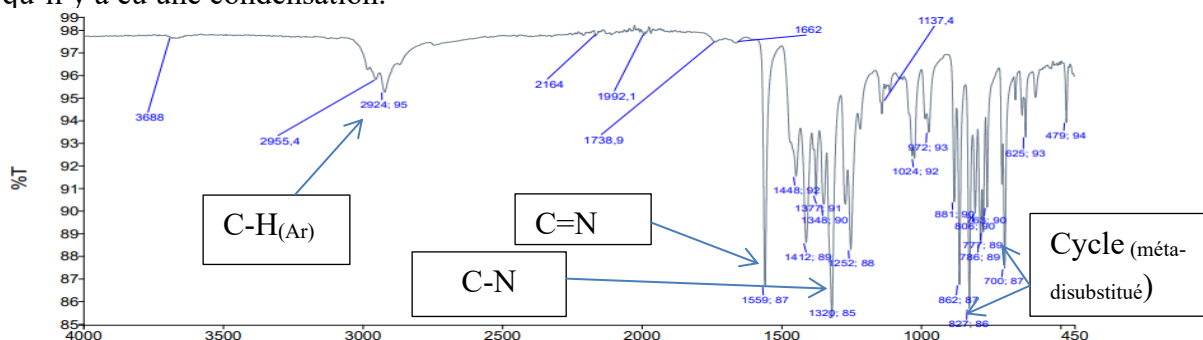


Figure 29 : Spectre d'infrarouge du ligand (L_2)

La totalité des bandes de vibration les plus significatives du ligand L_2 sont rassemblées dans le tableau qui suit.

Tableau 6 : L'ensemble des bandes de vibrations du ligand L_2

Groupements fonctionnels	Nombres d'ondes (cm^{-1})	Intensité de l'absorbance
C-H (Ar)	2975	Moyenne
C=N	1559	Fine
Cycle (métab-disubstitué)	700-827	Fines
C-N	1329	Fine

II.1.3.4. Analyse par spectroscopie de masse (SM) du L_2

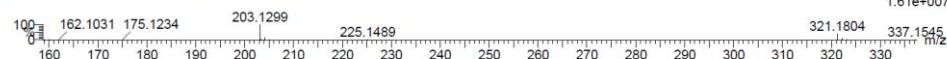
Elemental Composition Report

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0
 Element prediction: Off
 Number of isotope peaks used for i-FIT = 5

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions
 60 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)
 Elements Used:
 C: 0-16 H: 0-110 N: 0-6 F: 0-2 Na: 0-1

07-Mar-2023 11:49:00
 JLR_MEM_MeL 247 (2.304) Cm (246:251-(220:231+314:336))



Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	i-FIT	Norm	Conf (%)	Formula
321.1804	321.1804	0.0	0.0	8.5	78.4	n/a	n/a	C16 H22 N6 Na

Page 1

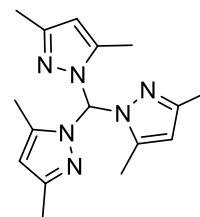


Figure 30 : Spectre de masse du ligand L_2

Le ligand L₂ est mis en œuvre par la spectroscopie de masse (SM) en mode TOF-MS en utilisant comme solvant le CDCl₃. Le spectre de masse haute résolution électro-spray en mode d'ionisation positif (SMHRES+) du ligand L₂, montre un pic moléculaire à m/z = **321,1804 u/a** avec une abondance relative de **100%** correspondant à la masse du ligand lié à l'atome de sodium en provenance de la base de départ (M+Na) avec une formule brute **C₁₆H₂₂N₆Na**. Avec la masse molaire du ligand égale à **298,1804 g/mol**.

II.1.4. Synthèse du précurseur (P₃) : 3,5-diphényl-1H pyrazole

Ce précurseur (P₃) est formé à partir du mélange de 1,3-diphénylpropane-1,3-dione et de l'hydrazine dans 100 ml d'éthanol absolu sous agitation d'abord à température ambiante durant quelques minutes puis sous reflux et sous azote à 80 °C durant 16 h. Après refroidissement, filtration et purification, un solide de couleur blanche est obtenu avec un rendement de 98%.

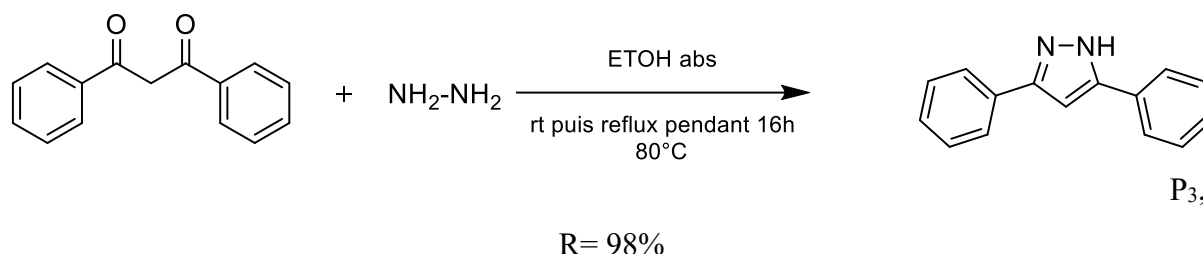


Schéma 13 : La réaction de formation du précurseur P₃

II.1.4.1. Analyse par spectroscopie RMN-¹H du précurseur P₃

Afin de confirmer la structure du P₃, des analyses structurales par RMN-¹H et du RMN-¹³C ont été effectuées sur un spectromètre effectué dans le chloroforme deutéré (CDCl₃), en utilisant le TMS comme la référence interne.

La numérotation des carbones de la structure globale du précurseur P₃ est donnée en dessous et elle est faite par ordre décroissant en commençant par le carbone le plus déblindé sur le spectre RMN-¹³C.

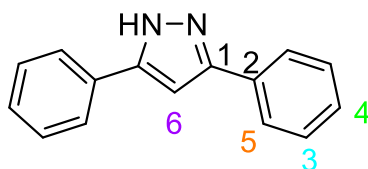


Figure 31 : Structure du précurseur P₃ avec sa numérotation

Ainsi, le spectre RMN-¹H indique la présence d'un doublet du signal H₅ déblindé à **7,64 ppm**, qui intègre pour quatre (4) protons. En outre, on note à **7,31 ppm** le signal doublet dédoublé H₃ qui intègre aussi pour quatre (4) protons. Cependant, la résonance H₄ à **7,25 ppm** sort sous

la forme d'un massif. Ensuite, à **6,75 ppm** correspond à la résonance **H₆** sortant sous la forme d'un singulet et qui est le plus blindé ce qui peut être expliqué par l'effet d'encombrement stérique des deux groupements phényle et qui intègre pour un proton. Cependant, on note l'absence du proton lié à l'atome d'azote dans la RMN-¹H, ce qui pourrait être expliqué est que celui-ci a un caractère labile c'est-à-dire que c'est un proton échangeable avec le deutéré du solvant (CDCl₃).

Les différents déplacements chimiques des protons du P₃ sont donnés dans le tableau ci-dessous:

Tableau 7 : L'ensemble des déplacements chimiques des protons du précurseur P₃

Protons	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆
δ (ppm)	7,31	7,25	7,64	6,75
Multiplicités	t	dd	m	s
Constante de couplage (Hz)	5	5	10	-

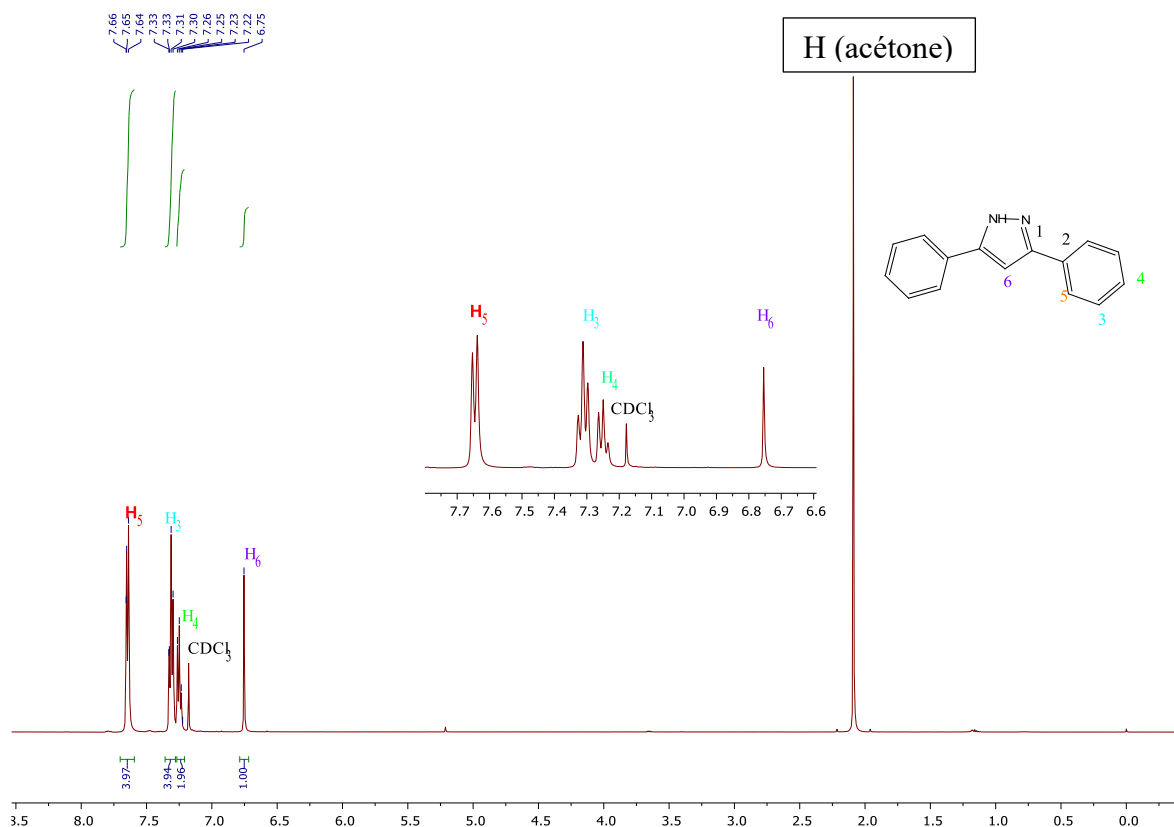


Figure 32 : Spectre RMN-¹H du précurseur P₃ dans le CDCl₃ (500MHz)

II.1.4.2. Analyse par spectroscopie RMN-¹³C/ DEPT 135° du précurseur P₃

Le spectre RMN-¹³C du précurseur (P₃) indique la présence de six (6) carbones aromatiques. Ainsi, les deux résonances les plus déblindés correspondent aux carbones C₁ (Ar) lié à l'atome d'azote du cycle pyrazole à 148,48 ppm et C₂ à 131,24 ppm lié au carbone aromatique du phényle relié par le cycle pyrazole.

