

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

2.6.1.3. Analyse par spectroscopie de masse du complexe

Le spectre de masse a exposé l'ion $[M]^+$ à m/z 457.47 qui confirme la formule moléculaire comme étant $C_{14}H_{13}NOCeCl_3$, avec un pic observé à m/z 459.47 ($457+2H$). Le spectre de masse détaillé est enregistré dans la figure suivante :

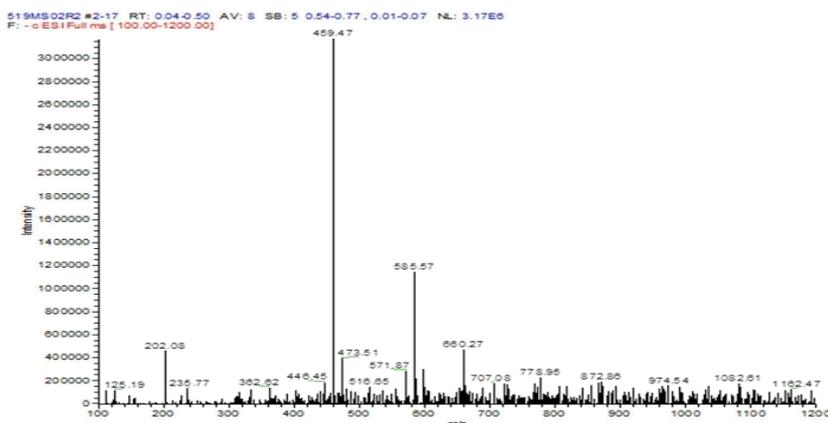


Figure II. 5: Spectre de masse du complexe P2.

2.6.2. Le complexe P6 : (E)-N-(4-méthoxybenzylidène)-4-nitroaniline, $CeCl_3$:

La molécule étudiée est obtenue par un simple mélange de 4-Nitroaniline et 4-Anisaldehyde dans le méthanol (voir protocole expérimental), le rendement obtenu est de 95%. Le produit obtenu de cette réaction est représenté dans la figure II.6.

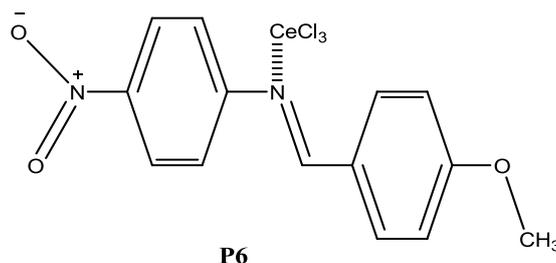


Figure II. 6: Structure du complexe P6.

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

Le spectre I.R. enregistré en milieu solide sur pastille de KBr, Le spectre infrarouge du complexe représente des absorbances entre 3000 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} correspondantes aux élongations symétriques et asymétriques des (C-H) aromatiques. Des absorptions entre 2900 cm^{-1} et 2950 cm^{-1} attribuées aux élongations (C-H) du groupement méthoxy (OCH_3) et plusieurs bande entre 1505 cm^{-1} et 1650 qui ont assigné la double liaison $C=C$ aromatique. L'absorption de la fonction imine ($C=N$) est persistante aux alentours de 1604 cm^{-1} .

