



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEURE
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ « Abbes LAGHROUR » DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département sciences de matière

N° de série :

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Synthèse et caractérisation des imines

Présenté par:

-TAKAOUT Maroua
-SMAALI Soumia

Encadrant:

- LACHKHAB MESSAOUDA:MAA

Membres de jury :

-	GOLEA Linda	MCA	Présidente
-	GUERRAB Fahima	MAA	Examinatrice

Année Universitaire: 2022/2023



Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier beaucoup Dieu de nous avoir aidé à atteindre notre objectif et pour la patience et la volonté, sans lesquelles notre travail n'aurait pas vu la lumière du jour.

En tout premier lieu, nos sincères remerciements vont à *M^{me} .LACHKHAB Messaouda* ce travail n'aurait pu être réalisé sans ses conseils, ses encouragements, ses corrections et son soutien incontestable. Nous la remercions pour toutes les discussions et suggestions qui nous ont permis de faire passer notre mémoire, ainsi que pour le temps qu'elle a toujours pris pour répondre aux nombreuses questions.

Nous tenons à remercier les membres du jury madame *Dr. GOLEA Lînda* et madame *Guerrab Fahîma* pour l'honneur qu'ils nous ont accordé en acceptant de gérer notre travail.

Un grand merci à nos collègues de la spécialité chimie Analytique et Environnement de Promotion **2023**.

Nous exprimons également, tous nos remerciements et respect à tous les enseignants de chimie de notre université et tous les membres de laboratoire pour leur patience, leur effort et surtout de leur gentillesse.

Un grand merci à tous





DEDICACE

Avec l'aide de Dieu tout puissant et tous les gens qui m'aiment et qui m'ont soutenu j'ai pu achever ce travail que je dédie à

A ma très chère maman, Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.

A mon très cher papa, qui a été mon ombre durant toutes mes années d'étude, qui a veillé à me donner de l'aide, à m'encourager et à me protéger. Que Dieu le garde et le protège

A mes chères frères, Sif Eddine Aissa et Ibrahim (شفاه الله)

A mes sœur, Mounira Amina Zineb et Sabrina

Pour leur appui et leur encouragement et je leurs souhaite tout le bonheur et la réussite.

A mes frères épouses, Nassima et Besma

A mon cher Mouhamed Chihab Eddine et ma princesse

Maria, mes nièces et mes neveux.

A ma chère binôme « Soumia »

A mes amies : Chaima et Anfal.

Maroua



DEDICACE

J'aimerais dédier ce travail :

A L'esprit de mon chère père , que Dieu lui fasse miséricorde

À la lumière de ma vie, ma très chère mère que Dieu me la garde.

A mes frères : Nabil , Hichem , Abo al Kassem

A mes sœurs : Arbia , Nawal , Selma , Souha

A mon fiancé Oumar

A mes frères épouses : Rachida , nadia

A ma chère Mohamed , **A** mes neveux.

A mon collègue Maroua

SOUmia

Liste des schémas

Chapitre I :

Numéro	Titre	Page
Schéma I.1	Préparation d'aldéhydes par oxydation des alcènes	7
Schéma I.2	réparation d'aldéhydes par hydratation des alcynes	7
Schéma I.3	Formation de l'entité électrophile	8
Schéma I.4	Formation de l'intermédiaire de Whealand	8
Schéma I. 5	Restauration de l'aromaticité	8
Schéma I.6	Hydrolyse	9
Schéma I. 7	la polarisation du groupement carbonyle	9

Chapitre II :

Numéro	Titre	Page
Schéma II.1	Préparation d'une amine primaire.	17
Schéma II.2	Réduction du groupement nitro.	17
Schéma II.3	préparation des amines primaires par l'action des cyanures sur les halogénures d'alkyle	17
Schéma II.4	Préparation d'une amine secondaire.	18
Schéma II.5	Réaction de réduction des imines et amides.	19
Schéma II.6	Préparation d'une amine tertiaire.	20
Schéma II.7	Réactivité des amines.	25

Chapitre III :

Numéro	Titre	Page
Schéma III.1	Réaction générale de la formation d'une base de Schiff.	30
Schéma III.2	Mécanisme réactionnel de formation de base de Schiff	34
Schéma III.3	synthèse de imine (base de schiff)	35
Schéma III.4	Synthèse d'une imine à l'aide d'un Dean Stark.	35
Schéma III.5	Réaction d'une amine avec un aldéhyde aromatique.	36
Schéma III. 6	Exemple d'une base de Schiff monodentate	37
Schéma III.7	Exemple d'une base de Schiff tétradentate N_2O_2 donneur	38

Chapitre V :

Numéro	Titre	Page
Schéma V. 1	Evaporateur rotatif.	57
Schéma V.2	montage à reflux utilisé.	62
Schéma V.3	Synthèse de Im1 : -1-(2-methylcyclohexyl) -N-phenylmethanimine	64
Schéma V.4	Synthèse de Im 2 : -1-(3-methylcyclohexyl) -N-phenylethanimine	65
Schéma V.5	Synthèse de Im3 : 1-bromo-N-(4-iodophenyl) propan-2-imine	65
Schéma V.6	Synthèse de Im4 : (2Z)-1-bromo -N- (2-iodophenyl)propan-2-imine	66
Schéma V.7	Synthèse de Im5 : N-(4-iodophenyl) -1-(3-methylcyclohexyl)m ethanimine	67
Schéma V.8	Synthèse de Im6: N-phenyl-1-(pyridin-3-yl)m ethanimine	68
Schéma V.9	Synthèse Im7 : N-(4-iodophenyl)-1-(pyridin -3-yl)methanimine	68
Schéma V.10	Synthèse Im8: N-(2-iodophenyl)-1-(pyridine-3-yl)m ethanimine.	69

Chapitre VI :

Numéro	Titre	Page
Schéma VI. 1	Mécanisme réactionnel de formation de base de Schiff.	73
Schéma VI.2	Synthèse de Im1 : -1-(2-methylcyclohexyl) -N-phenylmethanimine.	74
Schéma VI.3	Synthèse de Im 2: -1-(3-methylcyclohexyl) -N-phenylethanimine	76
Schéma VI.4	Synthèse de Im3 : 1-bromo-N-(4-iodophenyl)propan -2-imine.	78

Liste des Figures

Chapitre I :

Numéro	Titre	Page
Figure I.1	Structure générale des aldéhydes	5
Figure I.2	Nomenclature systématique et nomenclature triviale des aldéhydes simples	6
Figure I.3	Réactivité d'un groupe carbonyle avec un nucléophile ou un électrophile	10

Chapitre II :

Numéro	Titre	Page
Figure II. 1	Structures de quelques amines	14
Figure II.2	Structure de l'Ammoniac	15
Figure II.3	Quelques exemples des Amine acycliques	15
Figure II.4	Structure du cyclohexylamine	15
Figure II. 5	Quelques exemples des Amines aromatiques	16
Figure II.6	Quelques exemples des Amines hétérocycliques.	16
Figure II.7	Quelques exemples de les amines primaires.	16
Figure II.8	Quelques exemples d'une amine secondaire.	18
Figure II.9	Quelques exemples d'une amine tertiaire.	19
Figure II.10	Classification des amines	20
Figure II.11	Points d'ébullition (a) alcanes, alcools et amines primaires ; (b) amines primaires, secondaires et tertiaires	22
Figure II.12	Spectre IR de la cyclohexylamine	24
Figure II.13	Spectre UV de l'aniline	24

Chapitre III :

Numéro	Titre	Page
Figure III.1	Structure générale des bases de Schiff	30
Figure III. 2	aldimine primaire	31
Figure III.3	aldimine secondaire	31
Figure III.4	cétimine primaire	31
Figure III. 5	cétimine secondaire	31
Figure III.6	Quelques exemples de base de Schiff linéaires aliphatiques.	32
Figure III. 7	Quelques exemples de base de Schiff linéaires aromatiques.	32
Figure III.8	Quelques exemples des bases Schiff linéaire mixtes.	33
Figure III.9	Quelques exemples des bases de Schiff cycliques aliphatiques.	33

Figure III.10	Exemple de base de Schiff bidentate OO donneurs	37
Figure III.11	Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs	37
Figure III.12	Exemple de Schiff tridentate (ONO donneurs)	38
Figure III.13	Exemple de Schiff tétradentate (N_3O donneurs)	38
Figure III. 14	Base de Schiff pentadentate (N_2O_3 donneurs).	39
Figure III.15	Base de Schiff pentadentate (N_3O_2 donneurs).	39
Figure III.16	Exemple d'une base de Schiff hexadentate	39
Figure III.17	Base de Schiff heptadentate (N_4O_3 donneurs)	39

Chapitre IV :

Numéro	Titre	Page
Figure IV.1	Structure général des bactéries	45
Figure IV. 2	La méthode de diffusion à partir de disques	46
Figure IV.3	Méthode d'obtention des puits sur le milieu de culture solide	47

Chapitre V

Numéro	Titre	Page
Figure V.1	La manipulation de CCM	51
Figure V.2	Plaque CCM .	51
Figure V. 3	différentes zones du spectre électromagnétique.	52
Figure V. 4	Appareillage de spectroscopie IR.	53
Figure V. 5	Les différentes zones caractéristiques d'un spectre infrarouge.	53
Figure V. 6	photo photographie représente les accessoires de spectroscopie FTIR.	54
Figure V. 7	Principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-vis	55
Figure V. 8	photo photographie représente la Spectromètre UV-vis	56
Figure V.9	Montage de filtration simple	57
Figure V.10	Image photographique représentant les matériels utilisés	61
Figure V.11	Image photographique représentant les différentes étapes de synthèse du composé	62
Figure V.12	Photo photographie représente les souches	70

Chapitre VI :

Numéro	Titre	Page
Figure VI.1	Spectre UV de Im1	74
Figure VI.2	Spectre IR de 1-(2-methylcyclohexyl)-N-phenylmethanimine Im1.	75
Figure VI. 3	Spectre UV de : -1-(3-methylcyclohexyl)-N-phenylethanimine	76
Figure VI. 4	Spectre IR de-1-(3-methylcyclohexyl)-N-phenylethanimine Im2.	77
Figure VI. 5	Spectre UV de Im3 : 1-bromo-N-(4-iodophenyl)propan-2-imine	78
Figure VI. 6	Spectre IR de 1-bromo-N-(4-iodophenyl)propan-2-imine	79

Liste des tableaux

Chapitre II :

Numéro	Titre	Page
Tableau II.1	Nomenclature des amines	21
Tableau II.2	Propriété physiques des amines	21
Tableau II.3	Principales fréquences de vibration des amines primaires dans IR	23
Tableau II.4	Basicité de quelques amines	25

Chapitre V :

