

1. Introduction

Depuis le premier rapport de leur coordination aux métaux, les bases de Schiff constituent une classe importante de ligands qui ont été étudiés largement dans la chimie. Ceci est dû principalement à la facilité de leurs synthèses et de leurs capacités catalytiques ^[1]. Ils sont aussi utilisés dans la construction de structures supramoléculaires ^[2,3].

Plusieurs complexes de bases de Schiff contenant des atomes d'azote et d'oxygène jouent un rôle important dans les systèmes biologiques et représentent des modèles intéressants comme les métallo-enzymes qui sont efficaces et catalysent la réduction des systèmes dinitrogène et dioxygène ^[4,5]. En outre, les dérivés macrocycliques de ces bases de Schiff ont été reconnus pour leur fonctionnement biologique fondamental tel que la photosynthèse et le transport d'oxygène chez les mammifères et autres systèmes respiratoires ^[6,7].

Donc c'est à partir de tout ça, qu'il a été considéré valable de développer quelques nouveaux squelettes de base de Schiff qui portent un ou plusieurs sites actifs dans le but de les utiliser dans la complexation avec d'autres molécules ou des précurseurs dans d'autres synthèses.

L'utilisation de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comme catalyseur dans les réactions à composants multiples (in situ), plus précisément la réaction de Mannich permet d'obtenir des composés β -amino carbonyl ^[8,9] avec de bons à excellents rendements dans une courte période de temps de réaction.

2. Mise au point de la synthèse des complexes imine- CeCl_3

2.1. Choix de voie de synthèse

Cette synthèse consiste à former aisément le ligand base de Schiff, car les bases de Schiff, en général, se forment en quelques minutes après la mise en contact des amines et des fonctions carbonyles en solution dans l'alcool (généralement l'éthanol), à température ambiante ou à 50°C. La deuxième étape, c'est la complexation du ligand.

Le présent travail décrit la synthèse, la caractérisation des imines et des imines complexées avec CeCl_3 , nous avons pu vérifier l'efficacité de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comme catalyseur dans la synthèse des imines et leurs complexes. La procédure est douce, efficace et

CHAPITRE II. MISE AU POINT DE LA SYNTHÈSE DES IMINES COMPLEXEES

respectueuse de l'environnement avec l'utilisation de petites quantités de catalyseur, il est important de mentionner que ces réactions ne génèrent pas des déchets toxiques, ce qui rejoint un des principes de la chimie verte.

Afin de vérifier l'efficacité de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comme catalyseur dans la synthèse d'imines, une réaction de contrôle a été réalisée en utilisant le benzaldéhyde (1mmol) et l'aniline (1mmol) dans le méthanol (5ml) à température ambiante. Après 9 heures, la réaction aboutit à la formation d'un mélange de produits (réactifs et imine désirée), ce qui donne 15% de rendement après leur séparation.

Toutefois, en vertu des mêmes conditions et en employant 3% de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, la réaction a donné le produit attendu avec un rendement de 94% seulement dans 6 heures de réaction. Un mécanisme proposé par Mazaahir Kidwai et al ^[9] explique l'efficacité de l'utilisation de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comme catalyseur dans la synthèse des imines, toutes les séquences réactionnelles de la synthèse globale sont représentées dans le schéma suivant :