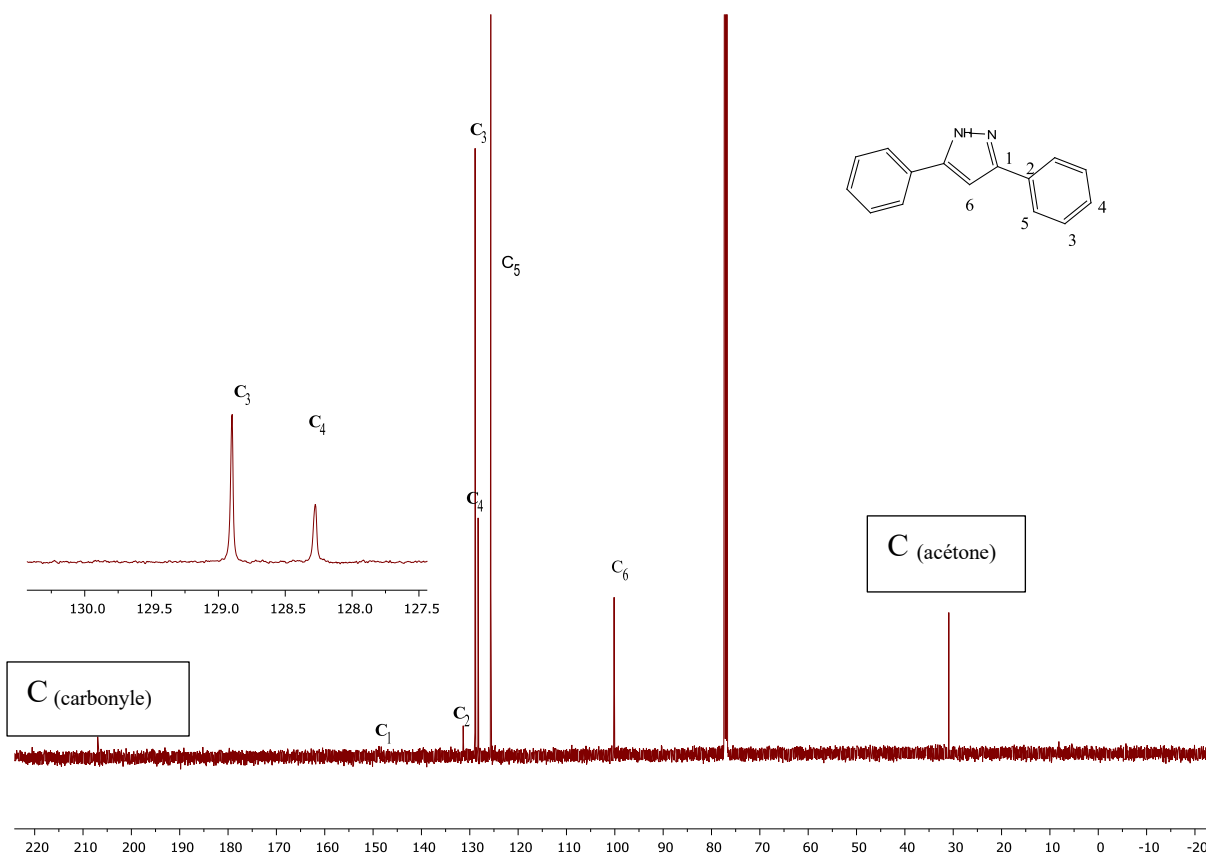
Le DEPT-135° montre la disparition de ces deux résonances. Il s'agit des deux carbones quaternaires C₁ et C₂ de la structure (P₃).

En outre, nous observons les résonances des trois autres carbones aromatiques C₃, C₄ et C₅ qui sortent respectivement à **128,83; 128,24** et **125,54 ppm**. Enfin, le carbone aromatique C₆ qui est le plus blindé apparaît à **100,04 ppm** correspondant au CH du cycle pyrazole.

Les différents déplacements des carbones du P₃ sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 8 : L'ensemble des déplacements des carbones du précurseur P₃

Carbones	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
δ (ppm)	148,48	131,24	128,83	128,24	125,54	100,04



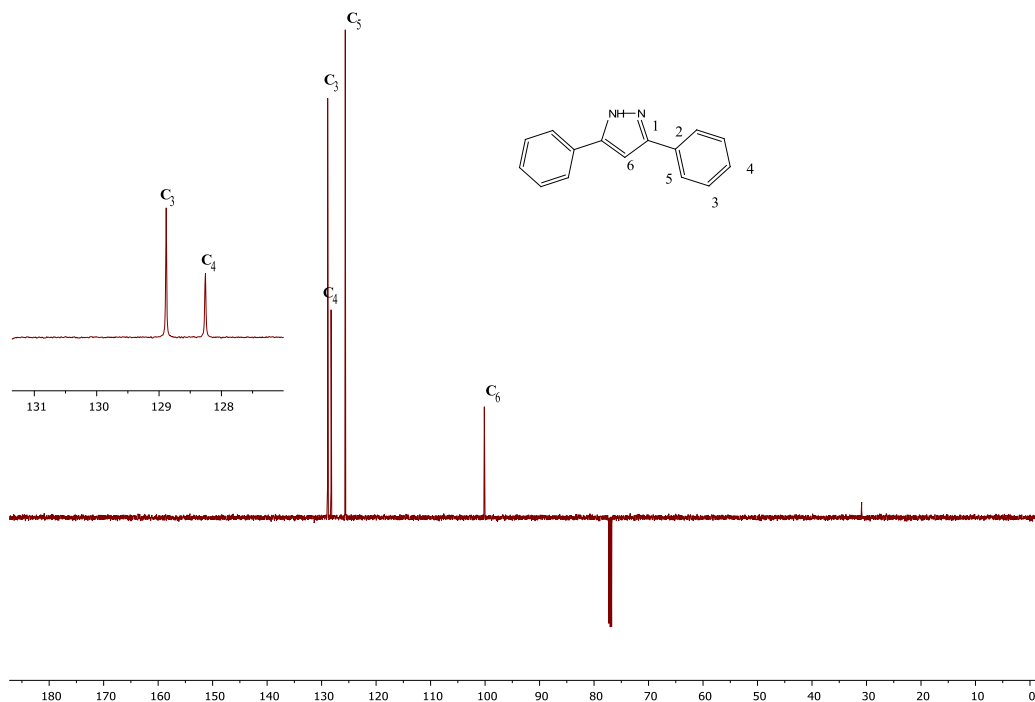


Figure 33: Le spectre RMN- ^{13}C / DEPT 135° du précurseur P_3 dans le CDCl_3

II.1.4.3. Analyse par spectroscopie COSY du précurseur P_3

Le spectre COSY montre que le proton H_5 est en couplage avec le proton H_3 (H_5/H_3) de même que H_3 avec H_4 (H_3/H_4), ce qui veut donc dire que les protons H_5 et H_3 sont dans le même système de spin de même que H_4 ($\text{H}_5\text{-H}_3$) et ($\text{H}_3\text{-H}_4$). Voir Annexe 3

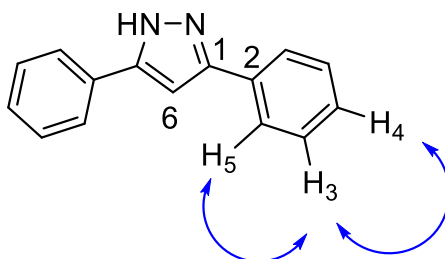


Figure 34 : Couplages de COSY du précurseur (P_3)

II.1.4.4. Analyse par spectroscopie d'infrarouge du précurseur P_3

L'analyse du précurseur (P_3) par infrarouge a été effectuée dans le domaine de fréquence allant de 450 à 4000 cm^{-1} . Il a été analysé sur un spectromètre Perkin Elmer.

La vibration vers 1558 cm^{-1} correspond à la vibration des doubles liaisons ($\text{C}=\text{C}$) du noyau aromatique pyrazole. Nous avons aussi la vibration (C-N) vers 1329 cm^{-1} . La bande de vibration $\text{C-H}_{(\text{Ar})}$ est repéré à 2921 cm^{-1} . En outre, la méta-substitution du noyau aromatique entraîne des vibrations vers $[758\text{-}836\text{ cm}^{-1}]$.

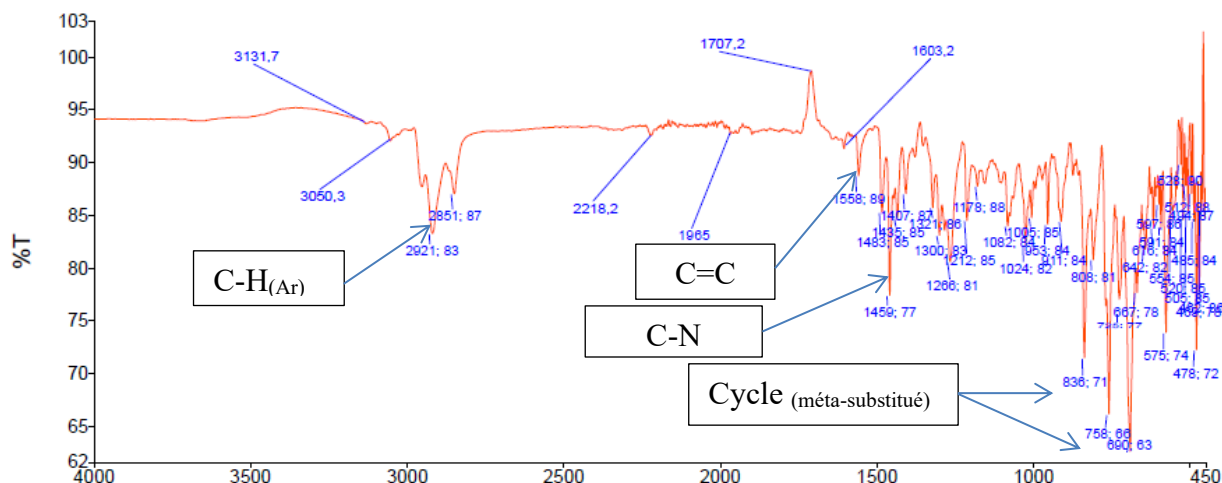


Figure 35 : Le spectre infrarouge du précurseur (P₃)

L'ensemble des vibrations caractéristiques du précurseur P₃ sont données ci-dessous :

Tableau 9 : les différentes bandes de vibrations du précurseur P₃

Groupement fonctionnel	Nombres d'ondes (cm-1)	Intensités de l'absorbance
C-H(Ar)	2921	Moyenne
C=C	1558	Faible
Cycle (méta substitué)	758-838	Fine
C-N	1459	Moyenne

II.1.5. Synthèse du ligand L₃

Le ligand (L₃) est obtenu par une condensation du précurseur (P₃) sur de l'iodure de tétrabutylammonium dans de l'eau distillée. L'ajout progressif du carbonate de sodium dans le mélange augmente l'efficacité de la réaction, ensuite, du chloroforme est ajouté dans le milieu réactionnel puis le mélange est soumis au reflux pendant trois (3) jours à 80°C. Après refroidissement, filtration et purification, un solide jaune pâle est obtenu avec un rendement de 37%.

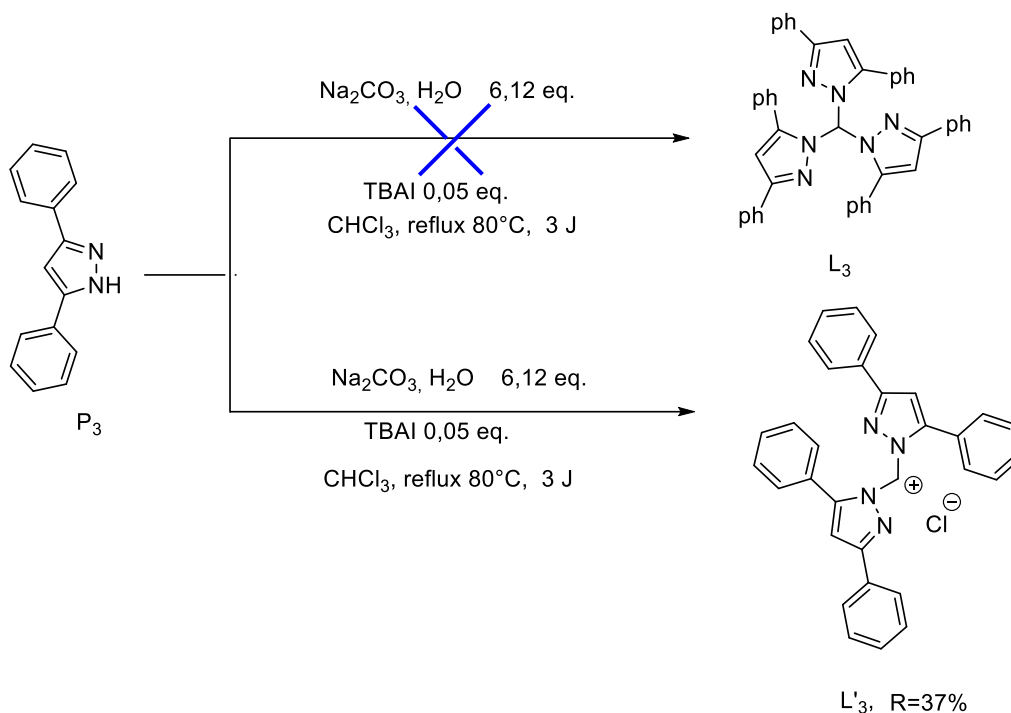


Schéma 14 : La réaction de formation du ligand (L'3)

L'Objectif de cette réaction était de former le ligand (L₃) cependant nous avons puis obtenir seul le ligand (L'3) qui est un composé ionique et cela peut être expliqué par le gêne stérique avec les groupements phényle du ligand (L₃).

II.1.5.1. Analyse par spectroscopie RMN-1H du ligand (L'3)

Afin de confirmer la structure du ligand (L'3), des analyses structurales par résonances magnétiques nucléaires du proton RMN-¹H et du carbone RMN-¹³C ont été effectuées sur un spectromètre dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) en utilisant comme référence interne le TMS (triméthylsilane).

La numérotation des carbones de la structure globale du ligand (L'3) est donnée en dessous, et elle est basée selon le carbone le plus déblindé de façon décroissante sur le spectre RMN-¹³C.