Numéro	Titre	Page
Tableau V.1	Domaines du spectre IR	53
Tableau V.2	Réactifs utilisés dans la synthèse organique.	59
Tableau V.3	Solvants utilisés dans la synthèse organique.	60
Tableau V.4	Caractéristique phisico – chimique de Im1	64
Tableau V.5	Caractéristique phisico – chimique de Im2	65
Tableau V.6	Caractéristique phisico – chimique de Im3	66
Tableau V.7	Caractéristique phisico – chimique de Im4	66
Tableau V.8	Caractéristique phisico – chimique de Im5	67
Tableau V.9	Caractéristique phisico – chimique de Im6	68
Tableau V.10	Caractéristique phisico – chimique de Im7	69
Tableau V.11	Caractéristique phisico – chimique de Im8	69

Chapitre VI :

Numéro	Titre	Page
Tableau VI.1	Bandes d'absorption caractéristiques de -(2-methylcyclohexyl)-N- phenylmethanimine Im1	75
Tableau VI.2	Bandes d'absorption caractéristiques de -1-(3-methylcyclohexyl) -N-phenylethanimine	77
Tableau VI.3	Bandes d'absorption caractéristiques de 1-bromo-N-(4-iodophenyl)propan-2-imine	79

Liste d'abréviation

EtOH :	Ethanol
MeOH :	Méthanol
CH₂Cl₂ :	Dichlorométhane
DMSO :	Diméthylsulfoxyde
CCM :	Chromatographie sur Couche Mince
Rf :	Rapport frontal
IR :	Infrarouge
UV-Vis :	Ultraviolet – Visible
°C :	Degrés Celsius
g :	Gramme
mol :	Mole
Pf :	Point de fusion
t :	Température
Rdt :	Rendement
Cm	Centimètre

Sommaire

Liste des schémas	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste d'abréviation	
Introduction générale	2
Référence	3

CHAPITRE I : recherche bibliographique sur les aldéhydes

I.1 Introduction.....	5
I.2. Définition.....	5
I.3. Nomenclature.....	5
I.4. Préparation des Aldéhydes.....	6
I.4.1. Par oxydation des alcools	6
I.4.2. Par oxydation des alcènes	6
I.4.3. Par hydratation des alcynes.....	7
I.4.4. Par acylation de Friedel-Crafts.....	7
a. Formation de l'entité électrophile.....	8
b. Formation de l'intermédiaire de Whealand.....	8
c. Restauration de l'aromaticité.....	8
d. Hydrolyse.....	9
I.5. Propriétés des Aldéhydes.....	9
I.5.1. Propriétés physiques.....	9
I.5.2. Propriétés chimiques.....	9
I.5.3. Propriétés spectroscopiques.....	10
I.6. Réactions d'addition.....	10
I.7. Réactivité.....	11
I.8. Utilisation.....	11
Référence.....	12

CHAPITRE II : mise au point sur les amines

II.1.Introduction.....	14
II.2. Définition de les amines.....	15
II.3. Classification des amines.....	15
II.3.1 Classification des amines selon la position du l'atome d'azote carboné	15

II.3.1.1 Les Amines Acycliques	15
II.3.1.2. Les amines cycliques	15
a. Les amines aromatiques	16
b. Les amines hétérocycliques	16
II.3.2. classification de les amines selon le nombre de substituant lies à l'atome d'azote	16
II.3.2.1. Les amines primaires.....	16
A. Préparation d'une amine primaire.....	16
II.3.2.2 . Les amines secondaires.....	17
B. Préparation d'une amine secondaire	18
II.3.2.3 Les amines tertiaires	19
C. Préparation d'une amine tertiair.....	20
II.4. Généralités et Nomenclature.....	20
II.5. Propriétés	21
II.5.1. Propriétés physique.....	21
II.5.2. Propriétés chimiques.....	22
II.5.3. Propriétés spectroscopiques.....	23
II.6. Réactivité des amines	24
II.7. Basicité des amines	24
II.8. Utilisations des amines	25
Référence.....	27

CHAPITRE III : recherche bibliographique sur les imines

Introduction.....	30
III.1.Définition des bases schiff.....	30
III.2. Généralités sur les bases de Schiff.....	30
III.2.1.Formation des bases de Schiff.....	30
III.3. Classification des bases de Schiff.....	31
III.3.1. Classification Selon la Liaison Aldéhyde ou Cétone.....	31
III-3.1.1.Aldimine.....	31
III.3.1.2.Cétimine.....	31
III.3.2. Classification selon leurs structures linéaire ou cycliques	32
III.3.2.1.Les bases de Schiff linéaire.....	32

III.3.2.2. Les bases de Schiff linéaires aliphatiques.....	32
III.3.2.3. Les bases de Schiff linéaires aromatiques.....	32
III.3.2.4. Les bases de Schiff linéaire mixtes.....	33
III.3.2.5. Les bases de Schiff cycliques.....	33
III.4. Mécanisme réactionnel de formation des imines (base de Schiff)	33
III.5. synthèse de imine (base de schiff).....	34
III.6. Propriétés des réactions de formation des imines.....	35
III.7. Définition d'un ligand de base schiff.....	36
III.8. Classification des ligand des bases Schiff.....	36
III.8.1. Base de Schiff monodentate.....	37
III.8.2. Base de Schiff tridentate.....	38
III.8.3. Base de Schiff tétradentate.....	38
III.8.4. Base de Schiff pentadentate.....	39
III.8.5. Base de Schiff hexadentate.....	40
III.9. Caractérisation des bases de Schiff.....	40
III.9.1. Infrarouge.....	41
III.9.2. UV-Visible.....	41
III.9.3. RMN	41
Conclusion	41
Référence.....	42

CHAPITRE IV : ACTIVITE BIOLOGIQUE

IV. Activité biologiques	45
IV. 1. Activité antibactérienne.....	45
IV.1.1. Définition de bactérie.....	45
IV.1. 2. Les paramètres biologiques	46
IV.1.2. 1. La méthode par dilution.....	46
IV.1.2. 1.1. La concentration minimale inhibitrice (CMI).....	46
IV.1.2.1.1.1. Méthode par diffusion	46
I.V1.2.1.1.2. La méthode de diffusion à partir de disques imprégnés sur milieu gélose.....	46
IV.1.2.1.1.3. La méthode de diffusion à partir de puits.....	47
IV.3. Antibiogramme.....	47
Référence.....	48

CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction.....	50
V. Techniques expérimentales.....	50
V.1. Chromatographie sur couche mince (CCM).....	50
V.1.1. Définition.....	50
V.1.2. Principes	50
V.2. Les méthodes spectroscopiques	52
V.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)	52
V.2.1.1 -Mode opératoire et accessoires de spectroscopie FTIR.....	54
V.3 Point fusion (Pf).....	56
V.4 Evaporateur rotatif.....	56
V.4.1. Définition	56
V.5.Méthodes de caractérisation.....	57
V.5.1.La filtration	57
V.5.2. Filtration simple.....	57
V.6. Recristallisation.....	58
V.6.1.Principe.....	58
V.7. Le Rendement.....	58
V.8. Réactifs et solvants utilisés dans la synthèse	59
V.8.1 Réactifs utilisés	59
V.8.2. Solvant utilisés.....	60
V.8.3. Matériel utilisé.....	61
V.9. Montage expérimental (Montage à reflux).....	61
V.10. Mode opératoire générale.....	62
V.10.1. Synthèse de Im1 : -1-(2-methylcyclohexyl)-N-phenylmethanimine.....	64
V.10.2. Synthèse de Im 2: -1-(3-methylcyclohexyl)-N-phenylethanimine.....	64
V.10.3. Synthèse de Im3 : 1-bromo-N-(4-iodophenyl)propan-2-imine.....	65
V.10.4. Synthèse de Im4 : (2Z)-1-bromo-N-(2-iodophenyl)propan-2-imine.....	66
V.10.5. Synthèse de Im5 : N-(4-iodophenyl)-1-(3-methylcyclohexyl)m ethanimine.....	66
V.10.6. Synthèse de Im6 : N-phenyl-1-(pyridin-3-yl)m ethanimine.....	67
V.10.7. Synthèse de Im7 : N-(4-iodophenyl)-1-(pyridin-3-yl)methanimine.....	68

V.10.8. Synthèse Im8 : N-(2-iodophenyl)-1-(pyridine-3-yl)m ethanimine.....	69
V.11. Mode opératoire de l'effet biologique.....	70
V.11.1.Préparation des disques.....	70
V.11.2 Préparation de la souche du milieu.....	70
V.11.3 Dépôt des disques.....	70
Référence.....	71

CHAPITRE VI : RESULTAT ET DISCUSSION

Introduction.....	73
VI.1. Mécanisme réactionnel général de la synthèse des bases de Schiff	73
IV.2. L'activité antibactérienne.....	79
Conclusion.....	80
Conclusion générale	81

Conclusion générale

Résumé

Introduction Générale

Introduction Générale

Depuis le début du XIXe siècle. De grands progrès ont été réalisés dans divers domaines dans le monde, en particulier dans le domaine de la recherche scientifique, et la chimie est l'une des sciences les plus avancées à cette époque. Plusieurs composés ont été découverts et synthétisés dans les quels les composés organiques contenant des groupes (C=N) sont appelés imines définie comme un composé organique caractérisé par une double liaison carbone-azote. De plus, l'azote est lié grâce à son troisième électron de valence à un second groupe alkyle ou à un hydrogène. mais généralement ils sont appelés "bases de Schiff" C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Schiff, c'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff) [1].

La formation des bases de Schiff se produit généralement sous la catalyse d'acides, de bases ou de chaleur. Une base de Schiff commune est un solide cristallin faiblement basique [2]. La formule générale d'une base de Schiff généralisée (une imine) est $R_1R_2C=NR_3$, où R est une chaîne organique [3].

Ces bases ont une importante utilisation comme antibactérienne, anti tuberculose, anticancéreux et anti tumeurs, sont des ligands largement exploités en chimie médicale et chimie de coordination, et ce revient à la simplicité de leurs préparation, la diversité de leurs application par la forme stable relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands présentent des intérêts potentiels très variées pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires et jouent un rôle important dans la chimie analytique (corrosion des métaux) et industrielle [4].

L'objectif dans ce mémoire est synthèse, caractérisation structurale des nouveaux composés à base de Schiff (imine).

Notre mémoire comporte six chapitres :

- **Le premier chapitre** : est consacré à des rappels bibliographiques sur les aldéhydes.
- **Le deuxième chapitre** : est consacré à des rappels bibliographiques sur mise au point sur les amines.
- **Le troisième chapitre** : est consacré à des rappels bibliographiques sur les bases de Schiff (les imines).
- **Le quatrième chapitre** : est consacré à des rappels bibliographiques sur l'activité biologique.
- **Le cinquièmes chapitre** : est une approche sur techniques expérimentales utilisées pour la synthèse des bases de Schiff.
- **Le sixièmes chapitre** : est expliqué les Résultats et discussion.