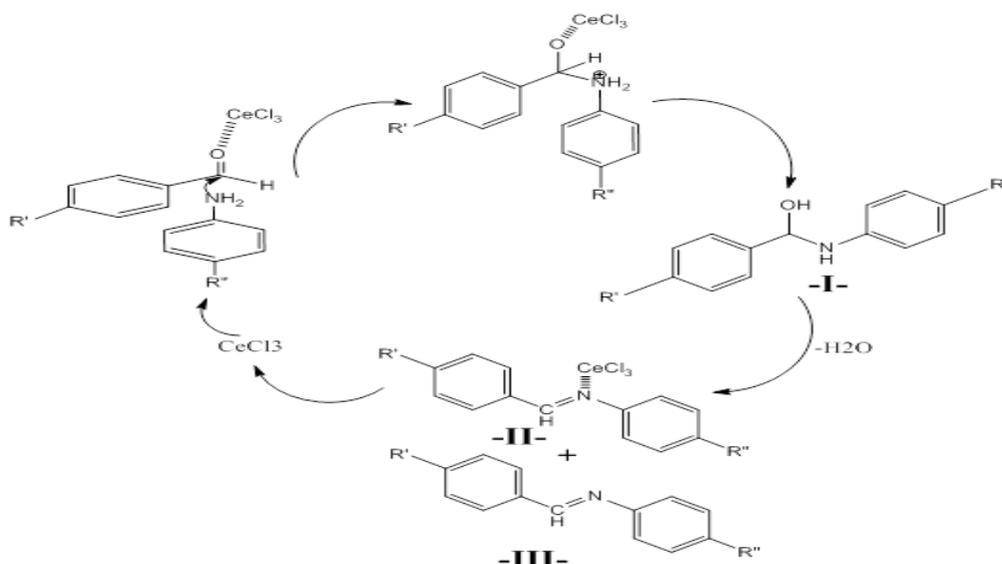


Schéma II. 1: Mécanisme proposé de la synthèse des imine en utilisant $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Le rôle du catalyseur est l'activation du précurseur à travers une coordination conduisant à la production souhaitée avec un bon rendement et avec moins de temps de réaction. D'abord, il assure la coordination avec l'oxygène du carbonyle de l'aldéhyde en l'activant, puis une attaque nucléophile par l'amine donne le produit (I) qui à son tour est converti à l'imine désirée (III). Après une déshydratation, le produit (III) est à nouveau

CHAPITRE II. MISE AU POINT DE LA SYNTHÈSE DES IMINES COMPLEXÉES

2.3. Procédure expérimentale

Dans un ballon à fond rond de 50ml ; un aldéhyde aromatique (1mmol) et amine aromatique (1mmol) ont été mélangés dans le méthanol (5mL) et agités à température ambiante, puis nous avons ajouté 3 mol% de catalyseur $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (cerium chloride heptahydrate).

L'avancement du mélange réactionnel a été surveillé par CCM (Chromatographie sur Couche Mince), en utilisant éther/AcOEt = 80:20 comme éluant.

Après l'achèvement de la réaction, le mélange réactionnel a été évaporé sous pression réduite pour donner le produit désiré en poudre. Les structures de tous les produits ont été clairement établies sur la base de leur analyse spectrale. (IR, RMN¹H, RMN¹³C et SM).

2.4. Techniques de caractérisation

- Chromatographie sur couche mince : La pureté des produits synthétisés a été contrôlée sur couche mince en utilisant des plaques en gel de silice.
- Spectroscopie Infrarouge I.R. : Les spectres I.R des produits synthétisés ont été réalisés sur un appareil SHIMADZU série 8400 (FTIR) à l'université de Sétif. Les échantillons solides ont été préparés sous forme de pastille de KBr.
- Spectroscopie de masse (SM) : Les spectres de masse ont été obtenus en utilisant une technique d'ionisation par électro pulvérisation (ESI), réalisés à Université Mohammed Premier, Oujda - Maroc.
- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été réalisés sur un appareil « AVANCE BRUCKER 300 MHz » à la division d'Unités d'Appui Techniques à la Recherche Scientifique (UATRS) relevant du Centre National pour la recherche Scientifique et Technique, Rabat-Maroc, en utilisant le CDCl_3 comme solvant.

2.5. Caractérisation des imines

Les structures de toutes les imines synthétisées en utilisant le $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comme catalyseur, ont été clairement établies sur la base de leur analyse spectrale. (IR, RMN ¹H, ¹³C et SM). Leurs structures sont présentées dans le schéma **II.2**.