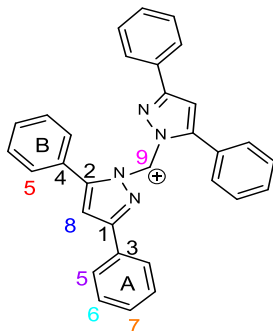


Figure 36 : Structure du ligand (L'3) avec sa numérotation des carbones

Ce ligand (L'_3) renferme vingt-trois (23) protons dont 22 protons aromatiques et un (1) proton aliphatique.

Le signal à **7,75 ppm** est le plus déblindé et correspond aux protons $H_{5(A)}$ qui résonnent sous la forme d'un triplet intégrant pour 4 protons. Puis à **7,29 ppm**, nous avons un triplet qui correspond aux protons $H_{5(B)}$ qui intègrent pour 4 protons. Ensuite à **7,19 ppm**, nous observons le signal des protons H_6 qui résonnent sous la forme d'un multiplet ; au même niveau on retrouve le pic du solvant ($CDCl_3$). Ensuite, le signal à **7,10 ppm** correspond à celui des protons H_7 et qui résonnent sous la forme d'un triplet pour 4 protons. Puis les signaux à **6,7** et **6,52 ppm** correspondent respectivement aux déplacements chimiques des protons H_8 et H_9 . Ces protons résonnent respectivement sous la forme d'un doublet et d'un singulet.

L'ensemble des déplacements chimiques des protons du (L'_3) sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 10 : Les différents déplacements chimiques des protons du ligand (L'_3)

protons	δ (ppm)	multiplicités	Constantes de couplage (Hz)
$H_{5(A)}$	7,75	t	5
$H_{5(B)}$	7,29	t	5
H_6	7,19	q	10
H_7	7,10	t	10
H_8	6,70	d	5
H_9	6,52	s	-

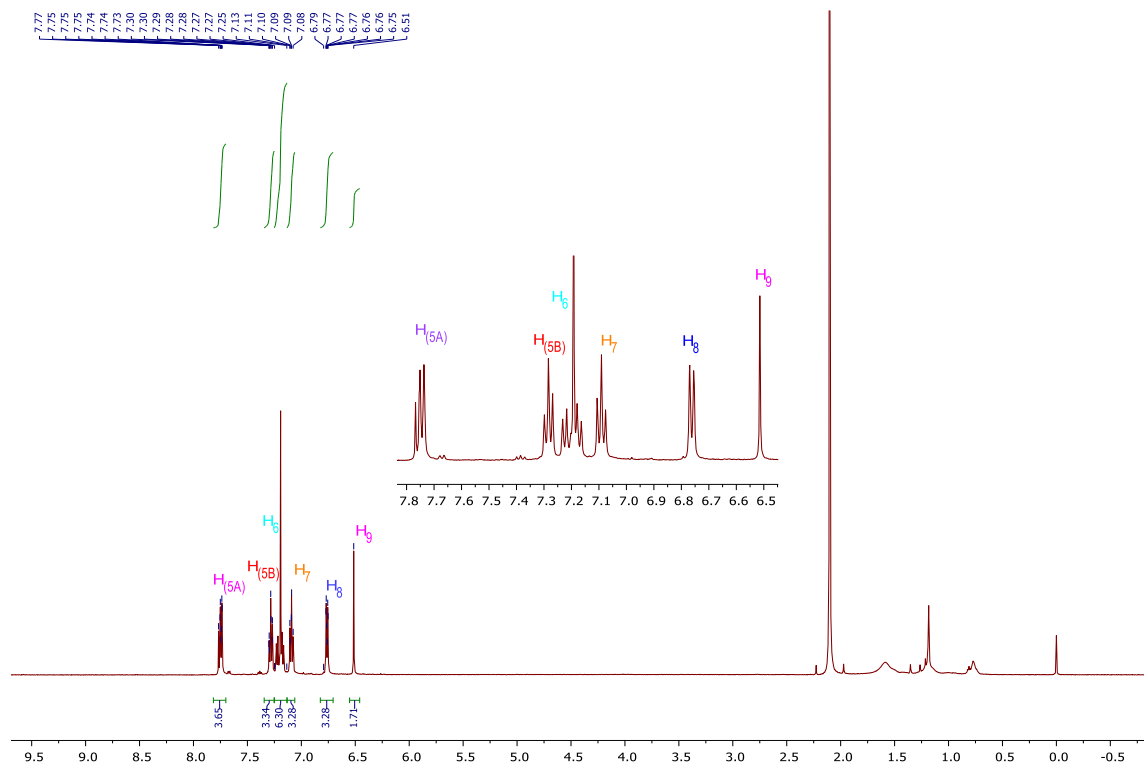


Figure 37 : Spectre RMN-¹H du ligand (L'₃) dans le CDCl₃

II.1.5.2. Analyse par spectroscopie RMN-¹³C du ligand (L'₃)

Le spectre RMN-¹³C renferme 31 carbones dont 30 carbones sont aromatiques et un (1) carbone aliphatique.

Les signaux C₁, C₂ et C₃ qui sortent respectivement à **151,38 ppm**, **145,18 ppm** et **133,05 ppm**, correspondent aux carbones les plus déblindés, dont chaque signal de ces carbones compte pour deux (2) carbones. Ce qui peut être expliqué ce blindage est par l'effet la conjugaison des deux noyaux aromatiques. Puis les signaux C₄, C₅, C₆ et C₇ résonnent respectivement à **128,85 ppm** (2 carbones), **128,65 ppm** (8 carbones), **128,26 ppm** (4 carbones) et **127,71 ppm** (8 carbones). Ensuite, le signal C₈ sort à **126,02 ppm** enfin, le signal C₉ qui sort à **105,02 ppm** compte pour un (1) carbone.

Ainsi, l'ensemble de ces analyses sont donnés dans le tableau ci-dessous

Tableau 11 : L'ensemble des déplacements des carbones du ligand (L'₃)

Carbones	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
δ (ppm)	151,38	145,18	133,05	128,85	128,65	128,26	127,71	126,02	105,02

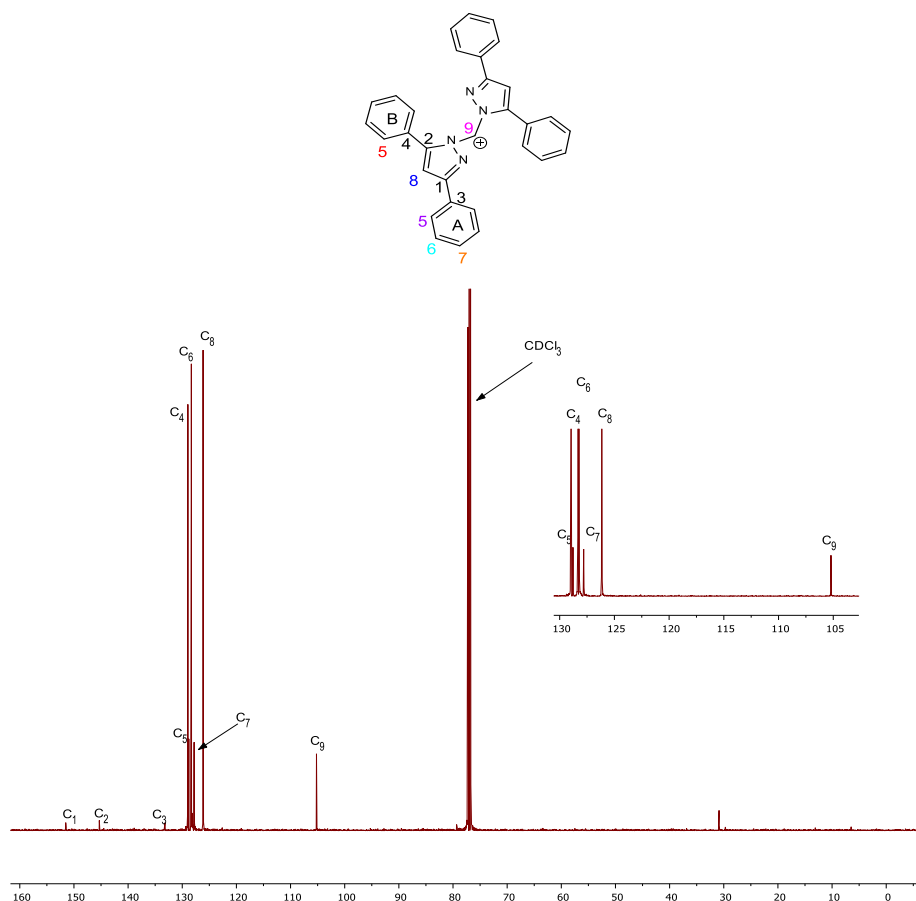


Figure 38 : Spectre RMN- ^{13}C du ligand (L'_3)

II.1.5.3. Analyse par spectroscopie d'infrarouge du ligand (L'_3)

L'analyse du ligand (L'_3) par infrarouge a été effectuée dans le domaine de fréquence allant de 450 à 4000 cm^{-1} . Il a été analysé sur un spectromètre Perkin Elmer.

La vibration vers 2921 cm^{-1} correspond à la liaison $\text{C-H}_{(\text{Ar})}$ du cycle pyrazole. Nous avons aussi une bande vers 1739 cm^{-1} correspondant à la vibration ($\text{C}=\text{N}$) du noyau aromatique pyrazole. Nous avons également constaté une vibration ($\text{C}=\text{C}$) vers 1558 cm^{-1} . En outre, nous observons aussi la vibration (C-N) qui correspond à la bande 1459 cm^{-1} .

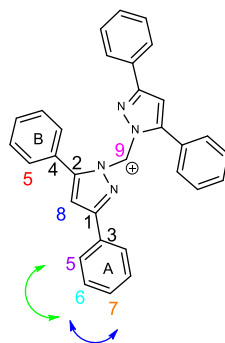


Figure 41 : Les différentes couplages de COSY du ligand L_3

II. 1.6. Complexe du ligand L_2 avec le métal de fer

Dans 12 ml d'une solution d'éthanol, nous ajoutons (1 eq) de 334 mg (1,68 mmol) de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Puis nous ajoutons 500 mg (1,68 mmol) du ligand (L_2) en quantité équimolaire dans de 18 ml d'éthanol. Après 5h sous la température ambiante du mélange réactionnel, un solide orange est obtenu après un lavage avec le méthanol et séchage à vide. Le filtrat a été concentré sous pression réduite et nous obtenons un rendement de 80 %.

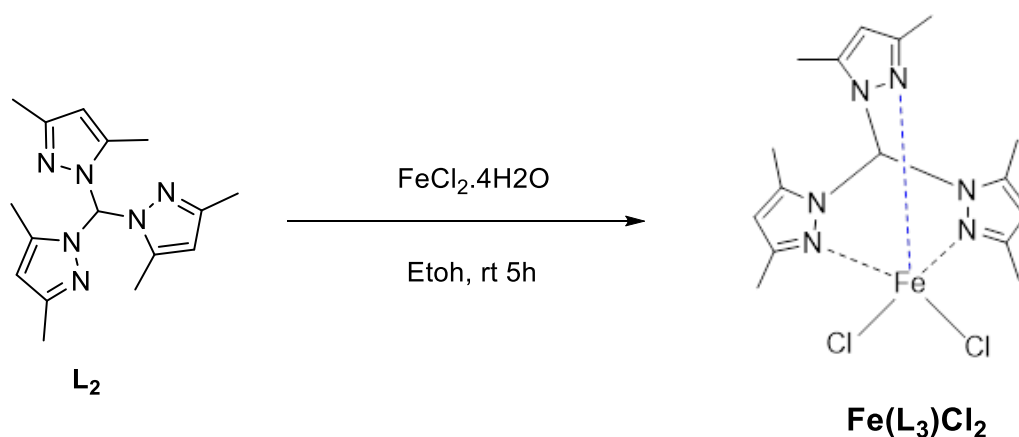


Schéma 15 : Complexe du Fer avec le ligand L_2

II.1.6.1. Analyse par spectroscopie de RMN- 1H du ligand L_2 avec le fer

Le déplacement chimique du proton H_8 du ligand L_2 de 8,0 ppm à 7,29 ppm montre la complexation du ligand avec le fer pour former le complexe $Fe(L_3)Cl_2$. Voir annexe 4

II.1.6.2. Analyse par spectroscopie infrarouge IR du complexe de L_2 avec le métal de fer

L'apparition de la bande intense vers 1738 cm^{-1} pourrait être justifiée par la coordination de l'azote de la fonction énamine.