List des references

- [1] H. S. Schiff, Ann. Chim, 131, 118., **1964**.
- [2] J. Mar. Chim. Heterocycl, Volume 19, Issue 4, Page 16-22, **2020**.
- [3] N.L.Allinger et call; Chimie organique, Edition MCGraw-Hill, Paris,(**1976**).
- [4] K. Bouzid, « Synthèse et caractérisation de complexes base de schiff tetradentates », Mémoire de magister, , Université Farhat Abbas-Setif , **2010**

Chapitre I :
Recherche
bibliographique sur les
aldéhydes

I.1 Introduction

Les dérivés carbonyles sont des molécules avec des doubles liaisons carbone-oxygène, où le carbone fonctionnel est lié à un atome de carbone ou d'hydrogène. Ce groupe fonctionnel est appelé groupe carbonyle. Le terme "composés carbonyles" regroupe deux familles de molécules avec de nombreux analogues, les cétones et les aldéhydes. Le carbone fonctionnel d'une cétone est lié à deux atomes de carbone, tandis que le carbone fonctionnel d'un aldéhyde est lié à un atome de carbone et à un atome d'hydrogène (ou deux atomes d'hydrogène dans le formaldéhyde) [5].

I.2 Définition

Les aldéhydes ont au moins un atome d'hydrogène lié au groupe carbonyle. Elle est peut être lié à un autre atome d'hydrogène pour former le méthanal (formaldéhyde), l'aldéhyde le plus simple, ou à un atome de carbone faisant partie d'un groupe aliphatique ou d'un groupe aromatique [6].

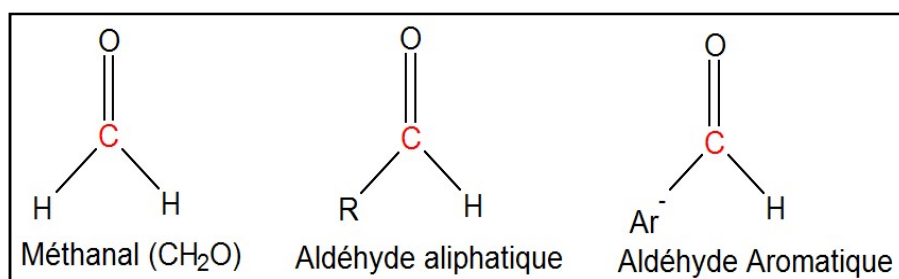


Figure I.1 : Structure générale des aldéhydes [6].

I.3 Nomenclature

Les aldéhydes sont nommés en fonction des alcanes dont ils sont dérivés (en calculant tous les carbones, y compris les carbones carbonyles). et ajoutez le suffixe -al (Exemple : formaldéhyde HCHO , acétaldéhyde CH_3CHO , propionaldéhyde $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$...). Lorsque le caractère CHO des aldéhydes se combine avec le benzène et le composé correspondant est appelé Benzaldéhyde (Ph-CHO). Dans certains cas, le terme formaldéhyde est utilisé (Exemple : 3-pyridine carbaldéhyde). Dans les composés polyfonctionnels, le groupe CHO est dit "formyle" lorsqu'il n'est pas prioritaire [7].

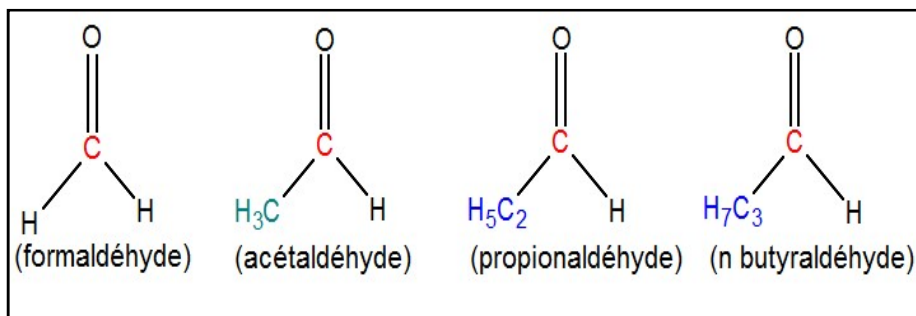


Figure I.2 : Nomenclature systématique et nomenclature triviale des aldéhydes simples [6].

I.4. Préparation des Aldéhydes

Les aldéhydes peuvent être synthétisés par plusieurs types de réactions chimiques. L'oxydation partielle des alcools primaires produit des aldéhydes. L'ozonolyse forte et oxydative et réductrice des alcènes conduit à la formation de l'aldéhyde en fonction de la nature de l'oléfine de départ et de l'aldéhyde en fonction des conditions de réaction (la nature de l'agent oxydant), en effet, les aldéhydes ne peuvent être synthétisés que par couplage de la réduction des alcènes, simultanément avec du KMnO_4 concentré ou une forte oxydation de l'ozonolyse oxydative des alcènes conduit à la formation de cétones et d'acide carbonique [8].

I.4.1. Par oxydation des alcools

Les aldéhydes peuvent être obtenus par oxydation des alcools primaires et secondaires par des complexes de chrom. L'oxydation d'un alcool primaire doit être ménagée et en milieu non aqueux (utilisation du réactif de Collins : CrO_3 , pyridine) pour conduire à un aldéhyde et éviter la suroxydation en acide carboxylique [7].

I.4.2. Par oxydation des alcènes

Les aldéhydes et les cétones peuvent également être obtenus par oxydation oléfines. Cependant, les aldéhydes ne peuvent être synthétisés que par ozonolyse réductrice oléfines. En effet, une forte oxydation du KMnO_4 concentré en milieu acide ou l'ozonolyse oxydative des alcènes conduit à la formation de cétones et d'acides carboxyliques (Les aldéhydes ne se conservent pas dans ces conditions) [6].

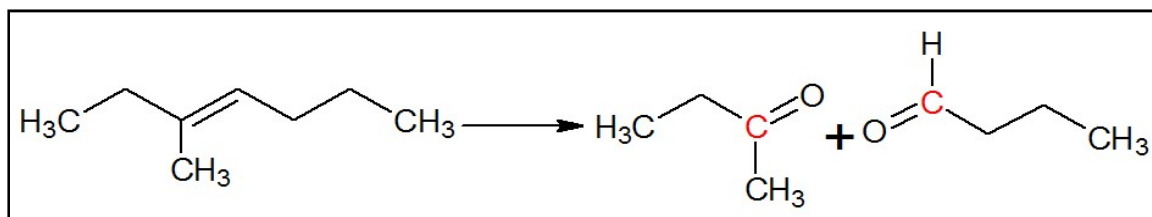


Schéma I.1 : Préparation d'aldéhydes par oxydation des alcènes [6].

I.4.3.Par hydratation des alcynes

L'hydratation des alcynes en milieu acide et en présence de sels de mercure conduit à L'hydroboration des énonols, alcynes suivie d'une oxydation est une antihydratation Markovnikov conduit à la formation d'aldéhydes dans le cas des alcynes terminaux [9].

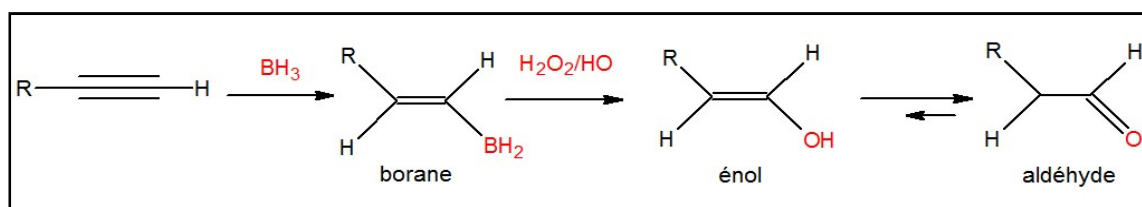


Schéma I.2 : préparation d'aldéhydes par hydratation des alcynes [9].

I.4.4.Par acylation de Friedel-Crafts

L'acylation aromatique de Friedel-Crafts est une substitution électrophile Des cétones aromatiques sont obtenues. Les agents acylants peuvent être Halogénures d'acides, anhydrides d'acides, acides carboxyliques ou esters. Généralement, un acide de Lewis (AlCl₃) est utilisé comme catalyseur.

Cependant, il est à noter que la quantité de catalyseur doit être supérieure à substrat, car les acides de Lewis forment des complexes avec des groupes du type Cétones aromatiques.

Lors de l'utilisation d'agents acylants non aromatiques, +1 mole de catalyseur est nécessaire car Forme des complexes avec des produits (nécessairement des cétones aromatiques). Lorsque l'agent acylant est aromatique, ses propriétés entrent en jeu :

- Lors de l'utilisation d'acides carboxyliques aromatiques ou d'esters aromatiques, +2 est requis moles de catalyseur, puisqu'un complexe se forme avec l'agent acylant et l'autre avec produit.

- Lors de l'utilisation d'anhydrides aromatiques, +3 moles sont nécessaires car la réaction De plus, des acides carboxyliques (également aromatiques) se forment. Nous aborderons le cas où l'agent acylant est un halogénure d'acyle.

On distingue alors quatre étapes [9].

a. Formation de l'entité électrophile

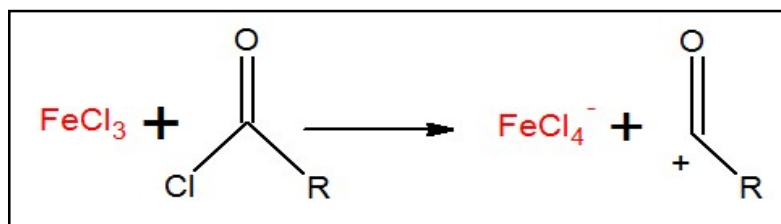


Schéma I.3: Formation de l'entité électrophile [9].

b. Formation de l'intermédiaire de Whealand

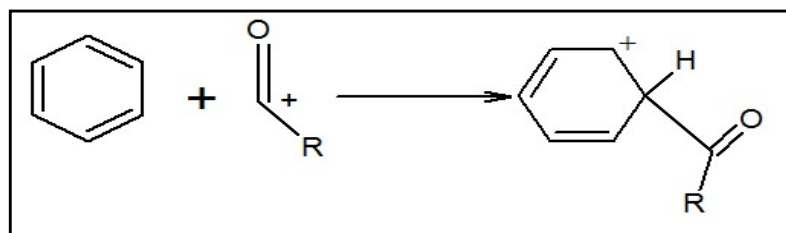


Schéma I.4 : Formation de l'intermédiaire de Whealand [9].