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

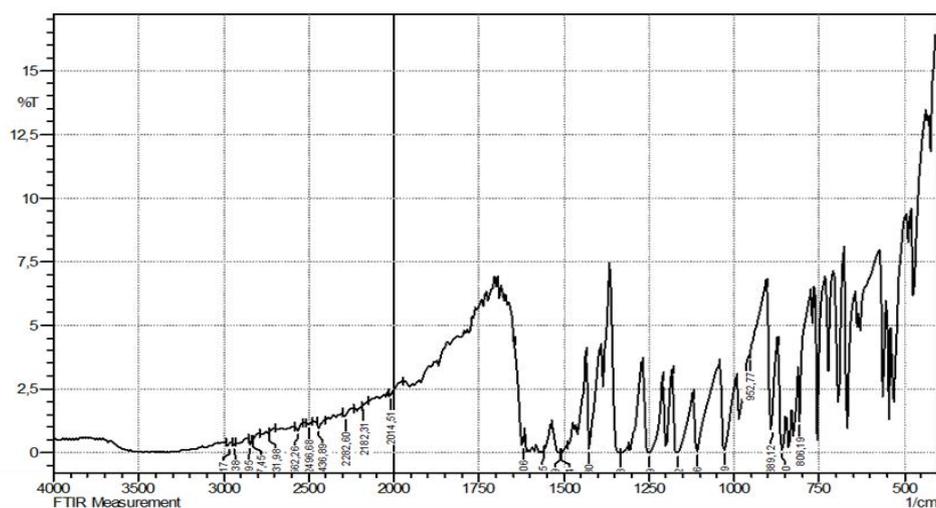


Figure II. 7: Spectre infrarouge du complexe P6

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

Tableau II. 3: Bandes de vibration caractéristiques du complexe P6.

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorption
C-H, ar ₁	3070	Forte
C-H, ar ₂	3074	Forte
C-H, OCH ₃	2938	Forte
	2902	Forte
C-H, C=N	2942	Forte
	C=N	1605
C-C, ar ₁	1595	Faible
	1366	Forte
C-C, ar ₂	1576	Forte
	1605	Très forte
C-OCH ₃	1258	Moyenne
C-N, NO ₂ + C-O, NO ₂	1409	Très forte

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

2.6.2.2. Analyse spectroscopique de résonance magnétique nucléaire RMN

- Le spectre RMN ^1H du complexe P6 dans le CDCl_3 présente les absorptions suivantes :
 - Un singulet à 8.41 ppm (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$).
 - Un multiplet à 8.29 ppm (m, 2H, ${}_{2\text{ON-C-CH}}$, ar_1)
 - Un multiplet à 8.02 ppm (m, 2H, ${}_{2\text{ON-C-CH-CH}}$, ar_1).
 - Un multiplet à 7.82-7.33 ppm (m, 2H, $\text{N}=\text{CH-C-CH}$, ar_2).
 - Un multiplet à 6.99-6.58 ppm (m, 2H, $\text{N}=\text{CH-C-CH-CH}$, ar_2).
 - Un singulet à 3.86 ppm (s, 3H, OCH_3).
- Le spectre RMN ^{13}C du complexe P6 dans le CDCl_3 présente les absorptions suivantes :
 - 164.68 ppm (C-OCH_3).
 - 162.22 ppm ($\text{N}=\text{CH}$).
 - 152.96 ppm ($\text{HC-C-N}=\text{CH}$, ar_1)
 - 138.72 ppm (C-NO_2 , ar_1).
 - 132 ppm ($\text{HC}=\text{HC-C-CH}=\text{N}$, ar_2).
 - 129.90 ppm ($\text{N}=\text{CH-C}$, ar_2)
 - 126 ppm ($-\text{CH}=\text{C-NO}_2$, ar_1).
 - 121 ppm ($\text{HC-C-N}=\text{CH}$, ar_1).
 - 114.68 ppm (HC-C-O-CH_3).
 - 55.60 ppm (O-CH_3).