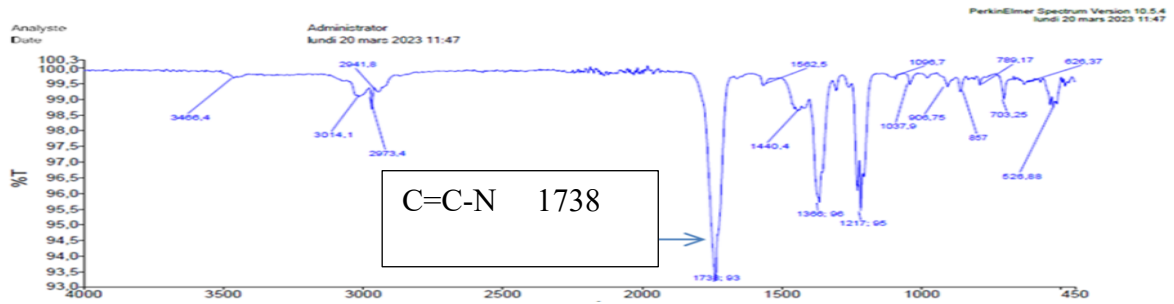
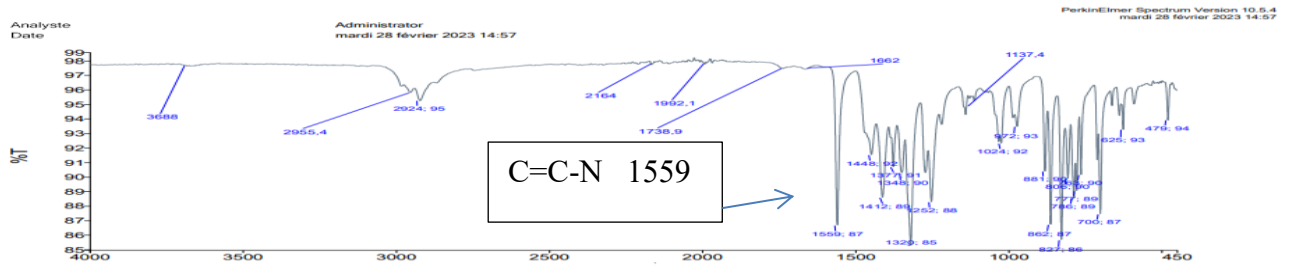


Figure 41 : Spectre d'infrarouge du ligand (L₂) et le complexe (C₂) avec le métal de fer

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALES

Chapitre III : Partie expérimentale

III. Généralités

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 500 MHz. Les informations de RMN du proton (^1H) sont données dans le format suivant : multiplicité s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, m, multiplet ; td, triplet dédoublé ; dd, doublet dédoublé, constante (s) de couplage (J) en Hertz (Hz), nombre de proton. Les spectres de RMN du carbone sont rapportés en ppm (δ) par rapport à CDCl_3 (δ 77,16) sauf indication contraire.

Les analyses spectroscopiques (RMN, IR et SM) de ligands et le complexe synthétisés ont été effectuées dans le Laboratoire Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT) ENSICAEN Université Basse-Normandie en France.

Les rendements sont donnés en produits purifiés par rapport à la quantité du produit de départ transformé. Pour toute expérience sous condition anhydre, la verrerie est séchée dans une étuve thermostatée à 100°C . Certaines complexations ont été réalisées sans avoir fait au préalable les analyses spectroscopiques des ligands utilisés.

III.1. Techniques et appareils utilisés

III.1.1. La filtration

La filtration consiste à séparer les phases liquide et solide d'un mélange hétérogène. Il existe plusieurs types de filtration :

➤ Filtration simple

Elle se fait en utilisant la gravité pour filtrer le mélange. Le mélange est versé par le haut sur du papier filtre installé sur un entonnoir et le liquide coule au fond. Le solide est laissé sur le papier filtre.

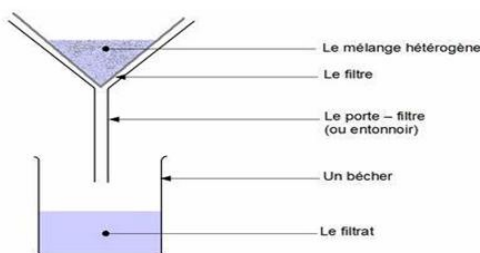


Figure 43 : Schéma de montage d'une filtration simple

➤ Filtration sous vide

Cette méthode a l'avantage d'être rapide et de permettre entre autre de recueillir des cristaux sans abimer.

L'appareillage extrême simple, consiste essentiellement en un entonnoir de Buchner dont le col passe dans un bouchon à trous fixé sur une fiole conique en verre épais en tubulure d'où par un caoutchouc à vide allant à la trompe à eau par l'intermédiaire d'un flacon de garde. On place une rondelle de papier filtre sur la fond du Buchner, on verse le mélange et on ouvre la trompe. Le solide est retenu sur le (filtre) Buchner et enfin on procède au séchage [83].

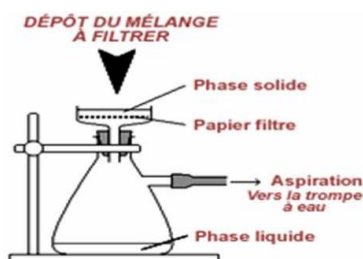


Figure 44 : Schéma de montage d'une filtration par Buchner

III.1.2. La chromatographie

Mikhaïl Tswett (1872-1919), le botaniste russe fut en 1906, le premier à utiliser le terme de chromatographie. La chromatographie est une technique d'analyse qualitative et quantitative dans lequel l'échantillon contenant une ou plusieurs substances est entraîné par un courant de phase mobile, qui peut être liquide, gaz ou fluide supercritique, le long d'une phase stationnaire, qui peut être du papier, de la gélatine, de la silice etc. Chaque substance se déplace à une vitesse donnée, dépendant de ses caractéristiques (polaire, non polaire, ionique, etc.) [84]. Le principe est basé sur les différences d'affinité des composés du mélange avec la phase stationnaire et la phase mobile [85]. Il existe de nombreux de types chromatographies où on peut les classer selon la nature de la phase mobile : la chromatographie sur couche mince, la chromatographie sur colonne et la chromatographie en phase gazeuse (mais durant notre stage, on s'est basé uniquement sur la chromatographie sur couche mince).

La chromatographie sur couche mince (C.C.M) est apparue à 1938 par Izmailov et Scraiber. Le principe de C.C.M repose sur l'identification des composés du mélange. En contrepartie, l'analyse est uniquement qualitative et ne permet pas le dosage d'un composé.

La **chromatographie sur couche mince** s'effectue généralement sur une fine couche de silice (phase stationnaire) déposée sur un support. Le mélange à étudier est ensuite posé à l'aide d'un capillaire (pipette Pasteur par exemple ou micropipette) à environ 1 cm du bord puis placé dans une cuve contenant l'éluant. Le niveau de l'éluant devant être en dessous du

produit déposé. La cuve de chromatographie est ensuite refermée par un couvercle. L'éluant migre sur la plaque de silice par capillarité et entraîne les composés du mélange étudié. Si les vitesses de migration des composés sont différentes, ils seront séparés, Il y a plusieurs façons d'identifier les endroits où se trouvent les produits ainsi séparés : La plaque de chromatographie est lue directement si les composés sont visibles (colorés), ou placée sous une lumière UV si ils sont fluorescents. Ils peuvent également être révélés en pulvérisant un révélateur qui réagira chimiquement avec les produits (en les détruisant) et dont le résultat sera coloré. (Ex : une solution d'acide sulfurique puis chauffé dans une étuve).

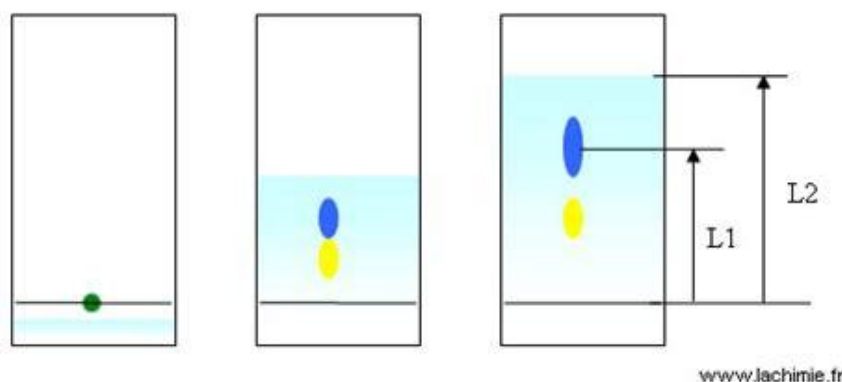


Figure 45 : Exemple d'éluion en C.C.M

Nous déterminons ensuite le rapport frontal R_f : L_1/L_2 , qui est le rapport de la distance parcourue par le composé divisée par la distance parcourue par l'éluant. Ce paramètre nous indiquera une bonne séparation des composés [87].

III.1.3. La spectroscopie

La spectroscopie est l'étude du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par les atomes ou les molécules. Elle fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules grâce à l'analyse de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière [88]. En effet, la caractérisation des produits réactionnels est basée essentiellement sur les méthodes spectroscopiques. Lorsqu'une molécule est soumise à une radiation électromagnétique elle absorbe une certaine quantité d'énergie ce qui entraîne des modifications atomiques ou moléculaire. [89] On obtient plusieurs types d'excitation suivant le rayonnement de la radiation. Les méthodes utilisées dans ce travail sont :

- Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du carbone (RMN ^1H et ^{13}C) (excitation spins électronique) ;
- Spectroscopie Infrarouge (IR) (déformation des liaisons) ;

- Spectrométrie de masse.

III.1.3.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN (résonance magnétique nucléaire) est une technique qui permet d'étudier la matière, cette dernière peut être à la fois l'état liquide et l'état solide. Elle est née en 1946, qui est la première méthode utilisée par les chimistes organiciens pour déterminer la structure des molécules.

Le principe repose sur l'interaction entre le noyau de l'atome d'hydrogène (proton) ou du carbone et un champ magnétique fort.

Un spectre RMN se présente de la manière suivante :

- Sur l'axe des ordonnées, une unité arbitraire proportionnelle à l'intensité du signal ;
- Sur l'axe des abscisses, la fréquence de résonance convertie en une grandeur appelée « Déplacement chimique ». Il est noté δ et s'exprime en partie par million noté (ppm) et est caractéristique de l'environnement autour des atomes d'hydrogène [90].

Les constantes de couplage, notées J , sont exprimées en Hertz (Hz). La multiplicité des signaux est rapportée à l'aide des abréviations : singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q), multiplet(m) [91].

Des tables de déplacement chimique peuvent être utilisées pour orienter l'analyse du spectre RMN.

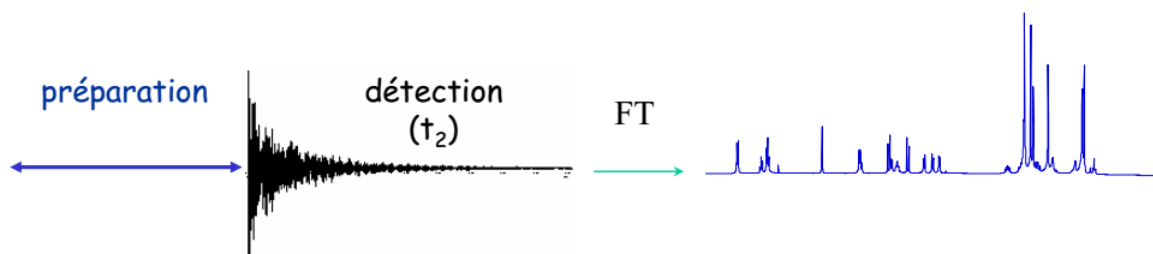


Figure 46 : Principe de la spectroscopie de RMN

Le déplacement chimique d'un proton est relié à la constante de blindage qui est proportionnelle à la densité du nuage électronique qui entoure le noyau. Chaque proton dans une molécule est blindé à des degrés divers dépendant de son environnement électronique. Lorsque la densité électronique est forte au voisinage du proton, le blindage devient fort et lorsque qu'elle est faible au voisinage du proton, le déblindage devient fort aussi. Ainsi, Un groupement attracteur d'électrons sur un carbone voisin de celui sur lequel est fixé le proton diminuera la densité électronique ou le blindage et provoquera la résonance du proton vers les champs faible (fréquences plus élevées).

Et à l'inverse, un groupement donneur d'électrons sur un carbone voisin de celui sur lequel est fixé le proton augmentera la densité électronique ou le blindage et provoquera la résonance du proton vers les champs forts (fréquences plus basses).