c. Restauration de l'aromaticité

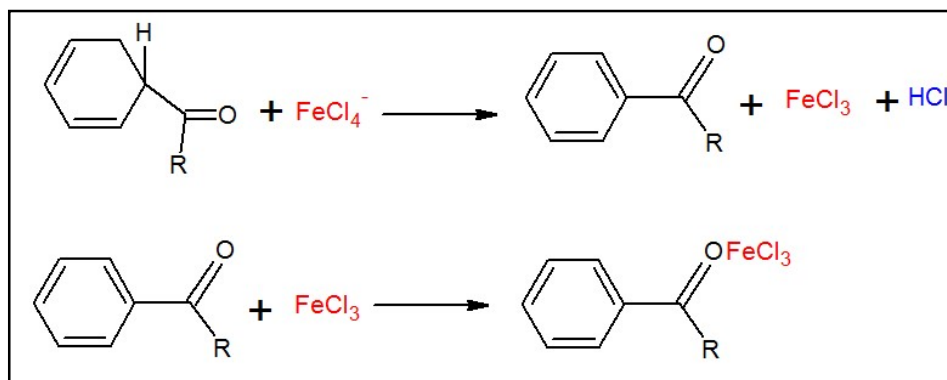


Schéma I.5 : Restauration de l'aromaticité [9].

d. Hydrolyse

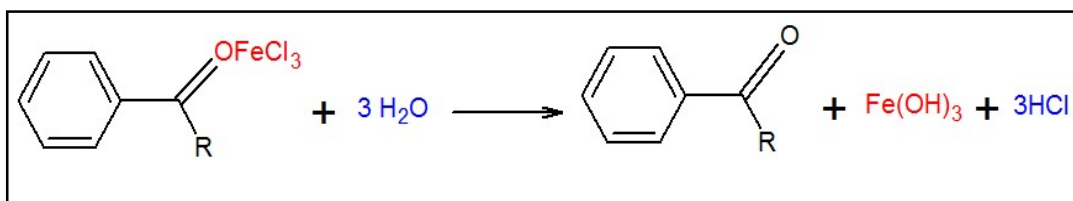


Schéma I.6 : Hydrolyse [9].

I.5. Propriétés des Aldéhydes

I.5.1. Propriétés physiques

Les aldéhydes ont des propriétés physiques très similaires. Ils s'expliquent principalement déterminé par la polarité du groupe carbonyle. En effet, l'existence d'un groupe de personnes La polarité des aldéhydes conduit à une liaison intermoléculaire à l'état solide ou liquide plus fort (interactions dipôle-dipôle et forces de dispersion de Londres), donc le point Point d'ébullition plus élevé que les hydrocarbures de masse molaire similaire (Dispersion à Londres uniquement). mais à cause du manque de ponts Hydrogène entre les molécules d'aldéhyde, qui a un point d'ébullition plus faible que l'alcool correspondant [6].

I.5.2. Propriétés chimiques

Dans le carbonyle, le carbone est hybride sp^2 et la molécule est plane. L'angle de liaison est proche de 120° . De plus, le taux d'oxygène Carbone, qui attire les électrons π . Par conséquent, la liaison $C=O$ est polarisée.

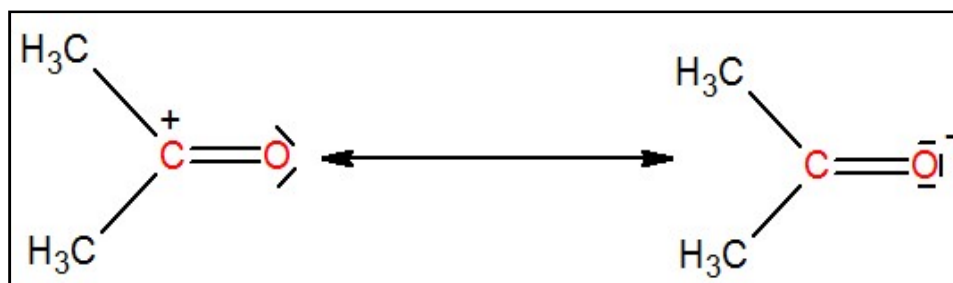


Schéma I.7 : la polarisation du groupement carbonyle [10].

- ✓ La polarisation du groupe carbonyle va induire un centre électrophile sur l'atome de carbone et un centre nucléophile sur l'atome d'oxygène [10].

I.5.3. Propriétés spectroscopiques

La présence du groupe carbonyle C=O de la fonction aldéhyde conduit à l'apparition, dans Spectre infrarouge, avec de fortes bandes d'absorption caractéristiques dans la région 1750-1700 cm^{-1} . De plus, les aldéhydes se distinguent par la présence ou l'absence de Bande d'absorption supplémentaire dans la région 2900-2700 (en doublet) cm^{-1} due à la liaison CH du groupe CHO de l'aldéhyde [6].

I.6. Réactions d'addition

Les dérivés carbonylés peuvent ajouter des nucléophiles comme les dérivés Organométallique : RLi, RMgX. Ces composés présentent du carbone lié au métal, et Possède une nucléophilie plus ou moins forte. Des réducteurs peuvent être ajoutés, donneurs d'hydrure H⁻. Notons que NaBH₄ est un réducteur spécifique des aldéhydes, alors que LiAlH₄ n'est pas chimio sélectif [11].

Les réactions d'addition nucléophile constituent la classe la plus importante de réactions des aldéhydes. Le mécanisme de cette réaction peut se faire de manière irréversible avec un nucléophile fort, ou de manière réversible en présence d'un nucléophile faible et d'une catalyse acide [6].

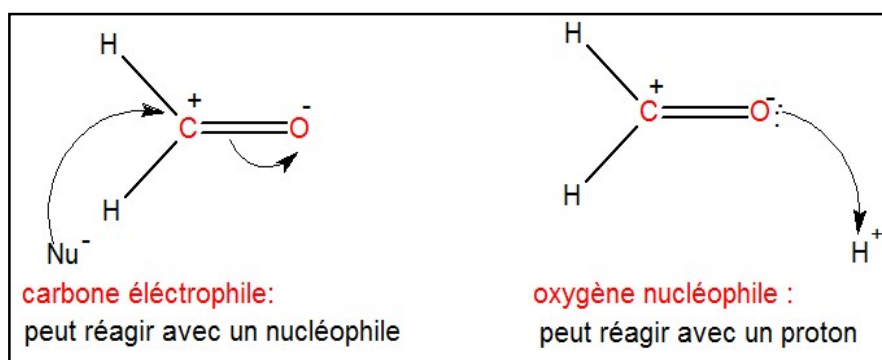


Figure I.3 : Réactivité d'un groupe carbonyle avec un nucléophile ou un électrophile [6].

I.7. Réactivité

La réactivité de la fonction carbonyle se situe à trois niveaux :

- ✓ au niveau de l'atome de carbone sp^2 rendu électrophile par la présence de l'oxygène.
- ✓ au niveau de l'atome d'oxygène nucléophile (Base de Lewis).
- ✓ au niveau de l'atome d'hydrogène en α du carbonyle [7].

I.8. Utilisation

Qu'ils soient naturels ou synthétiques, les aldéhydes dégagent souvent une odeur agréable. Pour cette raison, ils sont largement employés en parfumerie ainsi que dans la fabrication de produits ménagers et d'arômes artificiels [6].

Liste des références

- [5] Elise, M. Fiches de révision en chimie générale et organique .France .P154. **2008**.
- [6] Isabelle, P. Alain, L. Azélie, A. Dominique, T. chimie organique 2 (Vol.2). canada. Chenelière Éducation. P372. **2013**.
- [7] Evelyne, C. Nadège, LG. Jacques, U. maxi fiches de chimie organique (Vol.3). Dunod. P204.**2015**.
- [8] Stéphane, G. Danielle, L. et Claudio, M. chimie organique (Vol.1). Chenelière Éducation. canada . P612.**2013**.
- [9] Gérard, D. les amines. cour de chimie organique. France. P1-2.**2004**.
- [10] Krausz, P. Benhaddou, R. Granet, R. Mini-manuel manuel de chimie organique. france. Dunod. P258. **2008**.
- [11] Nadège, LG. Jacques, U. Chimie organique en 25 fiches. france. Dunod. P159. **2008**.

Chapitre II : mise au point sur les amines

II.1. Introduction

Les amines sont abondantes dans la nature et jouent un rôle important dans de nombreux procédés industriels. Les amines importantes comprennent la morphine (un analgésique) et la putrescine (**Figure II.1**) une polyamine qui dégage une odeur désagréable de viande lorsqu'elle est décomposée. Par exemple, l'hexane-1,6-diamine (**Figure II.1**), une diamine fabriquée à partir de toutes les parties en laboratoire, est utilisée dans la synthèse du nylon. Les dérivés d'amines ou sels d'ammonium quaternaire existent dans notre quotidien sous forme de détergents synthétiques. Plusieurs neurotoxines appartiennent également au groupe des amines, et leur toxicité est causée par leur action sur la transmission de l'influx nerveux assurée par l'acétylcholine (**Figure II.1**), également un sel d'ammonium quaternaire [12].

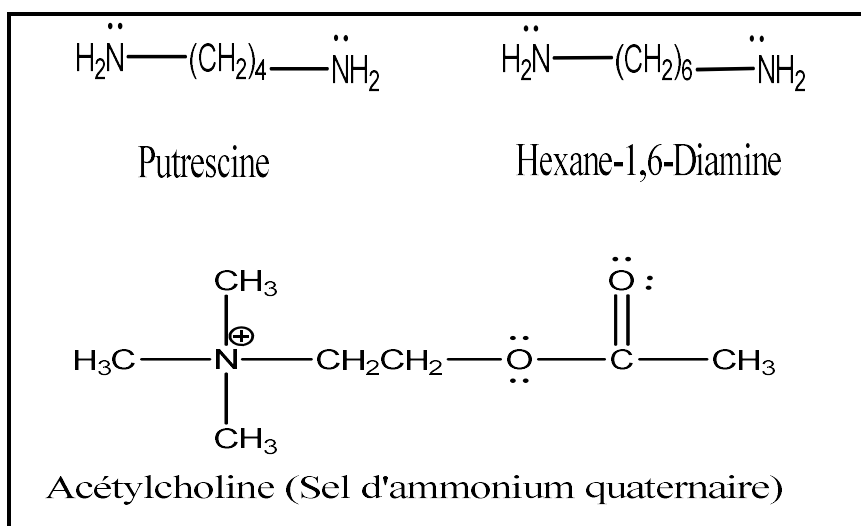


Figure II.1: Structures de quelques amines.

Les amines peuvent être aliphatiques ou cycliques, et dans ce dernier cas homocycliques, hétérocycliques ou benzéniques. Les fonctions amines se retrouvent couramment dans la nature, au niveau des mécanismes fondamentaux du vivant (acides aminés constitutifs pour les protéines, bases azotées pour les acides nucléiques). Enfin, il possède souvent des propriétés pharmacodynamiques et de nombreux médicaments en contiennent (par exemple, les amphétamines utilisées comme stimulants) [13].