CHAPITRE II. MISE AU POINT DE LA SYNTHÈSE DES IMINES COMPLEXES

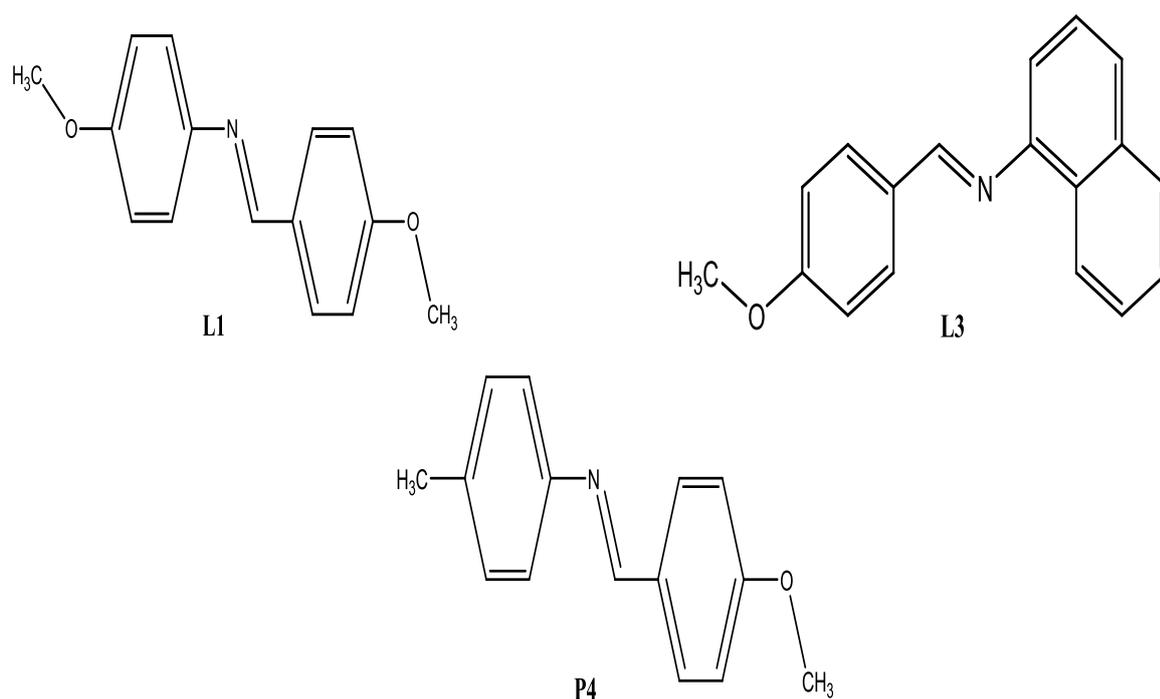


Schéma II. 2: Les imines obtenues en utilisant $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Les détails de la caractérisation d'imines obtenues par cette voie de synthèse se présentent comme suit :

- **L1** : *(E)-4-methoxy-N-(4-methoxybenzylidene)aniline*: **RMN ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 8.41 (s, 1H, N=CH); 7.93 (d, 2H, O-C-C-CH); 7.27 (d, 2H, O-C-CH); 6.97—6.89 (m, 4H, O-C-CH); 3.85 (s, 3H, CH_3); 3.81 (s, 3H, CH_3). **RMN ^{13}C** (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 162.66 (N=CH); 158.33 (O-CH); 131.07 (O-C-C-CH); 122.14 (N-C-CH); 114.46 (O-C-CH); 55.50 (CH_3). **SM**: $[\text{M}^+]$ (m/z): masse calculée: 241.29, masse trouvée 242.29.
- **L3**: *(E)-N-(4-methoxybenzylidene)naphthalen-1-amine*: **RMN ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 8.48 (s, 1H, N=CH); 7.99—6.77 (m, Aromatique); 3.89 (s, 3H, CH_3). **RMN ^{13}C** (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 162.37 (N=CH); 159.67 (O-CH); 130.71 (O-C-C-CH); 114.33 (O-C-CH); 55.47 (CH_3). **SM**: $[\text{M}^+]$ (m/z): masse calculée: 261.32, trouvée : 262.30.
- **P4**: *(E)-N-(4-methoxybenzylidene)-4-methylaniline*: **RMN ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 8.41 (s, 1H, =CH); 7.85 (d, 2H, O-C-C-CH); 7.19 (d, 4H, $\text{N-C}_2\text{H}_4$); 6.97 (d, 2H, O-C-CH); 3.86 (s, 3H, OCH_3); 2.36 (s, 3H, CH_3). **RMN ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 162.77 (=CH); 159.10 (O-CH); 131.99 (O-C-C-CH); 114.35 (O-C-CH); 55.49 (CH_3); 21, 00 ($\text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_4$). **SM**: $[\text{M}^+]$ (m/z) = 225.29, masse trouvée: 226.31.

CHAPITRE II. MISE AU POINT DE LA SYNTHÈSE DES IMINES COMPLEXÉES

Ces imines, (E)-4-méthoxy-N-(4-méthoxy benzylidène)aniline notée L1, (E)-N-(4-méthoxybenzylidène) naphthalène-1-amine notée L3, (E)-N-(4-méthoxy benzylidène) aniline notée P4 ont été choisis pour effectuer une étude catalytique, cet étude a décrit l'oxydation du catéchol en utilisant les complexes de cuivre, provenant d'imines contenant des groupes benzyles et des sels de Cu (II).