III.1.3.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)

L'infrarouge est une méthode spectroscopique simple à mettre en œuvre et qui permet de connaître les différents groupements fonctionnels présents dans une molécule. Il est à noter qu'une fois l'étude faite, il est possible de récupérer le produit analysé pour le réutiliser, ou faire d'autres analyses [92].

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

III.1.3.3. Spectrométrie de masse

Parmi les méthodes analytiques, la spectrométrie de masse (MS) occupe une place privilégiée grâce à ses caractéristiques : sensibilité et limite de détection inégalée.

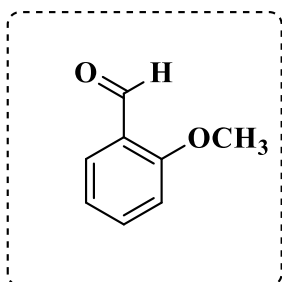
Son principe réside dans la fragmentation des molécules neutres par ionisation sous l'action d'un faisceau d'électrons, de proton ou de rayonnement Laser en molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse /charge (m/z).

III.2. Réactifs, solvants et matériels utilisés

III.2.1. Réactif et solvants utilisés

L'ensemble des réactifs et solvants qui ont été utilisés durant notre travail, sont listés en dessous avec quelques-unes de leurs propriétés :

- 2-Methoxybenzaldehyde ou o-Anisaldehyde ou Salicylaldehyde méthyl éther est un composé aromatique d'un liquide jaunâtre relativement peu soluble dans l'eau, avec une forte odeur.



o Nom IUPAC: 2-Methoxybenzaldehyde

o Formule brute: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$

o Masse molaire: 136,15g/mol

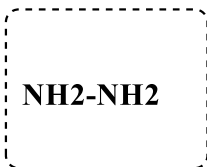
o Masse volumique: 1,12g/cm³

o Point d'ébullition: 247°C à 249°C

o Point de fusion: 0°C à 2°C

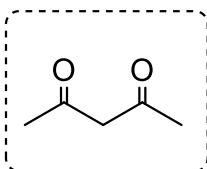
o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- L'hydrazine ou le diazane, est un composé chimique liquide incolore avec une odeur rappelant celle de l'ammoniac. Elle est miscible à l'eau en toutes proportions.



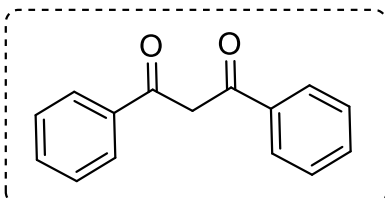
- o Nom IUPAC: Hydrazine
- o Formule brute: N₂H₄
- o Masse molaire: 32,04g/mol
- o Masse volumique: 1g/cm³
- o Point d'ébullition: 114°C
- o Point de fusion: 2°C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- Le pentane 2-4-dione ou l'acetylacétone est un composé organique



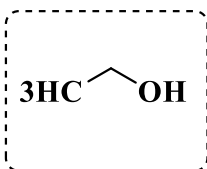
- o Nom IUPAC: Pentane-2,4-dione
- o Formule brute: C₅H₈O₂
- o Masse molaire: 100,05 g/mol
- o Masse volumique: 980 Kg/m₃
- o Point d'ébullition: 140°C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- Le 1,3-diphénylpropane-1,3-dione est un composé organique



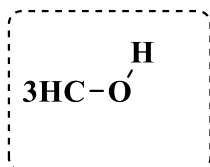
- o Nom IUPAC: 1,3-diphénylpropane-1,3-dione
- o Formule brute: C₁₅H₁₂O₂
- o Masse molaire: 224,08 g/mol
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- L'éthanol, est un solvant polaire protique, incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions.



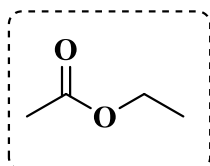
- o Nom IUPAC: Ethanol
- o Formule brute: C₂H₆O
- o Masse molaire: 46g/mol
- o Masse volumique: 0,7890g/cm³
- o Point d'ébullition: 78,37°C
- o Point de fusion: -114, 1°C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- Méthanol, un composé chimique qui se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique ayant une odeur caractéristique que celle de l'éthanol.



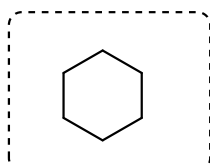
- o Nom IUPAC: Methanol
- o Formule brute: CH₄O
- o Masse molaire: 32g/mol
- o Masse volumique: 0,7910g/cm³
- o Point d'ebullition: 65°C
- o Point de fusion: -98°C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- L'acétate d'éthyle ou éthanoate d'éthyle, c'est un solvant de polarité moyenne, peu toxique et non hygroscopique, qui possède une grande volatilité.



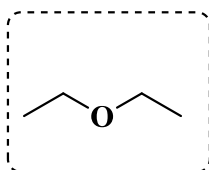
- o Nom IUPAC: Acetate d'ethyle
- o Formule brute: C₄H₈O₂
- o Masse molaire: 88g/mol
- o Masse volumique: 0,9245g/cm³
- o Point d'ebullition: 77,1°C
- o Point de fusion: -83,6°C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- Le cyclohexane est un hydrocarbure alicyclique qui est utilisé comme solvant apolaire dans l'industrie chimique non éthylénique de la famille des (mono)cyclo alcanes. il a un caractéristique d'une odeur relativement agréable, il est insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants saturés cycliques.



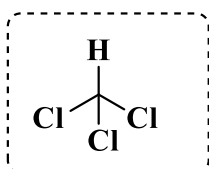
- o Nom IUPAC: Cyclohexane
- o Formule brute: C₆H₁₂
- o Masse molaire: 84g/mol
- o Masse volumique: 0,7786g/cm³
- o Point d'ebullition: 80,75°C
- o Point de fusion: 6,47°C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- Le diéthyl éther ou éther diéthylique ou éther éthylique est un liquide limpide, incolore et très inflammable et une odeur typique.



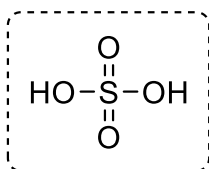
- o Nom IUPAC: Ethoxyethane
- o Formule brute: $C_4H_{10}O$
- o Masse molaire: 74,12g/mol
- o Masse volumique: 0,713g/cm³
- o Point d'ébullition: 35°C
- o Point de fusion: -116°C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- Le chloroforme ou trichlorométhane est un composé chimique organochloré, tend à être remplacé par le dichlorométhane, il a autrefois été utilisé comme de l'anesthésique dans les blocs opératoires et comme conservateur pour la viande.



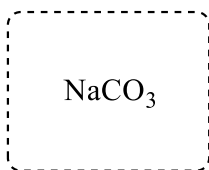
- o Nom IUPAC: trichloromethane
- o Formule brute: $CHCl_3$
- o Masse molaire: 119,38g/mol
- o Masse volumique: 1,49g/cm³
- o Point d'ébullition: 62°C
- o Point de fusion: -64°C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- L'acide sulfurique est un composé chimique, miscible à l'eau en toutes proportions.



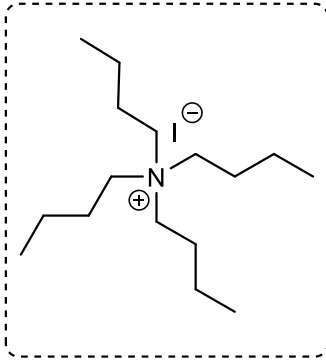
- o Nom IUPAC: Acide sulfurique
- o Formule brute: H_2SO_4
- o Masse molaire: 97,97 g/mol
- o Masse volumique: 1,8302g/cm³
- o Point d'ébullition 337°C
- o Point de fusion 10,31°C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- Le carbonate de sodium est un composé chimique minéral correspondant à l'espèce minérale naturelle dénommée natrite.



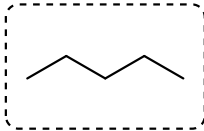
- o Nom IUPAC: Carbonate de sodium
- o Formule brute: $NaCO_3$
- o Masse molaire: 82,97 g/mol
- o Masse volumique: 2,54 g/cm³
- o Point d'ébullition 1600 °C
- o Point de fusion 851 °C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- L'iodure de tétrabutylammonium est un composé chimique incolore



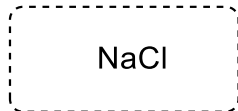
- o Nom IUPAC: Iodure de tétrabutylammonium
- o Formule brute: $C_{16}H_{36}IN$
- o Masse molaire: 369,38 g/mol
- o Densité: 0,572 g/cm³
- o Point d'ébullition 145,3 °C
- o Point de fusion 142,7 °C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- Le pentane est un hydrocarbure d'alcane linéaire



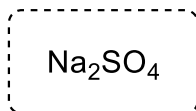
- o Nom IUPAC: Pentane
- o Formule brute: C_5H_{12}
- o Masse molaire: 72,09 g/mol
- o Masse volumique: 626 Kg/m³
- o Point d'ébullition 36,1 °C
- o Point de fusion -129,8 °C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- Le chlorure de sodium est une substance chimique



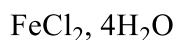
- o Nom IUPAC: Chlorure de sodium
- o Formule brute: NaCl
- o Masse molaire: 58,44 g/mol
- o Masse volumique: 2,16 g/cm³
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- Le sulfate de sodium est un composé chimique courant formé d'un ion sulfate et de deux ions sodium.



- o Nom IUPAC: Sulfate de sodium
- o Formule brute: Na_2SO_4
- o Masse molaire: 141,93 g/mol
- o Masse volumique: 2,66 g/cm³
- o Point d'ébullition 1429 °C
- o Point de fusion 884 °C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

- Le chlorure de fer tétrahydraté est généralement obtenu sous forme d'un solide blanc.



- o Nom IUPAC: Chlorure de fer tetrahydraté
- o Formule brute: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- o Masse molaire: 198,81g/mol
- o Masse volumique: 3,16g/cm³
- o Point d'ébullition: 1026°C
- o Point de fusion: 677°C
- o Source de provenance: Sigma -Aldrich

III.2.2. Matériels utilisés

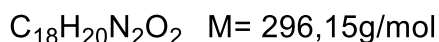
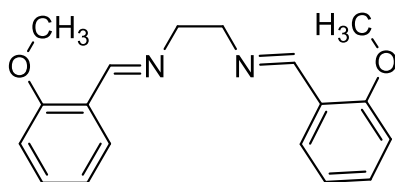
Les matériels avec lesquels nous avons utilisé durant nos travaux au laboratoire sont listés ci-dessous :

- ✓ Ballon réactionnel ;
- ✓ Ballon de baudruche ;
- ✓ Balance électrique ;
- ✓ Becher ;
- ✓ spatule ;
- ✓ Plaque chauffante ou bain de sable ;
- ✓ Barreau magnétique ;
- ✓ Pipette pasteur ;
- ✓ Eprouvette graduée ;
- ✓ Etuve thermostatée ;
- ✓ Appareil UV ;
- ✓ Entonnoir en verre ;
- ✓ Papier filtre ;
- ✓ Plaque CCM ;
- ✓ Hotte Réfrigérant.

III.3. Mode opératoire

III.3.1. Synthèse du ligand L1 : (1E, 1'E) –N, N'-(ethane-1,2-diyl) bis (1-(2-methoxyphenyl)menthanimine)

Dans un ballon à fond rond, 0,12 g (2 mmol) d'éthylène diamine et 0,545 g (4 mmol) de 2-méthoxybenzaldéhyde y sont ajoutés avec 10 mL de l'éthanol absolue. Le mélange est porté au reflux pendant 24h à 80°C. Le solvant est concentré sous pression réduite et le précipité formé est recueilli par filtration puis lavé à l'éthanol. Une masse de 0,397g de poudre blanche est obtenue avec un rendement de 67%.

**Données :**

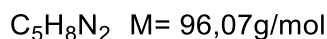
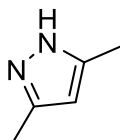
RMN-¹H : (500 MHz ; Chloroform-*d*) δ ppm : 8,64 (s, 2H) ; 7,84 (dd, $J = 5$ Hz, 2H) ; 7,26 (td, $J = 5$ Hz, 2H) ; 6,87 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H) ; 6,80 (dd, $J = 10$ Hz, 2H) ; 3,86 (s, 4H) ; 3,72 (s, 6H).

RMN-¹³C : (125MHz ; CDCl₃) δ ppm : 158,76 (C₁); 158,72 (C₂); 131,60 (C₃); 127,44 (C₄); 124,95 (C₅); 120,79 (C₆); 110,85 (C₇); 62,41 (C₈) ; 55,42 (C₉).