II.2. Définition

Les amines sont des dérivés organiques de l'ammoniac produits en remplaçant un ou plusieurs hydrogènes par un ou plusieurs groupes alkyle. Comme l'ammoniac, les amines sont des bases ; en fait, c'est le type de base organique le plus important que l'on trouve dans la nature [14].

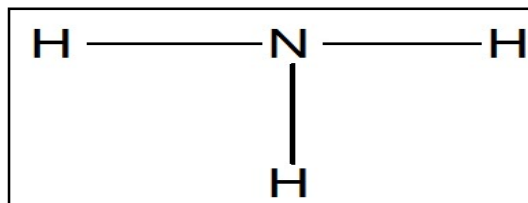


Figure I.2 : Structure de l'Ammoniac

II.3. Classification des amines

Les amines peuvent être divisées en deux groupes principaux :

II.3.1. Classification des amines selon la position de l'atome d'azote dans la chaîne carbonée

II.3.1.1 Les Amines Acycliques

Dans les amines acycliques, l'atome d'azote est lié à un ou plusieurs groupes alkyle ou aryle. Exemples : méthylamine, méthamphétamine et triméthylamine.

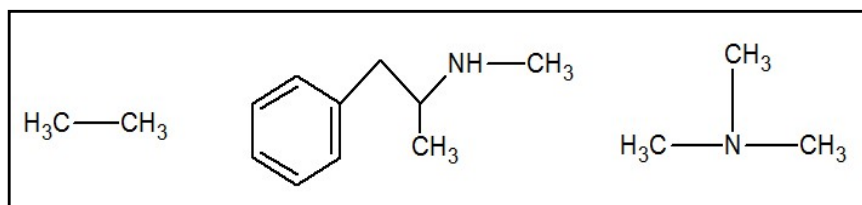


Figure I.3: Quelques exemples des Amines acycliques.

II.3.1.2. Les Amines Cycliques

Dans les amines cycliques, l'atome d'azote est lié à un cycle non aromatique. Exemple : cyclohexylamine [15].

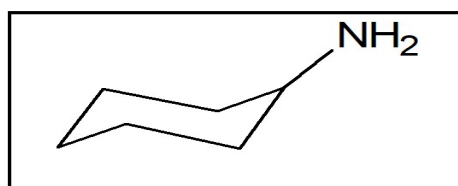


Figure I.4: Structure du cyclohexylamine

a. Les Amines Aromatiques

L'atome d'azote dans les amines aromatiques est lié à un ou plusieurs cycle aromatique, sont utilisées ou produites dans de nombreux processus industriels. Exemple.

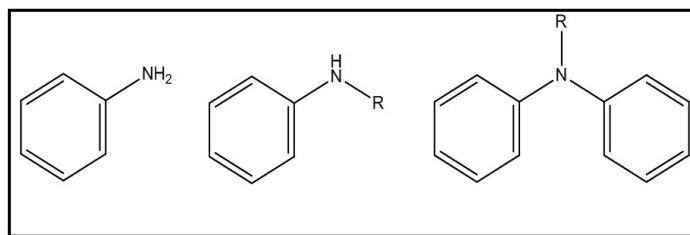


Figure I.5 : Quelques exemples des Amines aromatiques

b. Les amines hétérocycliques

Dans ses derniers l'atome d'azote est engagé dans un cycle qui peut être aromatique, ou non aromatique. Exemples : pyridine et la conine [16].

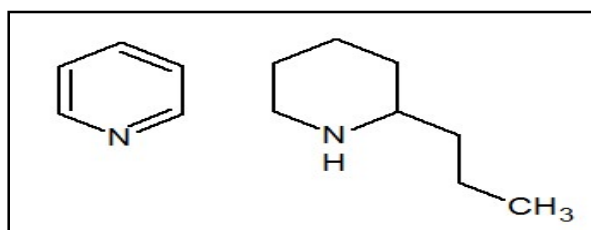


Figure I.6 : Quelques exemples des Amines hétérocycliques.

II.3.2. Classification de les amines selon le nombre de substituant lies à l'atome d'azote

II.3.2.1. Les Amines primaires

Dans l'amine primaire, si un atome d'hydrogène dans la molécule d'ammoniac est remplacé, cela signifie que la formule moléculaire de l'amine primaire est RNH_2 , c'est-à-dire que "R" est un alkyle [17]. Par exemple, l'amine primaire, la dopamine, est un neurotransmetteur [18], tandis que la noradrénaline, une hormone du stress, est utilisée comme médicament pour augmenter la fréquence cardiaque [19].

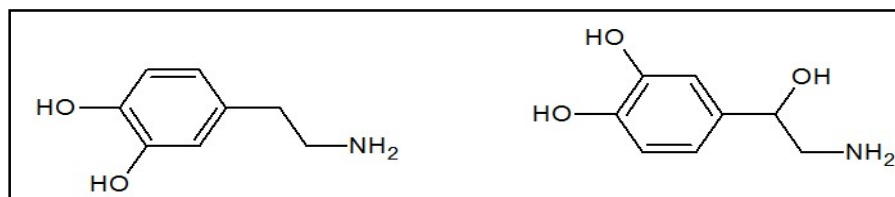


Figure I.7: Quelques exemples des amines primaires.

A . Préparation d'une amine primaire

L'alkylation de l'ammoniac NH_3 par action d'halogénures d'alkyle donne des amines primaires selon la réaction d'Hofmann [20].

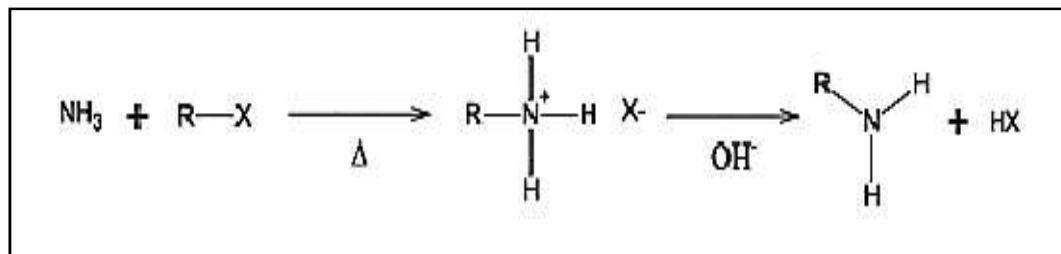


Schéma I.1: Préparation d'une amine primaire.

- ✓ Les amines primaires sont généralement obtenues par réduction [21].
- ✓ Le groupe NO_2 peut être réduit pour obtenir le groupe $-NH_2$. L'agent réducteur peut être : H^+ (Fe ou Zn) ; H_2/Ni ; H_2/PtO_2 .

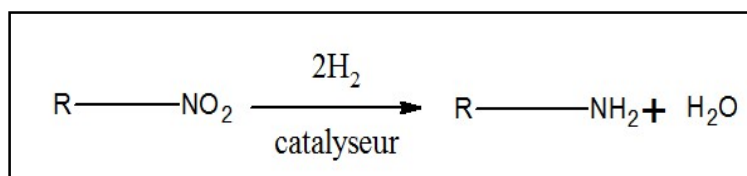


Schéma I.2: Réduction du groupement nitro [22].

- Dans la préparation des amines primaires par action du cyanure sur les halogénures d'alkyle, un carbone peut être ajouté à l'amine, prolongement de la chaîne carbonée [23].

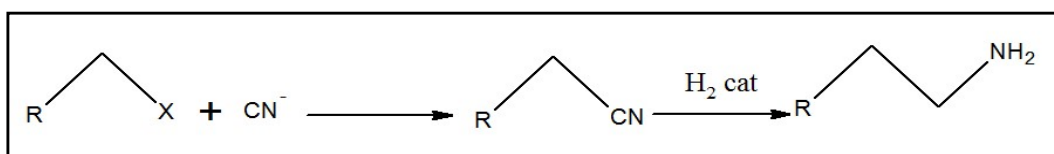


Schéma I.3: préparation des amines primaires par l'action des cyanures sur les halogénures d'alkyle.

II.3.2.2 Les amines secondaires

Amine secondaire, deux hydrogènes dans la molécule d'ammoniac ont été remplacés par des groupes hydrocarbonés. La formule moléculaire de l'amine secondaire est RR_1NH , R est un groupe alkyle. Les amines secondaires peuvent également être cycliques ou acycliques. Des exemples d'amines secondaires acycliques sont la nortriptyline, un

médicament utilisé pour traiter des affections chroniques telles que le syndrome de fatigue chronique, la douleur chronique et la migraine [24], et la propylhexaméthylènediamine, un agent stimulant du système nerveux central [25].

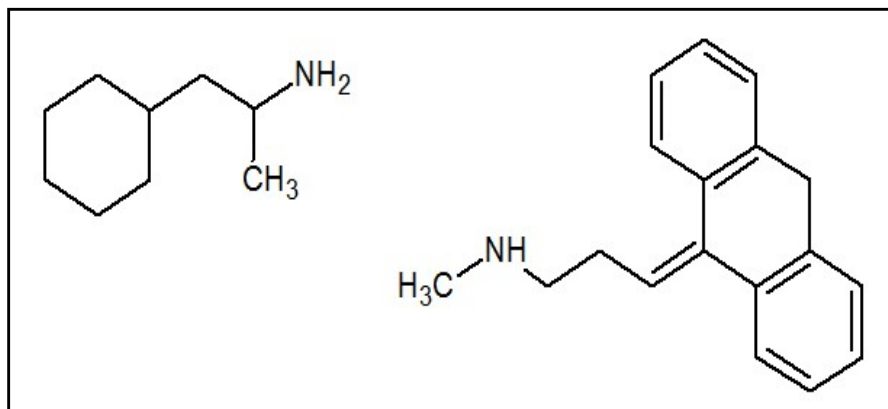


Figure I.8 : Quelques exemples des amines secondaires.

B. Préparation d'une amine secondaire :

Les amines secondaires sont obtenues par alkylation des amines primaires avec des halogénures d'alkyle selon la réaction du schéma.