Les figures suivantes représentent le spectre RMN ^1H et RMN ^{13}C du complexe P6

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

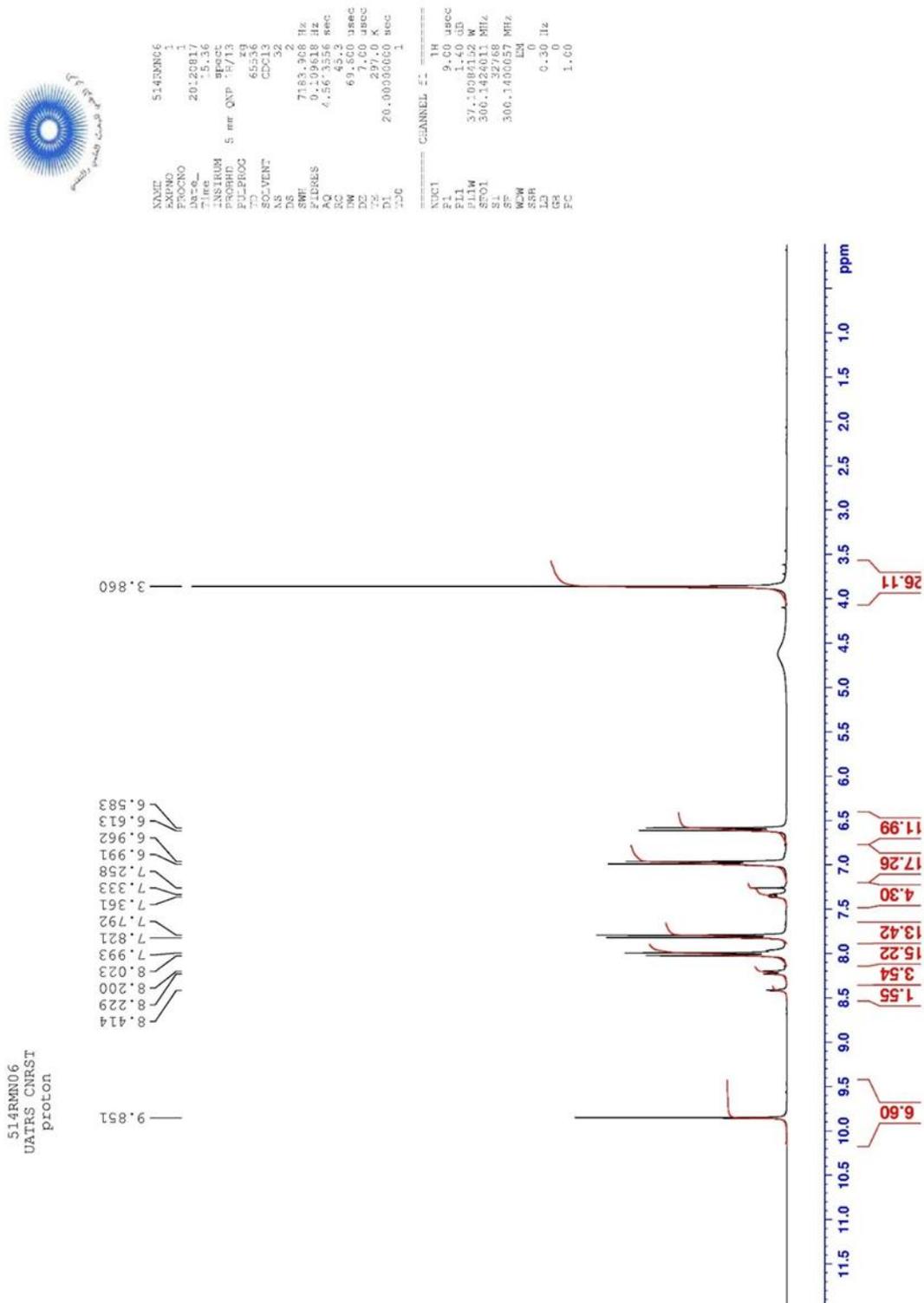


Figure II. 8: Spectre RMN ^1H du complexe P6.