IR : Perkin Elmer : cm^{-1} : 1633(C=N) ; 1462 (C=C) ; 1242 (C-O) ; 765 (Cycle_(Ar meta-disubstitué)).

III.3.2. Synthèse du précurseur P₂ : 3,5-diméthyl-1H-pyrazole

Dans un ballon de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 10 mL d'une solution de pentane-2,4-dione et 50 mL d'éthanol absolu sont ajoutés. Le mélange est placé dans un bain de glace et sous agitation. Puis, 6,41 g (0,1 mol ; 50%) de l'hydrazine sont ajoutées goutte par goutte au milieu. Après 10 minutes sous agitation, le mélange est mis sous reflux à 80 °C durant 18 h. La solution obtenue a été concentrée et le produit est lavé avec du pentane (3x20 mL). Un solide blanc résultant est obtenu et séché sous vide pour donner une masse de 315 g (R = 33%).

**Données:**

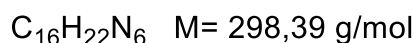
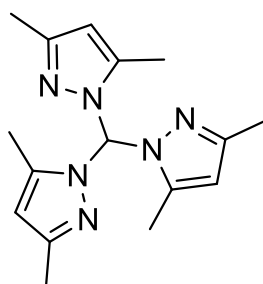
RMN-¹H: (500 MHz; Chloroform-*d*) δ ppm: 5, 76 (s, 1H); 2.20 (s, 6H).

III.3. 3. Synthèse du ligand L₂ : tris(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)méthane

Dans un ballon à fond rond de 500 ml contenant un mélange du précurseur (P₂) de 3,15g (32,76 mmol) et de l'iodure de tétrabutylammonium (TBAI) d'une masse de

0,605g (1,638 mmol), 46,305 ml d'eau distillée sont ajoutés. Ensuite, 21,26 g (0,2 mol) du carbonate de sodium sont ajoutés progressivement au mélange réactionnel sous agitation rigoureuse. Après retour à température ambiante, 23,2 ml de chloroforme sont ajoutés au milieu réactionnel puis chauffé au reflux pendant trois (3) jours à 80°C. Une solution jaune pâle est obtenue après refroidissement et filtration. Puis, 78,75 ml de l'éther diéthylique et 47,25 ml d'eau sont ajoutés au filtrat. La phase organique est séparée par ampoule à décantée et la couche aqueuse est extraite avec de l'éther diéthylique (4x32 ml). Les deux phases organiques combinées sont ensuite lavées avec une solution aqueuse de NaCl saturée. La phase organique résultante est séchée avec du sulfate de sodium (Na₂SO₄).

Le mélange est filtré et le solvant est éliminé par évaporation rotative. Le solide jaune résultant est ensuite séché sous vide et après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant du pentane- éther (6/4) comme solvant, un solide jaune pâle est obtenu avec une masse de 1,2 g (R = 37%).



Données:

RMN-¹H : (500 MHz, Chloroform-*d*) δ ppm : 8,07 (s, 1H) ; 5,87 (s, 3H) ; 2,18 (s, 9H); 2,07 (s, 9H).

RMN-¹³C: (125MHz; Chloroform-*d*) δ ppm: 148,80 (C₃); 107,51 (C₄); 140,83 (C₅); 10,67 (C₆); 13,99 (C₇), 80,90 (C₉).

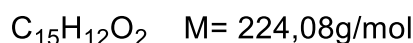
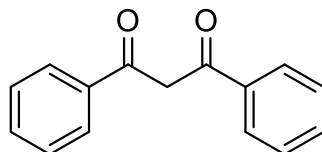
IR : Perkin Elmer : cm⁻¹ : 3688 (N-H) ; 2975 (CH_{Ar}) ; 1662 (C=N) ; 1448 (C=C) ; 972-786 (Cycle_{Ar} méta-disubstitué).

III.3.4. Synthèse du précurseur P₃ : 3,5-diphenyl-1H- pyrazole

Dans un ballon de 100 ml muni d'un barrot aimanté, nous avons mis une solution de 2g de 1,3-diphenylpropane-1,3-dione puis nous avons ajouté 50ml d'éthanol absolu. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante dans un bain de glace puis nous avons ajouté de

l'hydrazine (0,572 g ; 8.92 mmol ; 50%) goutte par goutte. Après dix (10) minutes d'agitation, le mélange est mis au reflux pendant 16h à 80°C.

Après concentration sous pression réduite, le mélange est lavé avec du pentane (4x25mL) et le solide blanc résultant a été séché sous vide. Le produit obtenu est de 1,936 g équivalent à un rendement de 98,5%.



Données :

RMN-¹H : (500 MHz, Chloroform-*d*) δ ppm: 7,75 (s,1H) ; 7,64 (m, $J = 10$ Hz) ; 7,31 (t, $J = 5$ Hz, 2H) ; 7,25 (dd, $J = 5$ Hz).

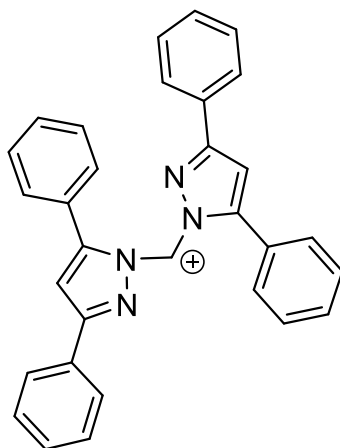
RMN-¹³C : (125MHz; Chloroform-*d*) δ ppm: 148,48 (C₁); 131,24 (C₂); 128,83 (C₃); 128,24(C₄); 125,54(C₅).

IR : Perkin Elmer, cm^{-1} : 3060, 3 (N-H) ; 1601 (C=N) ; 1483 (C=C) ; 758 (Cycle_{Ar} méta-substitué)

III.3.5. Synthèse du ligand L₃ : tris(3,5-diphényl-1H-pyrazol-1-yle)méthane

Dans un ballon à fond rond de 500 mL contenant un mélange du précurseur (P₃) de 1,5 g (6,81 mmol) et de l'iodure de tetrabutylammonium d'une masse de 0,126 g (0,34 mmol), un volume d'eau distillée de 22,10 mL est ajouté. Ensuite, nous ajoutons progressivement 41,677 g (41,677 mmol) du carbonate de sodium au mélange réactionnel sous agitation vigoureuse. Après retour à température ambiante, 11,03 mL de chloroforme sont ajoutés au milieu réactionnel chauffé au reflux pendant trois (3) jours à 80 °C. Le mélange est devenu une solution jaune pâle après un refroidissement et une filtration. Puis nous avons ajouté de l'éther diéthylique (78,75 mL) et 47,25 mL d'eau au filtrat. La phase organique a été séparée et la couche aqueuse a été extraite avec de l'éther diéthylique à 4x32 mL. Les deux phases organiques combinées sont ensuite lavées avec une solution aqueuse de NaCl saturée à 31,5 mL. La phase organique résultante est séchée sur du sulfate de sodium (Na₂SO₄).

Le mélange est filtré et le solvant est éliminé par évaporation sous rota-vapeur. Le solide jaune résultant est ensuite séché sous vide. Après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant du pentane/éther (7/3) comme solvant. Nous avons obtenu un solide jaune pâle de 19,1% de rendement soit à une masse expérimentale de 0,212 g.



$C_{31}H_{23}N_4$ M= 451,55 g/mol

L'₃

Données

RMN-¹H : (500 MHz, Chloroform-*d*) **δ ppm** : 7,75 (t, 5Hz, 3H) ; 7,29 (t, 5Hz, 3H) ; 7,19 (q, 10Hz, 4H) ; 7,10 (t, *J* = 10 Hz, 3H) ; 6,70 (d, *J* = 5Hz, 2H) ; 6,52 (s, 1H).

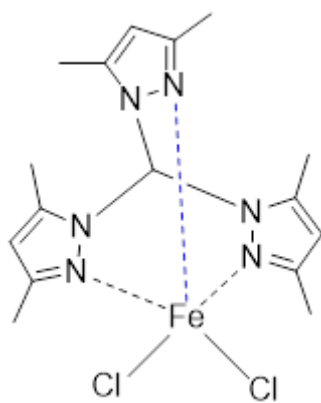
RMN-¹³C : (125MHz; CDCl₃) **δ ppm**: 151,38 (C₁) ; 145,18 (C₂) ; 133,05 (C₃) ; 128,85 (C₄) ; 128,65 (C₅) ; 128,26 (C₆) ; 127,71(C₇) ; 126,02 (C₈) ; 105,02 (C₉)

IR : (Perkin Elmer) : cm⁻¹ : 3332 (N-H) ; 2905 (CH_{Ar}) ; 1612 (C=N) ; 1465 (C=C) ; 756 (Cycle_{Ar} méta-disubstitué).

III.3.6. Complexation du ligand (L₂) avec le métal de fer

Dans une solution de 12 mL d'éthanol, nous ajoutons (1 eq) de 334 mg (1,68 mmol) de FeCl₂·4H₂O. Puis, nous ajoutons lentement une quantité équimolaire du ligand (L₂) de 500 mg (1,68 mmol) dans de 18 mL d'éthanol.

Le mélange réactionnel a été ajouté à la température ambiante pendant 5 h. Un solide orange est obtenu après un lavage avec du méthanol et séchage sous vide. Le filtrat a été aussi concentré sous pression réduite et nous obtenons un rendement de 80 %.



Données :

IR : (Perkin Elmer), cm^{-1} 1738 (C=C-N)

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé trois ligands azotés à savoir de type de base de Schiff ou dérivés de pyrazole. Mais la complexation avec le métal de fer est effectuée qu'avec le ligand L₂.

En effet, le choix de ce ligand est lié à sa susceptibilité à être un ligand chélatant très important en raison de ses sites donneurs potentiels ainsi pour avoir un aperçu sur les propriétés physico-chimiques des bases de Schiff ou dérivés de pyrazole et leurs complexes, une étude bibliographique a été menée.

Ces trois (3) ligands : L₁, L₂ et L₃ où ces deux (2) derniers sont issus respectivement de deux précurseurs différents tels que le P₂ avec **33%** et P₃ avec **98%**. Après la caractérisation du ligand L₃ par la spectrométrie de masse, ce ligand est converti en ligand L₃' et cette conversion peut être expliquée par le gêne structural du ligand L₃ après la déprotonation de la base. Ces ligands L₁, L₂ et L₃' ont donné respectivement des rendements **67%**, **38%** et **37%**.

Les ligands et complexe synthétisés sont caractérisés par différentes techniques comme la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectrométrie de masse (SM).

Ce travail nous a permis de bien comprendre les techniques de synthèse des bases de Schiff et les dérivés de pyrazole de même que les différentes techniques d'analyses spectrales telles que : RMN, IR et SM pour leurs caractérisations.

En guise de perspective,

Ces résultats sont prometteurs et ouvrent la voie vers les caractérisations par les autres techniques telles que la HMBC, la HSQC ou la spectroscopie UV-Visible doivent être faites en vue d'une détermination structurale plus complète. De plus, des études d'activités antioxydants et de fluorescences sont envisageables vu la conjugaison des molécules synthétisées.

Il serait intéressant de faire l'étude et la variation de certains paramètres tels que la température, le temps de reflux, le solvant et la pureté des réactifs afin de comprendre les raisons qui ont conduit au non formation du produit (L₃).

Une étude plus approfondie et plus détaillée pour les ligands L₂ et L₃' serait intéressante afin d'améliorer les rendements pour une éventuelle utilisation comme agents biologiques contre certaines maladies.

Faire la complexation de ces types de ligands azotés synthétisés avec d'autres métaux de transition qui pourront faire l'objet d'essais sur les réactions de réduction de cétones ou d'alkylation.