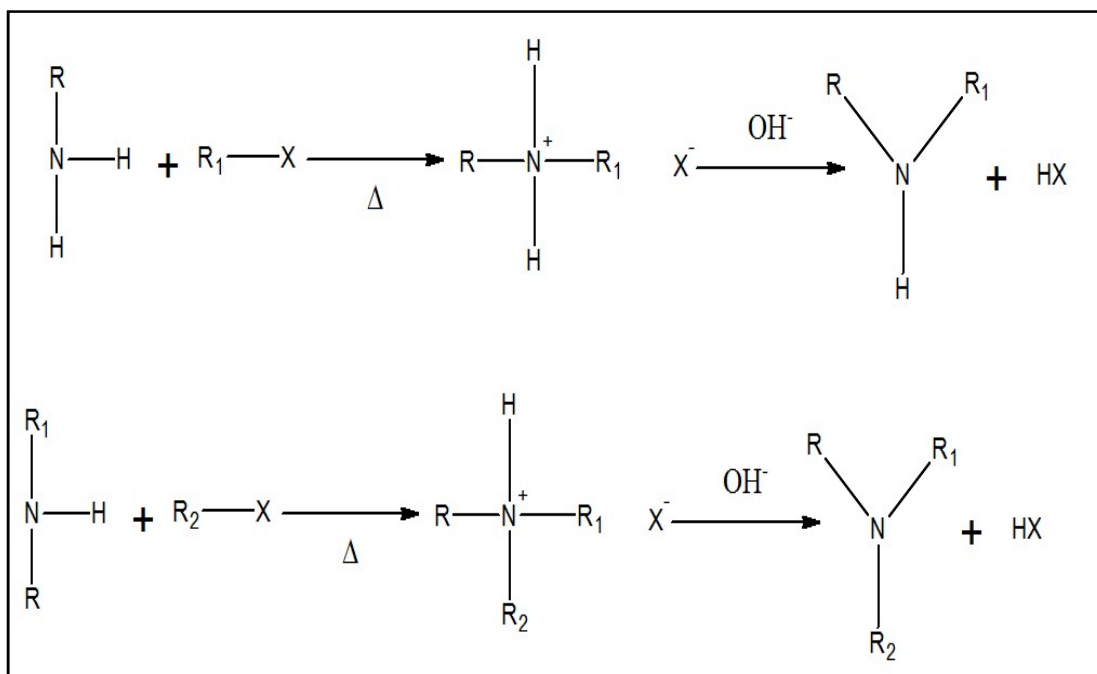


Schéma II.4: Préparation d'une amine secondaire.

- Les amines secondaires sont généralement préparées par réduction d'imines et d'amides.

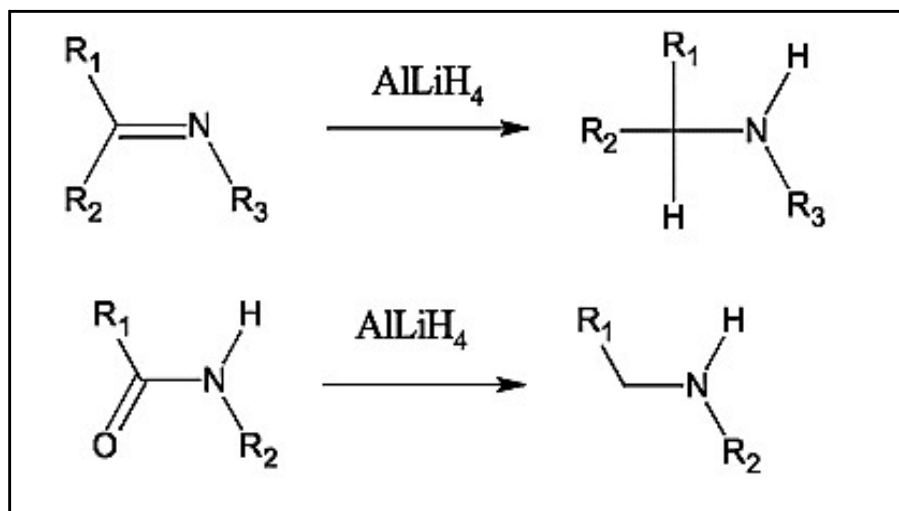


Schéma II.5: Réaction de réduction des imines et amides [25].

II.3.2.3. Les Amines tertiaires

Dans les amines tertiaires, tous les atomes d'hydrogène de la molécule d'ammoniac ont été remplacés par des groupes hydrocarbyle.

La formule moléculaire de l'amine secondaire est RR_1R_2N , R est un groupe alkyle ou aryle. Les amines tertiaires peuvent également être cycliques ou acycliques.

Un exemple de l'amine tertiaire acyclique 2-diéthylaminoéthanol pagiline, qui est un médicament anti hypertenseur [26].

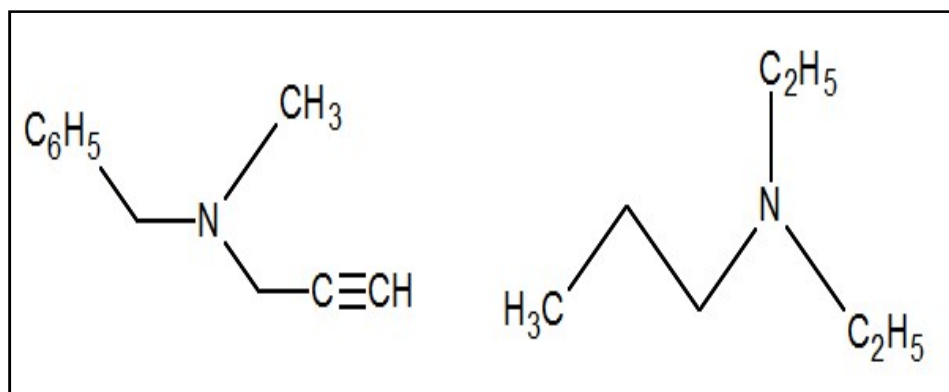


Figure II.9: Quelques exemples d'une amine tertiaire.

C. Préparation d'une amine tertiaire

Comme les amines primaires et secondaires, les amines tertiaires sont obtenues par alkylation d'amines secondaires avec des halogénures d'alkyle selon la réaction du schéma [27].

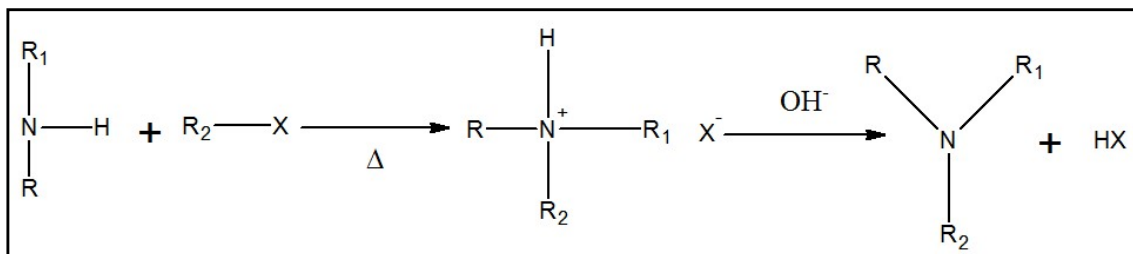


Schéma II. 6: Préparation d'une amine tertiaire.

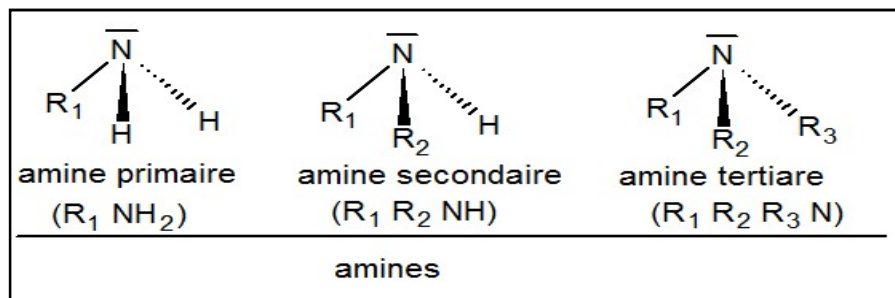


Figure II.10: Classification des amines

II.4. GENERALITES et NOMENCLATURE :

- Les amines sont dérivées de l'ammoniac NH_3 en remplaçant un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un ou plusieurs groupes alkyle ou aryle.
- L'atome d'azote est chargé négativement et possède une paire d'électrons non liés. Ainsi, les amines sont à la fois basiques et nucléophiles (encore plus que l'atome d'oxygène).
- L'azote est hybride sp^3 , les trois substituants occupent les trois sommets du tétraèdre régulier et la seule paire d'électrons occupe le quatrième sommet.

- Si un groupe amine est préféré, la molécule contient le suffixe -amine. Sinon, il a le préfixe amino-. Celles-ci sont connues sous le nom d'alcanamines N-substituées [28].

Terminaison	$-NH_2$
Suffixe	-amine
Préfixe	Amino
Position dans la chaîne	n'importe où
Formule générale	$C_nH_{2n+3}N$

Tableau II.1: Nomenclature des amines

II.5. Propriétés

II.5.1. Propriété physiques Les points de fusion, d'ébullition, et les densités de quelques amines simples sont réunis dans le (tableau II.2)

	Masse moléculaire (g/mol)	Point de fusion °C	Point d'ébullition°C	Densité
Amines primaires				
CH_3NH_2	31	-94	-6.3	0.6628
$CH_3CH_2NH_2$	45	-81	16.6	0.6829
$CH_3CH_2NH_2$	59	-83	47.8	0.7173
$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	73	-49	77.8	0.7414
Amines Secondaires				
$(CH_3)_2NH$	45	-93	7.4	0.6804
$(CH_3CH_2)_2NH$	73	-48	56.3	0.7056
$(CH_3CH_2CH_2)_2NH$	101	-40	110	0.7400
$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2NH$	129	-60	159	0.7670
Amines Tertiaires				
$(CH_3)_3N$	59	-117	2.9	0.6356
$(CH_3CH_2)_3N$	101	-114	89.3	0.7256
$(CH_3CH_2CH_2)_3N$	143	-94	155	0.7558

Tableau II.2 : Propriété physiques des amines [29].

- ✓ Comme pour les autres classes de composés, certaines tendances se dégagent. Les trois propriétés augmentent avec le poids moléculaire à cause des attractions intermoléculaires plus grandes pour les composés de rang supérieur. De même que pour les alcools, les amines de rang inférieur présentent des liaisons hydrogènes.
- ✓ Celles-ci sont plus faibles que pour les alcools du fait de l'électronégativité inférieure de l'azote. Ainsi, les amines primaires ont des points d'ébullition intermédiaires entre les alcanes et les alcools de poids moléculaire comparable [29].
- ✓ La liaison hydrogène est plus importante avec l'amine primaires qu'avec les amines secondaires, les amines tertiaires, pour leur part, ne peuvent engager de telles liaisons. Une amine primaire a donc un point d'ébullition supérieur aux amines secondaires et tertiaires de poids comparable (**figure II.11**)

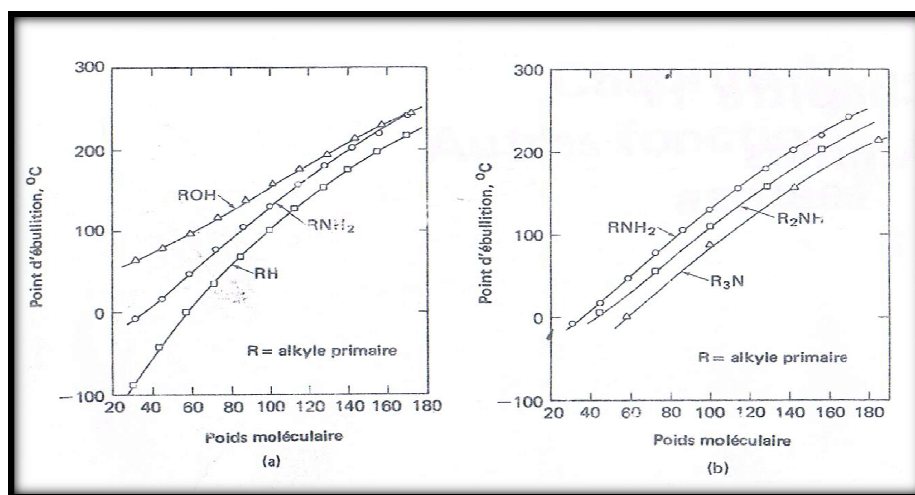


Figure II.11: Points d'ébullition (a) alcanes, alcools et amines primaires ;
(b) amines Primaires, secondaires et tertiaires [25].