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

2.6.2.3 .Analyse par spectroscopie de masse du complexe

Le spectre de masse a exposé l'ion $[M^+]$ à m/z 502.73 qui confirme la formule moléculaire comme étant $C_{14}H_{12}N_2O_3CeCl_3$ avec un pic observé à m/z 525 ($502.73+Na$). Le spectre de masse détaillé est enregistré dans la figure suivante :

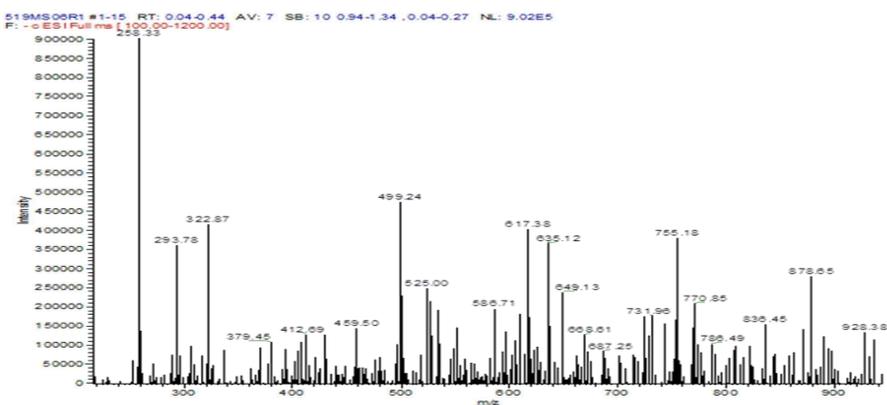


Figure II. 10: Spectre de masse du complexe P6.

2.6.3. Le complexe P8 : (E)-N-(4-methoxybenzylidene)-1-phenylmethanamine, $CeCl_3$

La molécule étudiée est obtenue par un simple mélange de 4-Anisaldehyde et Benzylamine dans le méthanol (voir protocole expérimental), le rendement obtenu est de 98%. Le produit obtenu de cette réaction est représenté dans la figure II.11.

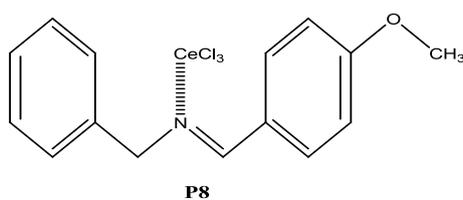


Figure II. 11: Structure du complexe P8.

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

Le spectre I.R. enregistré en milieu solide sur pastille de KBr, Le spectre infrarouge du complexe représente des absorbances entre 3050 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} correspondantes aux élongations symétriques et asymétriques des (C-H) aromatiques. Des absorptions entre 2900 cm^{-1} et 2830 cm^{-1} attribuées aux élongations (C-H) du groupement méthoxy (OCH_3) et du groupement CH_2 et plusieurs bandes entre 1550 cm^{-1} et 1600 qui sont assigné la double liaison C=C aromatique. L'absorption de la fonction imine (C=N) est persistante aux alentours de 1569 cm^{-1} .