Les activités des complexes des catéchols ^[10,11] formés in-situ en mélangeant successivement une solution aqueuse de sel de cuivre CuX_2 (avec $\text{X} = \text{NO}_3^-$, CH_3COO^- , SO_4^{2-}), avec une solution de ligand (imine), ont été effectuées pour l'oxydation du catéchol.

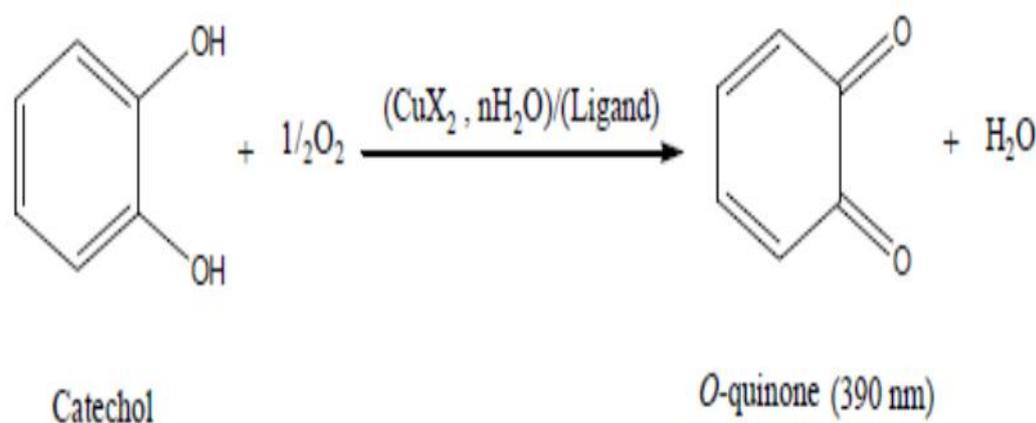


Schéma II. 3: modèle de réaction (oxydation catéchol).

Les résultats obtenus ^[10,11] montrent que tous les complexes catalysent l'oxydation du catéchol à l'O-quinone correspondante. De plus, pour mieux comprendre les paramètres influençant l'activité catalytique des complexes étudiés et pour comprendre les principales propriétés des solvants qui ont un rôle de contrôle de l'activité catéchol, l'effet de la concentration de ligand et l'effet du solvant ont été étudiés. Cette étude a révélé que la tendance de l'activité catéchols en corrélation avec le type de ligands.

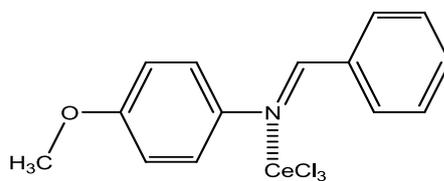
2.6. Caractérisation des complexes

Pour faciliter la caractérisation des trois complexes et l'interprétation de leurs spectres, le cycle aromatique lié à l'azote du groupement imine est mentionné « cycle aromatique 1 » noté, ar_1 , tandis que le cycle lié à l'atome du carbone de la fonction imine est mentionné « cycle aromatique 2 », noté ar_2 .

CHAPITRE II. MISE AU POINT DE LA SYNTHÈSE DES IMINES COMPLEXES

2.6.1. Le complexe P2 : (E)-N-benzylidene-4-méthoxyaniline, CeCl₃

La molécule étudiée est obtenue par un simple mélange de P-Anizidine et Benzaldéhyde dans le méthanol (voir protocole expérimental), le rendement obtenu est de 98%. Le produit obtenu de cette réaction est représenté dans la figure II.1.



P2

Figure II. 1: Structure du complexe P2.

2.6.1.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) du complexe

Le spectre I.R est enregistré en milieu solide sur pastille de KBr, Le spectre infrarouge du complexe représente des absorbances aux alentours de 3100 cm⁻¹ correspondantes aux élongations symétriques et asymétriques des (C-H) aromatiques. Des absorptions entre 2831 cm⁻¹ et 2990 cm⁻¹ attribuées aux élongations (C-H) du groupement méthoxy (OCH₃) et une bande à 1505 cm⁻¹ qui est assignée la double liaison C=C aromatique. L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1577 cm⁻¹.