Références bibliographique

- [1] C. Safia, Université Ferhat Abbas sétif-1, **2018**, 1,186.
- [2] Z. Cao, H. Qiao, F. Zeng. Design, Synthesis, and Application of NNN Pincer Ligands Possessing a Remote Hydroxyl Group for Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics*, **2019**, 38, 797–804.
- [3] J. Losada, I. del Peso, L. Beyer. *Inorg. Chem. Act*, **2001**, 321, 107.
- [4] J. L. Manzoori, G. Karim-Nezhad, *Iran. J. Chem. Eng.* **2007**, 24, 47.
- [5] Das, J ; Moquin, R.V ; Pitt, S ; Zhang, R ; Shen , D.R ; McIntyre, K.W ; Gillooly, k ; Doweiko, A. M ; Sack, J.S ; Zhang, H ; Kiefer, S.E ; Kish, K ; McKinnon, M ; Barrish, J.C ; Dodd, J.H ; Schieven, G .L ; Leftheris, K ; *Bio. Med. Chem. Lett*, **2008**, 18, 2652-2657.
- [6] 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 **2000**, 155.
- [7] Abu-Dief M A, et Mohamed I A (**2015**). A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. *J. bas. app. sci*, **2015**, 4, 1-15.
- [8] S. Dutta, Chakratvorty, *Polyhedron*, **1994**, 13, 1811.
- [9] M. Kadri, Université d’Ouargla, **2011**,7.
- [10] H. Schiff, Communications du Laboratoire Universitaire de Pise : une nouvelle série d'orgues ischer Basen, *J. Eur. Chim. org*, **1864**, 131, 118-119.
- [11] A. Strecker, A propos de la formation artificielle d'acide lactique et d'une nouvelle, le Glycocoll corps homologues, *J. Eur .chim. org*, **1850**, 75, 27-45.
- [12] Conférence internationale 2011 sur la chimie et les procédés chimiques IPCBEE vol.10 (**2011**) © (**2011**) *IACSIT Press, Singapour*, **2011**, 10.
- [13] Xiangping Hu and Al. *Tetrahedron : Asymmetry*, **2003**, 14, 3415–3421.
- [14] H. Tazoki, K. Miyano, *J. Chem. Soc*, **1959**, 22, 9769.
- [15] C. Munir, S. M. Yousaf, N. Ahmad, *J. Chem. Soc. Pak.*, **1985**, 7, 301.
- [16] K. Starcevic, M. Kralj, K. Ester, I. Sabol, M. Grce, K. Pavelic, G. Karminski-Zamola. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, 15, 4419-4426.
- [17] S.K. Gupta, S.S Pancholi, M.K, Gupta, D. Agarwal, M.P. Khinchi. *J. Pharm. Sci. &Res.* **2010**, 2, 228-231.
- [18] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem, Ges*, **1883**, 16, 2597.
- [19] L. Knorr. *Justus Liebigs Ann. Chem*, **1887**, 137, 238.
- [20] J. Reedijk. *Comprehensive Coordination Chemistry (Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J.A. McCleverty)*, Pergamon, Oxford. **1987**, 2.

- [21] A. N. Kost, I. I. Grandberg. *Heterocyclic Chem*, **1996**, 6, 347.
- [22] Mokhnache et al., *J. Mar. Chim. Heterocycl.*, **2020**, 19, 16-22.
- [23] S. Dyagi, Y. Degani. *The chemistry of the carbone–nitrogen double band*, **1970**, 71.
- [24] M. T. Delaunay, Université Claude Bernard LYON 1, **2010**, 28, 277.
- [25] H. V. Pechman, *chem. Ber.*, **1898**, 31, 2950.
- [26] M. T. Delaunay, Université Claude Bernard LYON 1, **2010**, 17, 277.
- [27] <https://chem.libretexts.org/@go/page/524>. Consulté le **2022**, 10, 9.
- [28] M. Abdel-Motaal, F.F. El-Senduny, S. Shaaban. One-Pot Synthesis and Anticancer Activity of Novel Pyrazole Hybrids. *Chem.Sel*, **2021**, 6, 7306–7316.
- [29] S. Dutta et A. Chakratvorty ; *Polyhedron*, **1994**, 13, 1811.
- [30] Université de Fribourg ; Chimie generale, Campus Virtur Suisse (cvs), *copyright 2005*.
- [31] C. Y. Wong et R. Mc Donald; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 325.
- [32] Y. Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y. Wang; *Chem. Commun*, **2000**, 155.
- [33] V. Barda, J. Varquez, F. Lopez R. Santillan, et N. Farfan ; *J. Org-met. Chem.*, **2005**, 23, 690.
- [34] R. Manchanda ; *Coord. Chem. Rev* ; **1995**, 1, 144.
- [35] Mokhnach et al., *J. Mar.Chim. Heterocycl*; **2020**, 19,16-22.
- [36] T. L. Sidall, N. Miyaura, J.C. Huffman et J.K..Kochi ; *J. Chem. Soc.* **1983**,1185.
- [37] M. Mikuriya et A. Kawamori ; *Chem. Lett*, **1995**, 1095.
- [38] M. Amirnasr, K. J. Schenk, S. Meghdani, et Morshedi ; *Polyhedron* ,**2005**.
- [39] Salmon, L., et al., *Chem. Com.*, **2003**, 762.
- [40] Le Borgne, T., et al., *Chem, Eur, J.*, **2002**, 8, 773.
- [41] <https://fac.umc.edu.ed>. Consulté le **2022**, 10, 10.
- [42] <https://uel.unisciel.fr>. Consulté le **2022**, 10, 10.
- [43] J.-C. Bunzli, Chimie de coordination, Chimie de coordination **2005**.
- [44] S. Kumar, DN Dhar, P. Saxena, Applications of metal complexes of Schiff bases-A review, **2009**.
- [45] M. Mesbah, Université Ferhat ABBAS-SETIF-1, **2018-2017**, 10, 147.
- [46]<https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/tout-niveau/tableau-periodique/etain-des-indes.html>. Consulté le **2022**, 11, 05.
- [47] <https://www.techno-science.net>. Consulté le **2022**, 11, 05.
- [48] Ettling, C., *Ann. Chem. Pharm.*, **1840**, 35, 241.
- [49] Schiff, H., *Ann. Chim. Pharm. Suppl.*, **1864**, 3, 343.

- [50] Basolo, F., et al, *chimie de coordination : chimie des complexes métalliques.*, **1964**, *12*, 114-133.
- [51] Schiff, H., *Ann. Chem. Pharm.*, **1869**, *150*, 193.
- [52] Schiff, H., *Ann. Chem. Pharm.*, **1869**, *150*, 186.
- [53] Delépine, M., *Bull. Soc. Chim.*, **1899**, *21*, 943.
- [54] Lu, X.-B. ; Darensbourg, D., *J. Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41 (4)*, 1462-1482.
- [55] V. P. Pfeiffer T. Tsumaki, E. Libbe., *Eur. J.O.Chem.* **1932**, *492*, 84-128.
- [56] A. Madani, Université Ferhat Abbas-Setif-1, **2022**, 18.
- [57] V. P. Pfeiffer T. Tsumaki., *J. Prakt. Chem.***1933**, *84*, 503.
- [58] H. Bayrak, A. Demirbas, S. A. Karaoglu and N. Demirbas., *J.Eur.Med.Chem.*, **2009**, *44*, 1057.
- [59] <https://images.app.goo.gl/.hcGRC1AKWNYv65Yy8> consulté le **2022**, 11, 6.
- [60] Matsumoto, Masakatsu; Kuroda, Keiko., *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4437-4440.
- [61] [36] Z. S. Ferrera, C. P. Sanz, C. M. Santana, J. J. S. Rodriguez ; *Trends Anal. Chem.* **2004**, *23(7)*, 479,.
- [62] Woo-Seong Kim, Yong-Kook Choi, Chan- Young Kim, Ki-Hyung Chjo and Jong-SoonKim., *J. K. Chem Soc*, **1993**, *8*, 37.
- [63] Llobet A., Martell A. E. and Martinez M. A., *J. Mol.Catal.*, **1998**, *129*, 19-26.
- [64] C. Spinu, M. Pleniceanu, C. Tigae, Chélates de métaux de transition biologiquement actifs avec un 2-Base de Schiff dérivée du thiophénecarboxaldéhyde : synthèse, caractérisation et antibactérien Base de Schiff dérivée du thiophénecarboxaldéhyde, **2005**
- [65] E. Pramauro, C. Minero, E. Pelizzetti; *Ord.Med.chem Separation.* W. L. Hinze, D. W. Armstrong; *Eds. ACS Symp. Ser. 342*, American Chemical Socitey. Washington D.C. **1987**, 152.
- [66] J. L. Manzoori, G. Karim-Nezhad, Iran. *J. Chem. Eng.* **2007**, *24*, 47.
- [67] C-Ji, Shannon E. Day, William C. Silvers, *J.Electroanl.chem*, **2008**, *6*,15-21.
- [68] 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 **2000**, 155.
- [69] C. Y. Wong et R. McDonald. «boronates dimeres issus de la réaction de base de SCHIFF et des acides boroniques», *Chimie inorganique.* **1996**, *35*, 325.
- [70] R. S. Erami, M. Amirnasr, K. Raeissi, M. M. Momeni, S. Meghdadi, J. Iran. *Chem soc.* **2015**, *12*, 2185-2197.

- [71] L. Bouzidi, Dj. Haffar ,Dj. Abdi , S. Mouzali, S. Chafaa , *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2018**, *13*,6734-6755.
- [72] S. Mouzali, Dj. Haffar , L. Bouzidi, Z. Bouanane, *Int. J. Electrochem.Sci.* **2017**,*12*, 11042-11063.
- [73] Y. Bellal, S. Keraghel, F. Benghanem, L .Toukal, G. Siglrc1k, R. Bourzami, A. Ourari, *Int. J. Electrochem. Sci.*,**2018**, *13*, 7218-7245.
- [74] A. A. Farag, M. A. Migahed, A. M. Al-Sabagh, *Egypt.j. petrol.***2015**, *24*, 307-315.
- [75] Y. Bellal, S. Keraghel, F. Benghanem, L .Toukal, G. Siglrc1k, R. Bourzami, A. Ourari, *Int. J. Electrochem. Sci.*,**2018**, *13*, 7218-7245.
- [76] Zangade S B, Shinde A, Chavan, et Vibhute Y (**2015**). Solvent-free, environmentally benign syntheses of some imines and antioxidant activity, source : orbital. *The electronic journal of chemistry*, **2015**, *7*, 208-214.
- [77] Abu-Dief M A, et Mohamed I A (**2015**). A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. *Journal of basic and applied sciences*, **2015**, *4*, 1-15.
- [78] H. S. Abbo et S. J. J. Titinchi. *Molecules*. **2013**, *18*, 4728-4738.
- [78] J. Losada, I. del Peso, L. Beyer. *Inorg.Chem.Acta*, **2001**, *107*, 321.
- [79] L. Shen, S. Huang, Y. Nie et F. Lei. *Molecules*. **2013**, *18*, 1602-1612.
- [80] Da Silva, P.E.A ; Ramos, D. F ; Bonacorso, H. G ; De la Iglesia,A.I ; Oliveira, M.R ; Coelho, T ; Navarini, J ; Morbidoni, H. R ; Zanatta, N ; Martins, M.A.P , *International journal of Antimicrobial Agents*, **2008**, *32*, 139-144.
- [81] Das, J ; Moquin, R. V ; Pitt, S ; Zhang, R ; Shen ,D.R ; McIntyre, K. W ;Gillooly, K ; Doweiko,A.M ;Sack,J.S ;Zhang,H ;Kiefer,S.E ;Kish,K ;McKinnon,M ;Barrish,J.C ;Dodd,J.H ;Schieven, G.L ;Leftheris,K ; *Bio.Med.Chem.Lett*, **2008**, *18*, 2652-2657
- [82] L. G. Lavrenova, T. A. Kuz'menko, A.D. Ivanova, A. I. Smolentsev, V. Y. Komarov, A. S. Bogomyakov, L. A. Sheludyakovaet E. V. Vorontsova. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 4341-4347.
- [83] B. W. Dahdouh Ahmed, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, **2021/2022**, *28*, 197.
- [84] <https://elearn.univ-oran1.dz>. Consulté le **2022**, *11*, 22.
- [85] <https://www.lachimie.fr>. Consulté le **2022**, *11*, 22.
- [86] <https://fac.umc.edu.dz> Consulté le **2022**, *12*, 8.
- [87] <https://eboik.com/cours-techniques-spectroscopique-analyse-pdf/> Consulté le **2022**, *11*, 22.
- [88] M. Mesbah, Université FERHAT ABBAS-SETIF-1, **2018-2017**, *52*,147.

Références bibliographique

[89] N. Rabasso, « Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques »
2011, 542-639.

[90] <https://www.lachimie.fr/analytique/infrarouge/> Consulté le 2022, 12, 26.

[91] QUIVET Etienne. Chimie : Chimie analytique instrumentale Notions de spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire. Marseille : Université de Marseille, 47.