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

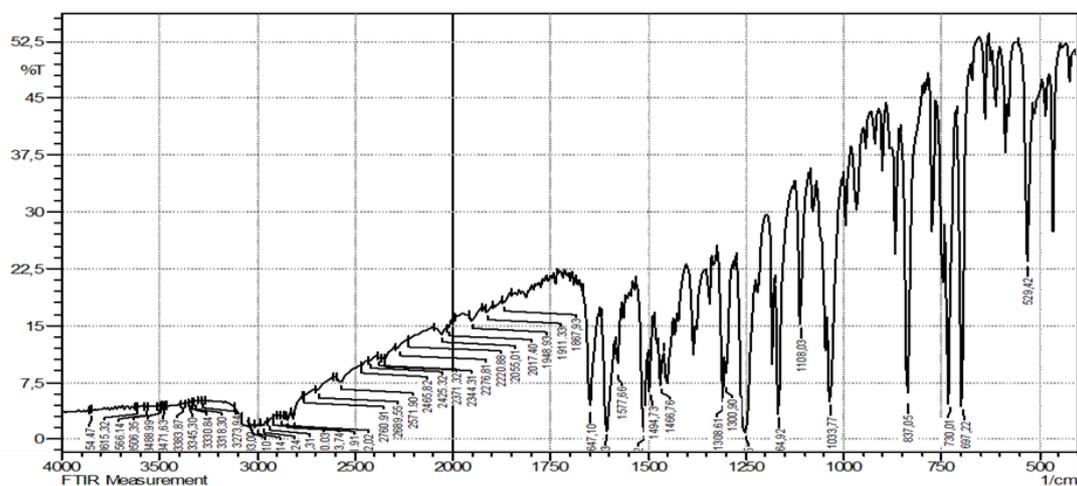


Figure II. 12: Spectre infrarouge du complexe P8.

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

Tableau II. 4: Bandes de vibration caractéristiques du complexe P8.

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorption
C-H, arom. ₁	3068	Très forte
C-H, arom. ₂	3074	Très forte
C-H, OCH ₃	3009	Très forte
	2917	Très forte
C-H,CH ₂	2939	Très forte
	2838	Très forte
C-H, C=N	2942	Très forte
C=N	1569	Très forte
C-C,arom. ₁	1595	Forte
	1579	Forte
C-C,arom. ₂	1606	Tres forte
C-OCH ₃	1268	Faible

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

2.6.3.2. Analyse spectroscopique de résonance magnétique nucléaire RMN

- Le spectre RMN ^1H du complexe P8 dans le CDCl_3 présente les absorptions suivantes :
 - Un singulet à 8.34 ppm (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$).
 - Un doublet à 7.77 ppm (d, 2H, $\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}$, ar_2).
 - Un multiplet à 7.37 ppm (m, 2H, ${}_2\text{HC}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}$, ar_1).
 - Un multiplet à 7.29 ppm (m, 2H, ${}_2\text{HC}-\text{C}-\text{CH}$, ar_1).
 - Un doublet à 6.96 ppm (d, 2H, $\text{O}-\text{C}-\text{CH}$, ar_2).
 - Un singulet à 4.81 ppm (s, 2H, CH_2).
 - Un singulet à 3.88 (s, 3H, OCH_3).
- Le spectre RMN ^{13}C du complexe P8 dans le CDCl_3 présente les absorptions suivantes :
 - 161.77 ppm ($\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$).
 - 161.32 ppm ($\text{N}=\text{CH}$).
 - 139.65 ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}$, ar_1).
 - 132 ppm ($\text{N}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}$, ar_2).
 - 129, 88 ppm ($\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}$, ar_1).
 - 128.63 ppm ($\text{N}=\text{CH}-\text{C}$, ar_2).
 - 127.99 ppm ($\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}$, ar_1).
 - 126.94 ppm ($\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$, ar_1).
 - 114.35 ppm (${}_3\text{HC}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}$, ar_2).
 - 64.98 ppm (CH_2).
 - 55.37 ppm (CH_3).

Les figures suivantes représentent le spectre RMN ^1H et RMN ^{13}C du complexe P8