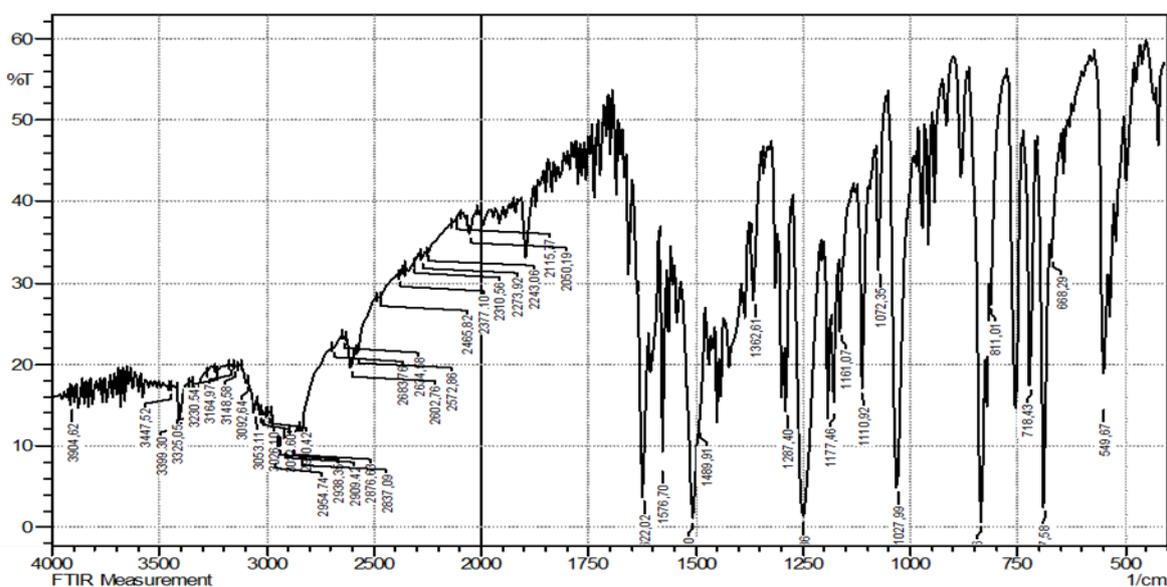


Figure II. 2: Spectre infrarouge du complexe P2.

CHAPITRE II. MISE AU POINT DE LA SYNTHÈSE DES IMINES COMPLEXÉES

La totalité des bandes de vibration caractéristiques de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II. 2: Bandes de vibration caractéristiques du complexe P2.

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorption
C-H,ar ₂	3093	Moyenne
C-H,ar ₁	3067	Moyenne
C-H,CH ₃	3026	Moyenne
C-H,CH ₃	2879	Moyenne
C=N	1577	Forte
C-C,ar,1,2	1442	Moyenne
C-C,ar,1,2	1437	Moyenne
C-OCH ₃	1266	Faible

2.6.1.2. Analyse spectroscopique de résonance magnétique nucléaire RMN

- Le spectre RMN ¹H du complexe P2 dans le CDCl₃ présente les absorptions suivantes :
 - Un singulet à 8.47 ppm (s, 1H, HC=N).
 - Un multiplet à 7.90 ppm (m, 2H, N=CH-C-CH, ar₂).
 - Un multiplet à 7.46 ppm (m, 2H, N=CH-C-CH-CH, ar₂).
 - Un multiplet à 7.25-7.23 ppm (m, 1H, N=CH-C-CH-CH-CH, ar₂).
 - Un multiplet à 6.95-6.92 ppm (m, 2H, N-C-CH, ar₁).
 - Un multiplet à 6.69-6.59 ppm (m, 2H, N-C-CH-CH, ar₁).
 - Un singulet à 3.28 ppm (s, 3H, OCH₃).
- Le spectre RMN ¹³C du complexe P2 dans le CDCl₃ présente les absorptions suivantes :
 - 158.42 ppm (C-O-CH₃).
 - 144.92 ppm (HC=N-C)
 - 136.48 ppm (N=CH-C)
 - 131.05 ppm (=CH-C-C-CH).
 - 128.75 ppm (=CH-C-CH).
 - 122.22 ppm (O-C-C-CH).
 - 114.77 ppm (O-C-CH).
 - 55.50 ppm (CH₃).