II.5.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des amines dérivent de leur structure qui présente deux particularités : Par l'intermédiaire d'une paire d'électrons non liée à l'azote, les amines sont nucléophiles : leur affinité pour les électrophiles conduit à la création de liaisons de coordination. Au sens de Bronsted, ce sont des bases. En raison de la différence d'électronégativité entre les deux atomes la prévalence de la liaison NH rend les hydrogènes aussi mobiles que les groupes OH, rendant les amines légèrement acides [30].

II.5.3. Propriétés spectroscopiques

La spectroscopie infrarouge constitue une méthode de choix pour l'identification des structures azotées. Les amines primaires et secondaires peuvent généralement être distinguées car elles ont des spectres caractéristiques comparables.

Fréquence de vibration (ν en Cm^{-1})	3500 – 3400	1650 – 1550	1350 – 1250
Vibration	Elongation N-H (doublet)	Déformation N-H	Elongation C-N

Tableau II.3: Principales fréquences de vibration des amines primaires dans IR [31].

- La fréquence d'absorption de la liaison CN de l'aniline se produit autour de $\nu(\text{CN}) = 1300 \text{ cm}^{-1}$, ce qui traduit le renforcement de cette liaison dû à la participation à la résonance du doublet azoté. Un doublet attribué aux amines primaires a été observé, qui est dû au couplage entre les deux oscillateurs NH. La vibration peut être symétrique ou asymétrique [31].
- Les liaisons NOH des amines primaires et secondaires sont représentées dans les bandes d'absorption du spectre infrarouge aux alentours de 3500 à 3300 cm^{-1} . Les amines secondaires présentent une bande d'absorption dans cette région, tandis que les amines primaires en ont deux. Les amines tertiaires ne présentent pas de bandes dans cette région et n'ont pas de liaisons NOH [6].

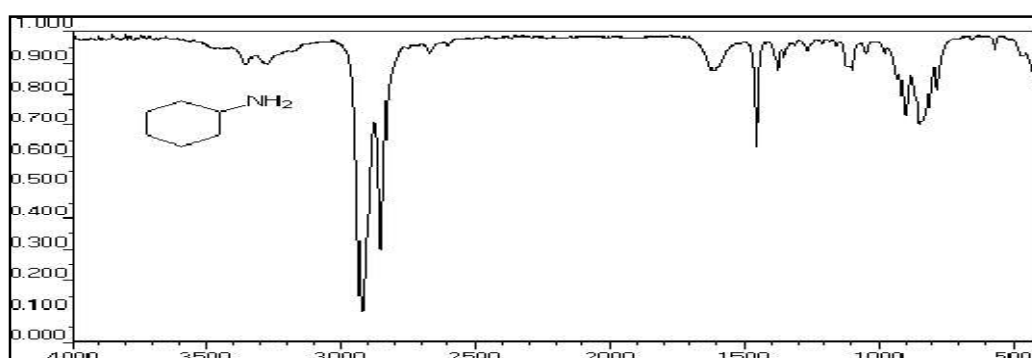


Figure II.12. Spectre IR de la cyclohexylamine [32].

Pour La spectroscopie dans l'ultraviolet et le visible (UV/vis) est surtout utile pour les amines aromatiques.

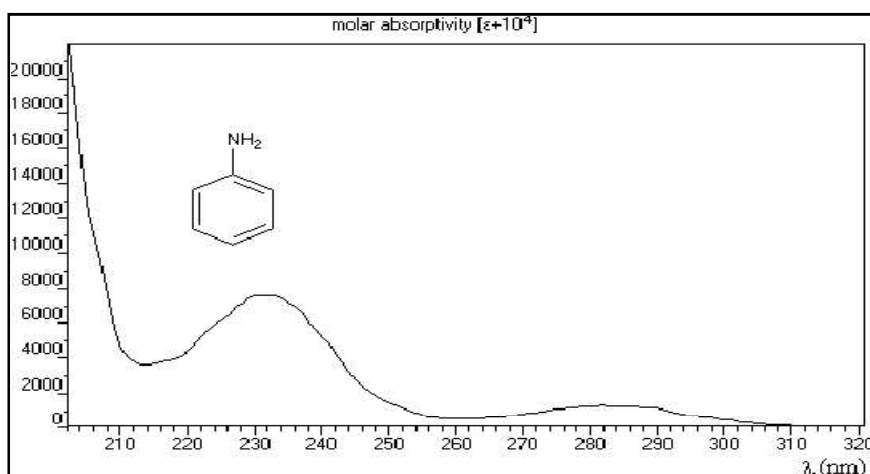


Figure II.13 : Spectre UV de l'aniline [32].

II.6. Réactivité des amines

La réactivité de l'amine dépend de la présence de l'atome d'azote élémentaire électronegatif ($\chi(N) = 3,0$ dans l'échelle de Pauling) et porte un doublet non liant [33].

- ✓ Le doublet non liant de l'azote en fait un site nucléophile et basique.
- ✓ Les liaisons NH sont polaires et peuvent être rompues en libérant des protons (acides).

La seule paire d'atomes d'azote est essentielle à la réactivité des amines. Exister en raison de ce doublet, l'amine est nucléophile et basique.

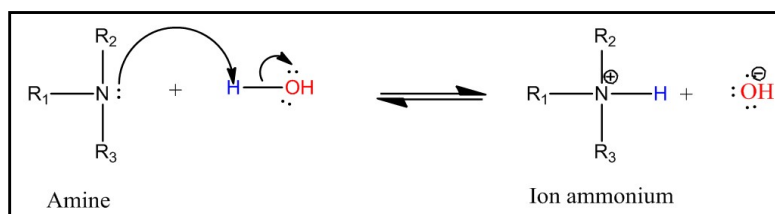
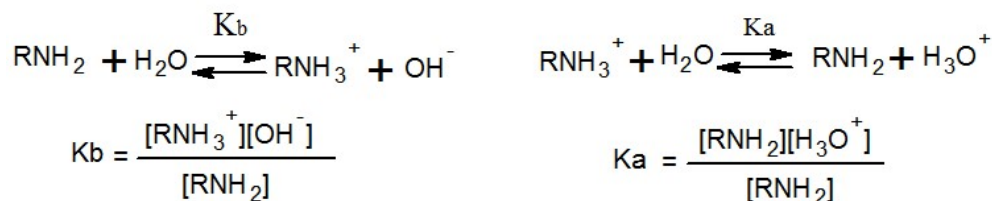


Schéma II.7: Réactivité des amines [33]

II.7. Basicité des amines

Les amines sont des bases de Lewis comme les alcools et les éthers en raison de la présence d'un doublet non contraignant sur l'azote. L'azote est moins électronegatif que l'oxygène, donc les amines sont plus basiques que les alcools. L'équilibre en solution est caractérisé par les constantes d'équilibre K_a et K_b :



- ✓ Ils sont reliés par la relation $K_a K_b = 10^{-14}$ en milieu aqueux, soit $\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$.
- ✓ Recueillir le $\text{p}K_b$ de certaines amines et le $\text{p}K_a$ des ions ammonium correspondants. Notez que les amines sont légèrement plus acides que l'ammoniac [29].

Amine	$\text{p}K_b, 25^\circ$	Acide Conjugué	$\text{p}K_a, 25^\circ$
NH_3	4.76	NH_3^+	9.24
CH_3NH_2	3.38	CH_3NH_3^+	10.62
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	3.36	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	10.64
$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$	3.32	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3^+$	10.68
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	3.27	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	10.73
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	3.06	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$	10.94
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}$	4.21	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	9.79
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.25	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^+$	10.75

Tableau II.4: Basicité de quelques amines [29].

II.8. Utilisations des amines

Les amines sont la classe de composés la plus importante BIO. Leur seule paire d'azote leur permet de participer à de nombreuses réactions. Les amines jouent des rôles clés dans les systèmes biochimiques [34]:

- ✓ Ils existent dans la nature sous forme d'acides aminés et de protéines, Alcaloïdes et vitamines. Un grand nombre de dérivés d'amines complexes tels que la pénicilline ont une large gamme d'activités biologiques et physiologiques.

- ✓ Les amines sont utilisées dans la fabrication de nombreux produits industriels et Médicaments tels que les sulfamides et les narcotiques.
- ✓ Parfois, il est utilisé comme intermédiaire dans la synthèse de certains produits chimiques fins, en particulier les produits pharmaceutiques, et également comme intermédiaire dans certaines synthèses organiques [34].
- ✓ Les cycloamines sont très importantes dans l'industrie pharmaceutique. L'utilisation industrielle des amines découle principalement de leur capacité à former des amides avec des acides carboxyliques (par exemple, Nylon6/6).
- ✓ Ils agissent également comme agents de transfert de phase (catalyseurs de transfert de phase) et des réactifs de résolution racémique.