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

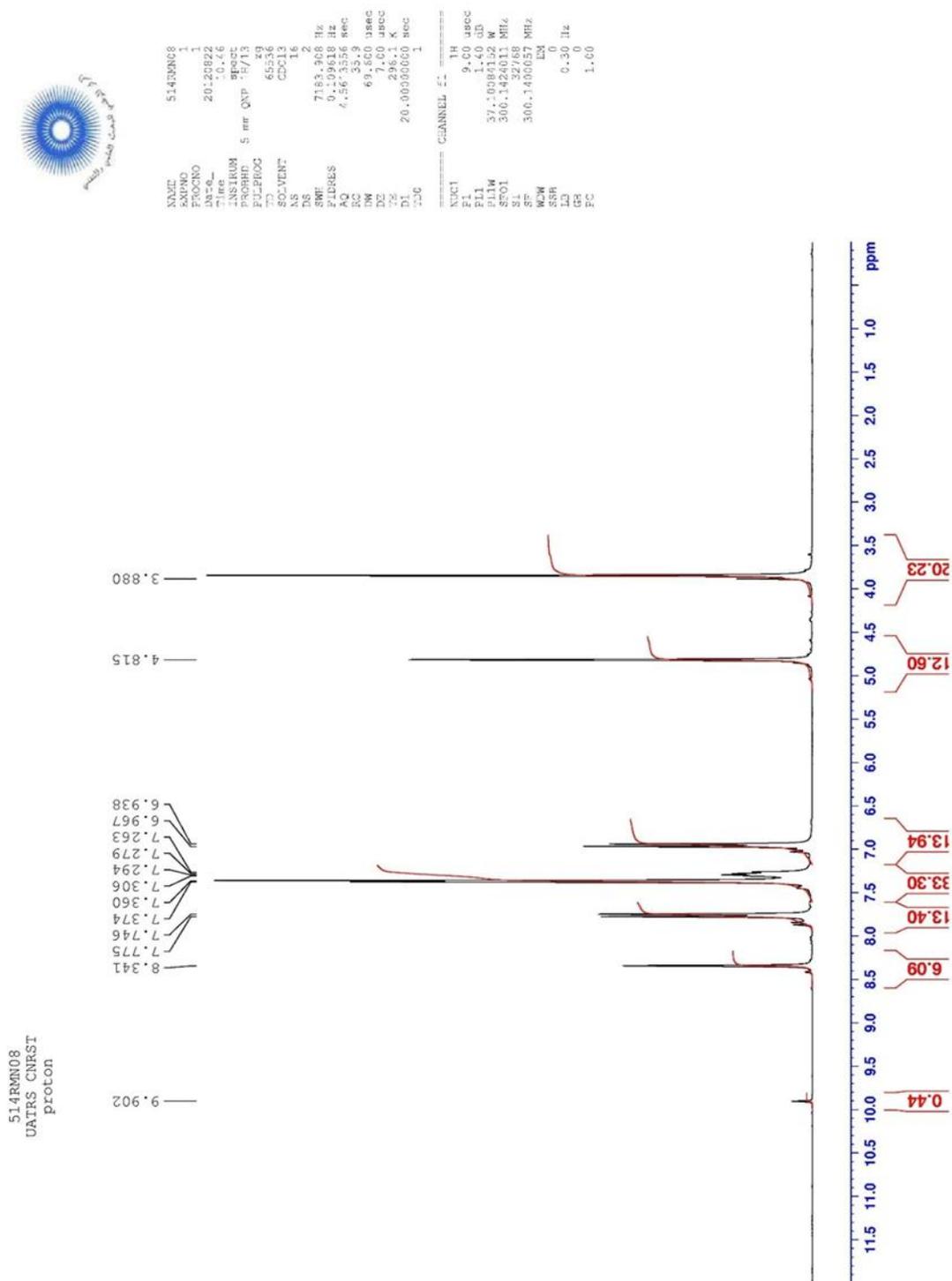


Figure II.13: Spectre RMN ¹H du complexe P8.