ANNEXES

Annexe 1 : Généralité sur le métal de transition du fer avec ses propriétés physico-chimiques**Le fer**

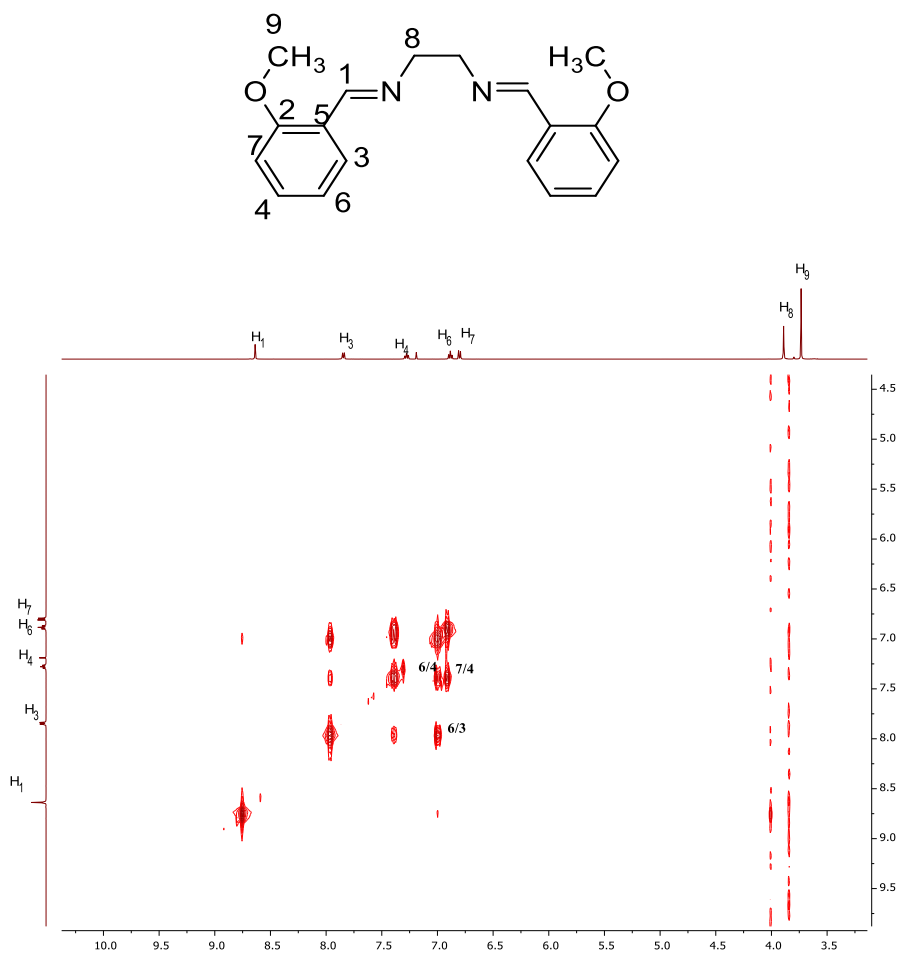
C'est un élément chimique qui arrive en quatrième position dans les éléments les plus présents sur terre, avec 5% (après l'oxygène 50%, le silicium 26% et l'aluminium 8%). Il appartient aussi à la première série des éléments de transition. L'isotope le plus abondant à une masse atomique de 56, de numéro atomique 26, de symbole Fe.

Ce métal ferromagnétique est de couleur gris qui possède plusieurs formes allotropiques selon la pression et la température (cubique centré, cubique à faces centrées, hexagonale compacte). On lui connaît trois oxydes : l'oxyde de fer (II) FeO (Oxyde ferreux), l'oxyde de fer(III) Fe₂O₃ (Oxyde ferrique) et l'oxyde de fer (II, III) Fe₃O₄. Le fer est un métal très ductile qui se trouve toujours dans la nature sous forme de composé chimique ou d'alliage dans les météorites. Son abondance et ses propriétés remarquables font du fer l'un des éléments les plus utilisés dans l'industrie.

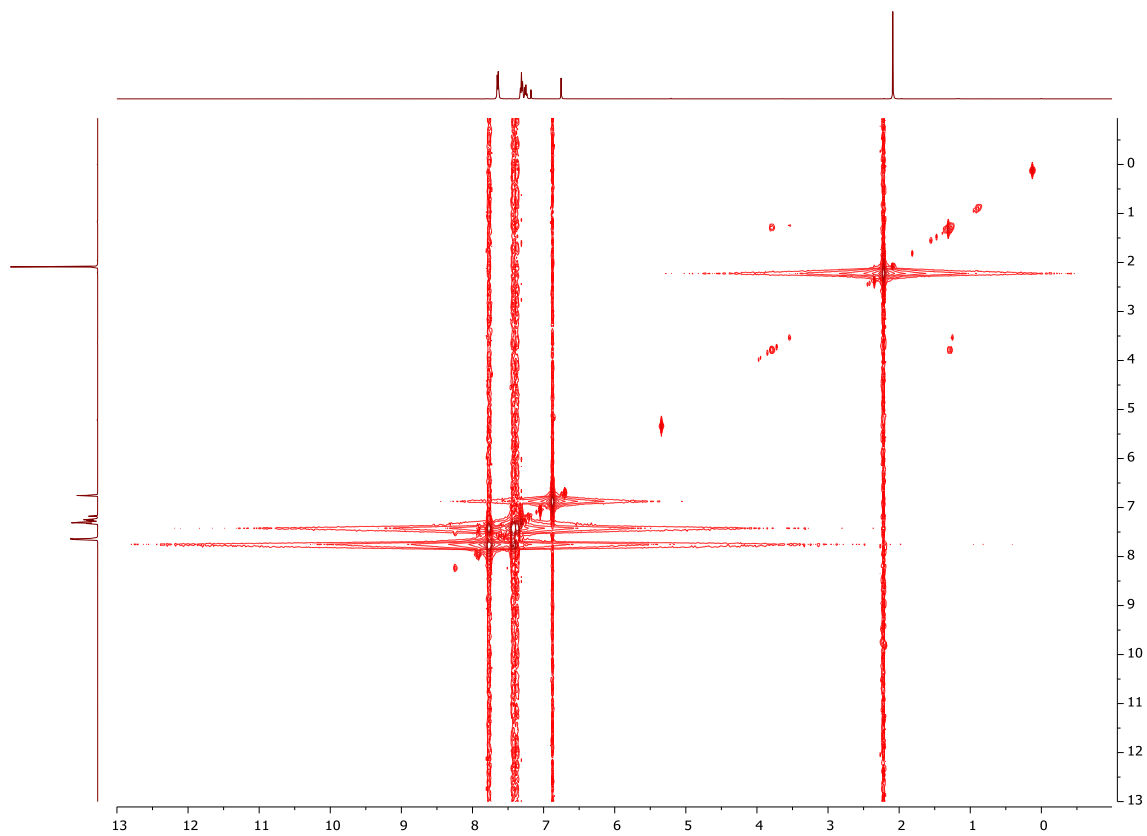
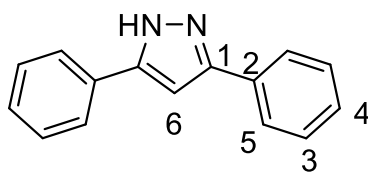
Tableau : propriétés physico-chimiques du fer

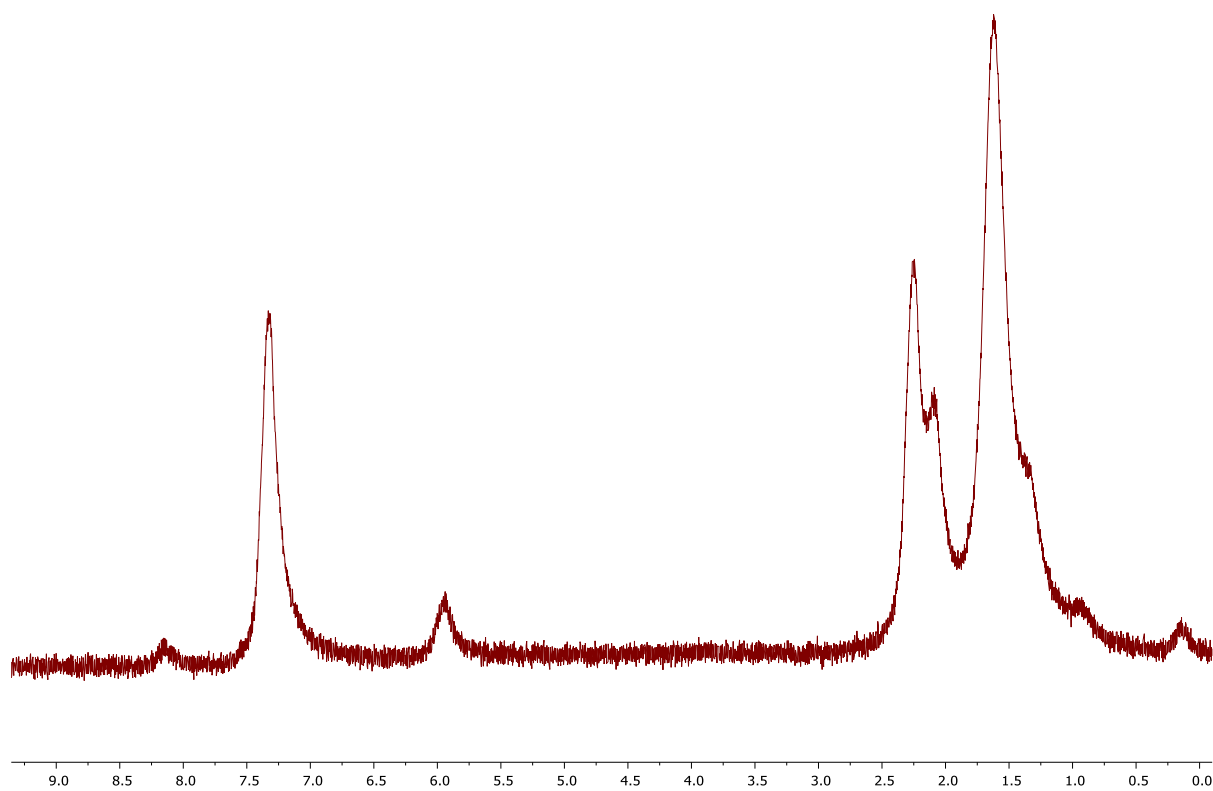
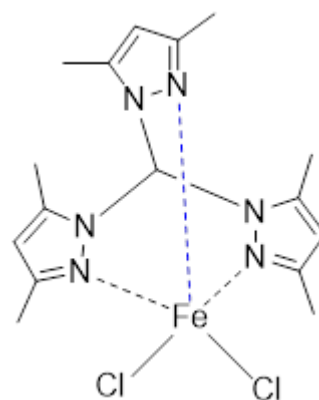
PROPRIETES	Fe
Numéro atomique	26
Groupe	8
Période	4
Configuration électronique	[Ar] 3d⁶4s²
Masse atomique	55,845 g/mol
Couche électronique externe	4s²3d⁶
Masse volumique à 1556°C	7,03 g/cm³
Electronégativité (Pauling)	1,83
Conductivité électronique	9,93x10⁶ s/m
Conductivité thermique	80,2 W m⁻¹ K⁻¹
Energie de première ionisation	762,45 KJ/mol
Energie de vaporisation	349,6 KJ/ mol
Température de fusion	1535 °C
Température d'ébullition	2750 °C
Pression de vapeur	7,05 Pa

Chaleur massique	440 J.kg⁻¹K⁻¹
Volume molaire	7,09x10⁻⁶m³.mol⁻¹
Rayon métallique Fe	0,126 nm
Rayon ionique Fe²⁺	0,076 nm
Rayon ionique Fe³⁺	0,064 nm

Annexe 2 : Spectre de COSY du ligand L₁

Annexe 3 : Spectre COSY du précurseur P3



Annexe 4 : Spectre RMN-¹H du complexe C₂

Abstract

In the therapeutic field, several research projects have focused on the discovery and synthesis of new molecules or catalysts likely to meet patient expectations. In this work, we realized the synthesis of three (3) new nitrogenous ligands (L_1 , L_2 and L_3) and two (2) precursors (P_1 and P_2) which are Schiff bases and pyrazole derivatives. These nitrogenous ligands and the metal complex may be of interest and open up to other fields because of their easy ability to synthesize and also their multitude of ways to chelate with other central atoms such as transition metals.

The synthesis of new nitrogenous ligands by condensation of hydrazine or an amine with carbonyl compounds such as ketones or aldehydes seems very interesting as well as complexation with iron metal.

The structural determination of the ligands and complexes was carried out by different spectroscopic methods such as NMR^{1H}, NMR-^{13C}, J-mod, DEPT-135°, infrared (IR) and mass spectroscopy (SM).

Some of these synthesized products are likely to exhibit properties in catalysis, in particular in the reduction of carbonyls, or in biology to those described in the literature.

Keywords: Nitrogenous ligands, Schiff bases, Pyrazole derivatives, Complexes, Iron.