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

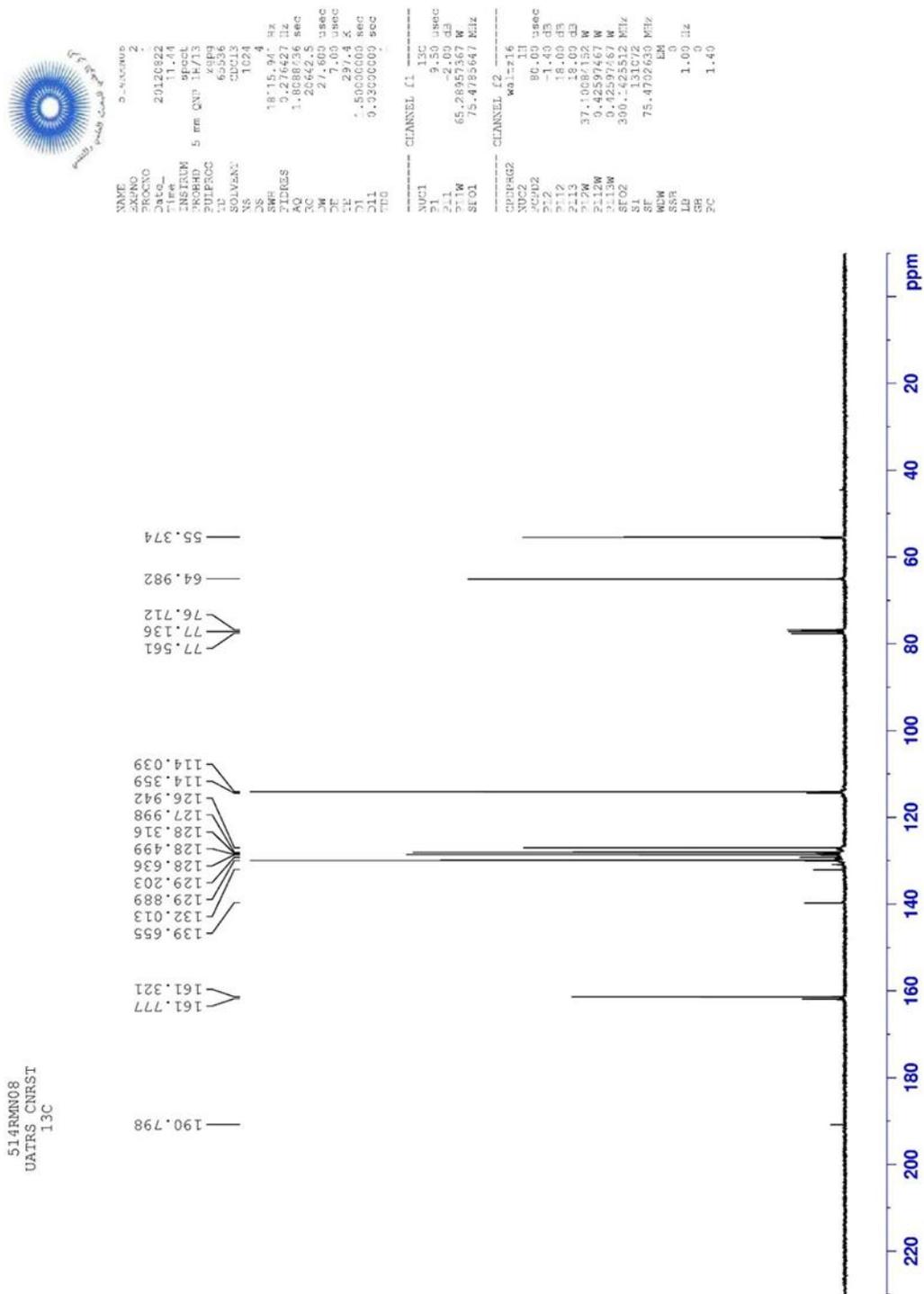


Figure II.14: Spectre RMN ^{13}C global du complexe P8.

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

2.6.3.3. Analyse par spectroscopie de masse du complexe

Le spectre de masse a exposé l'ion $[M^+]$ à m/z 471.76 qui confirme la formule moléculaire comme étant $C_{15}H_{15}NOCeCl_3$, avec un pic observé à m/z 473.25 ($471+2H$).

Le spectre de masse détaillé est enregistré dans la figure suivante :

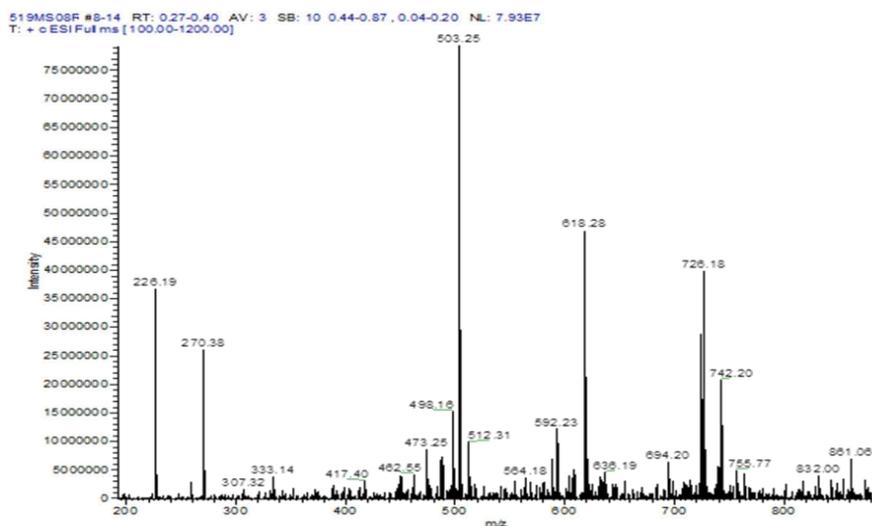


Figure II.15: Spectre de masse du complexe P8.

3. Conclusion

-La réalisation du présent travail nous a permis de maîtriser les techniques de synthèse et de séparation des imines et leurs complexes en utilisant le $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, qui a déjà prouvé son efficacité dans la synthèse d'autres dérivés azotés, ou il y avait la formation d'imine in situ.

-Notre synthèse a consisté en la préparation des imines et leurs complexes par la condensation des amines et aldéhydes aromatiques en présence du $CeCl_3 \cdot 7H_2O$

-La maîtrise d'interprétation et l'exploitation des spectres des différentes techniques d'analyse spectrale (I.R., la RMN et la spectroscopie de masse) permettent d'identifier nos produits.

- L'activité catalytique des imines aromatiques synthétisées a été testée et prouvée comme ligand pour l'oxydation de catéchol.

- Il est important de souligner l'apport original de ce travail par la synthèse et la caractérisation des complexes de base de Schiff : imine- $CeCl_3$.

- La caractérisation des produits obtenus a permis de conclure à la formation de complexes P2, P6 et P8.

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

Références bibliographiques

- [1] P. Pfeifer, E. Buchholz and O. Bauer, *J. Pract. Chem* **1931**, 129, 163-177.
- [2] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev* **2004**, 33, 410-421.
- [3] P. H. Aubert, P. Audebert, M. Roche, P. Capdevielle, M. Maumy and G. Ricart, *Chem. Mater* **2001**, 13 (6), 2223-2230.
- [4] J. J. R. Frausto, D. Silva and R. J. P. Williams, *Clarendon Press, Oxford* **1991**.
- [5] W. Kaim and B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry :Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, New York **1996**.
- [6] P. K. Coughlin and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc* **1984**, 106, 2328-2336.
- [7] P. A. Vigato, S. Tamburini and D. E. Fenton, *Coord. Chem. Rev* **1990**, 106, 105.
- [8] Y. Daia, B. D. Lia, H. D. Quanb and C. X. Lü, *Chin. Chem. Lett* **2010**, 21, 31-34.
- [9] M. Kidwai and A. Jahan, *J. Braz. Chem. Soc* **2010**, 21, 2175-2179.
- [10] A. Mouadili, I. Lakehal, A. Takfaoui, F. Halaimia, H. Nacer, M. L. Hamlaoui, B. Hammouti, M. Messali and R. Touzani, *J. Mater. Environ. Sci* **2014**, 5, 715.
- [11] A. Takfaoui, I. Lakehal, I. Bouabdallah, F. Halaimia, H. Nacer, B. Hammouti and R. Touzani, *J. Mater. Environ. Sci* **2014**, 5, 753.