Liste des références

- [12] Harold hart, Leslie e. Craine, Daniel j. Hart, Christopher m. Hadad, chimie organique1, Caloudion Marrano et Daniel Despres, , adaptation de l'américain par Stéphane Girouard et Danielle la pierre et la collaboration de Alain la chapelle 434- 435-436, 12e édition.
- [13] P. Arnaud, cours de chimie organique, préface de g. Ourisson, quatorzième édition , p252-256.
- [14] H. Conia, introduction à la chimie organique, inter édition paris, p357 , **1987**.
- [15] A. R. Katritzky, "Advances in Heterocyclic Chemistry", Volume 90, Academic Press, p 287. **2006**
- [16] R. S. Macomber, "Organic chemistry", Volume 2, University Science Books. P240 , **1996**.
- [17] H. S. Stoker, "General, organic, and biological chemistry"; Cengage Learning, p 475, **2007**.
- [18] D. Tritsch. ; D. C. Marchais. ; A. Feltz. "Physiologie du neurone", Editions Doin, p 589, **1999** .
- [19] M. Reynaud, "Addictions et psychiatrie". Elsevier Masson, p 53 , **2005** .
- [20] B. Charpentier. ; F. H. Lorleache. ; A. Harlay. ; L. Ridoux. "Guide du préparateur en pharmacie", Elsevier Masson, p 143 ,**2008**.
- [21] G. Lefebvre, "Chimie des hydrocarbures" , Editions TECHNIP , p 252, 1978
- [22] Hervé Galons, "Chimie organique" , Elsevier Masson, p 159, **2007** .
- [23] N. Rabasso. "Chimie organique: généralités, études des grandes fonctions et méthodes". De boeck université, p 276, **2006**.
- [24] G.G. Briggs, R. K. Freeman, j. Sumner. "Drugs in pregnancy and lactation : a reference guide to fetal and neonatal risk", Lippincott Williams & Wilkins, P: 1343, **2008**.
- [25] M. Ben Amar. ; L. Léonard. "Les psychotropes : pharmacologie et toxicomanie", Les Presses de l'Université de Montréal PUM, p 505, **2002**.
- [26] C.K. "Cain, Annual Reports in Medicinal Chemistry", Academie Press, Vol. 2, P: 53, **1967**.
- [27] B. A. Hathaway, "Organic Chemistry the Easy Way", Barron's Educational Series, **2006**.
- [28] Paul Depovere. Livre aide mémoire de chimie organique, nomenclature et réactivité. DUNOD Paris **2006**.
- [29] Andrew Streitweiser, Jr. Clayton, H. Heathcock, Introduction à la chimie organique, Paris, P : 248-249, **1986**.

[30] A. Streitwieser, j. Clayton, h. Heathcock, introduction à la chimie organique, paris, P :248-249, **1986**.

[31] Um5a fst/ filière smc / s4 /module14/ cours de spectroscopie/ chapitre iii/F. Guedira.

[32] Dupuis, G. Cours de chimie organique sur internet. Lycée Faidherbe de Lille, les amines
«<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/amind.htm>».

[33] Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel, , Chimie organique, 17ème édition, Paris, **2004**.

[34] BENSELAL Zoubida, Synthèse de collecteurs cationiques, de type 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexans et étude de leurs quartz.

**Chapitre III : recherche
bibliographique sur
les imines**

Introduction

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par SCHIFF. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff).

III.1. Définition des bases schiff

Les bases de Schiff sont définies comme des produits de condensation d'amines primaires avec des cétones ou des aldéhydes, contenant une double liaison C=N, avec des atomes d'azote attachés à des groupes aryle ou alkyle au lieu d'hydrogène : ce sont des imines secondaires [35].

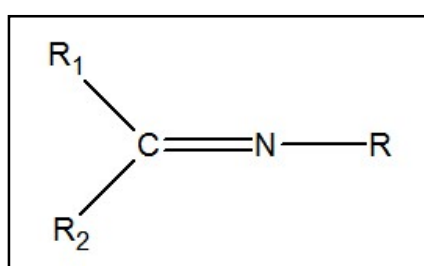


Figure III.1: Structure générale des bases de Schiff.

III.2. Généralités sur les bases de Schiff

III.2.1. Formation des bases de Schiff

La formation des bases de Schiff est le produit de la réaction des amines primaires et des composés carbonyles (aldéhydes ou cétones) accompagnée de l'élimination des molécules d'eau [36].

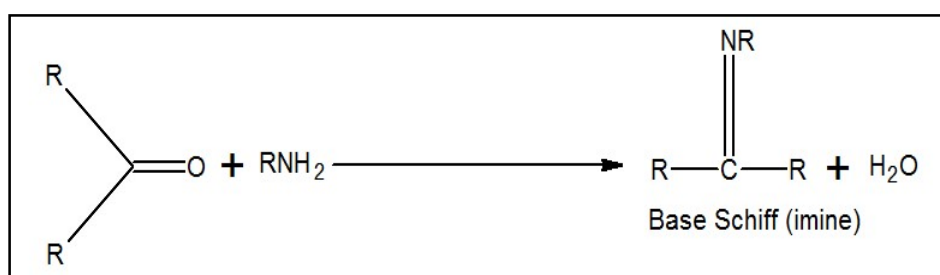


Schéma III.1: Réaction générale de la formation des bases de Schiff.

Les bases de Schiff contenant des substituants aromatiques sont généralement plus stables que les bases de Schiff ne contenant que des substituants aliphatiques (alkyle ou cycloalkyle), en raison de la délocalisation du système π [37-38]. Cependant, les bases de Schiff aliphatiques ont une basicité beaucoup plus élevée que les bases de Schiff aromatiques, mais elles sont sujettes

à l'hydrolyse et se dégradent donc rapidement en réactifs de départ en milieu aqueux par l'action de la réaction inverse [37-38].

III.3. Classification des bases de Schiff

III.3.1. Classification Selon la Liaison Aldéhyde ou Cétone

On peut classer les bases de schiff selon la liaison aldéhyde ou cétone comme suivant:

III-3.1.1. Aldimine :

Est une imine dans laquelle le carbone lié à l'azote porte un groupe alkyle et un atome d'hydrogène. Lorsque l'atome d'azote est combiné avec un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarbure, il est appelé respectivement « aldimine primaire » ou « aldimine secondaire » [39].

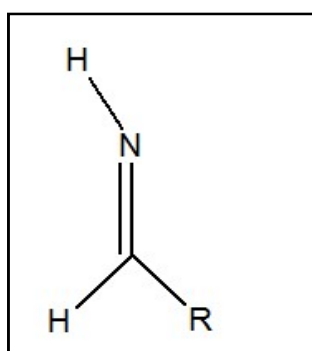


Figure III.2: aldimine primaire

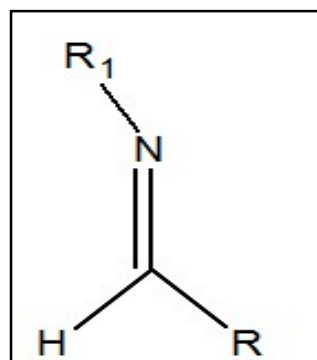


Figure III.3: aldimine secondaire

III.3.1.2. Cétimine :

Les imines dans lesquelles le carbone attaché à l'azote est attaché à deux groupes alkyle sont appelées "cétimines". De même, selon la nature du substituant de N, on l'appelle « cétimine primaire » ou « cétimine secondaire » [39].

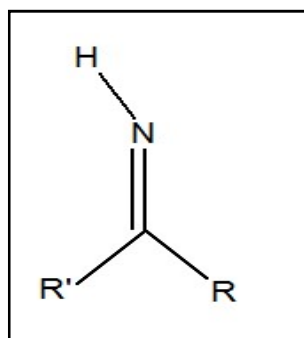


Figure III.4: cétimine primaire.

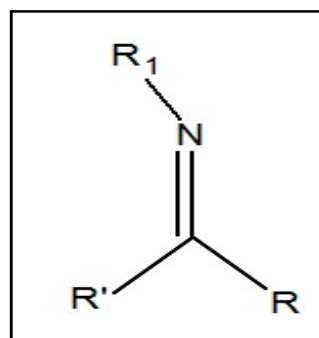


Figure III.5: cétimine secondaire.

III.3.2. Classification selon leurs structures linéaire ou cycliques

III.3.2.1. Les bases de Schiff linéaire

Les imines linéaires de formule générale $R-CH=N-R'$, ils sont variés selon la nature des radicaux aliphatiques, aromatiques ou mixtes [40-41].

III.3.2.2. Les bases de Schiff linéaires aliphatiques

Les imines linéaires aliphatiques de formule générale $R-CH=N-R'$ est montrés une basicité très forte relativement élevée qui laissent les réactions d'hydrolyse est très facile [40-41].

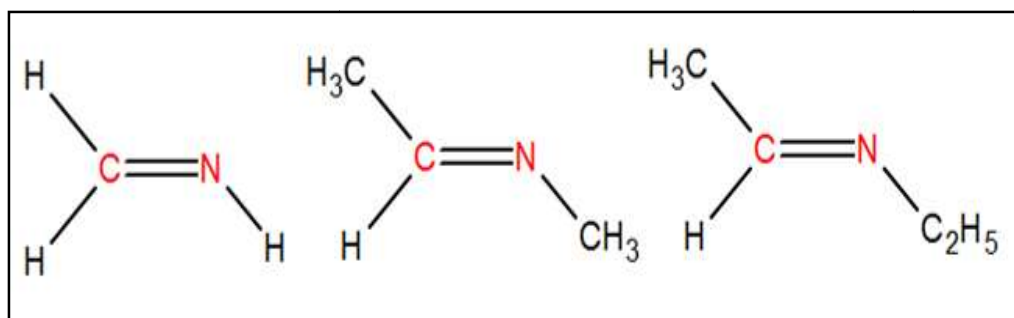


Figure. III.6: Quelques exemples de base de Schiff linéaires aliphatiques.

III.3.2.3. Les bases de Schiff linéaires aromatiques

La présence des noyaux aromatiques dans les structures imines linéaires aromatiques $Ar-CH=N-Ar$ a pour effet de diminuer la basicité de système, mais lui confère par ailleurs une plus grande stabilité ; en plus, la présence d'un groupement hydroxyle phénolique induit une stabilité supplémentaire dans le système par établissement de liaisons intramoléculaires [42].

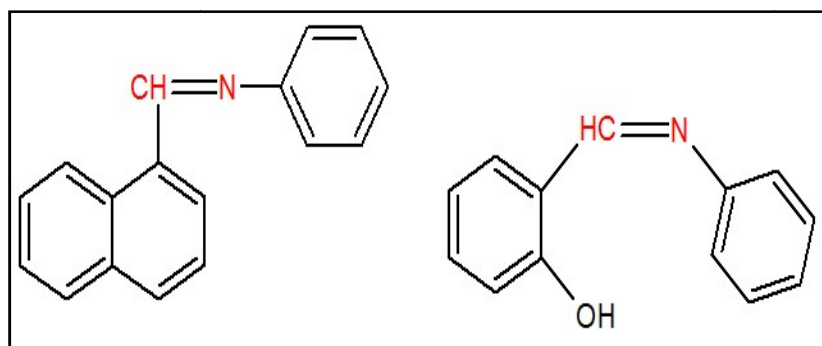


Figure III.7: Quelques exemples de base de Schiff linéaires aromatiques.

III.3.2.4. Les bases de Schiff linéaire mixtes

Les bases de Schiff mixtes sont des imines avec un radicale aromatique et l'autre aliphatique, la formule générale $R-CH=N-Ar$ [43].

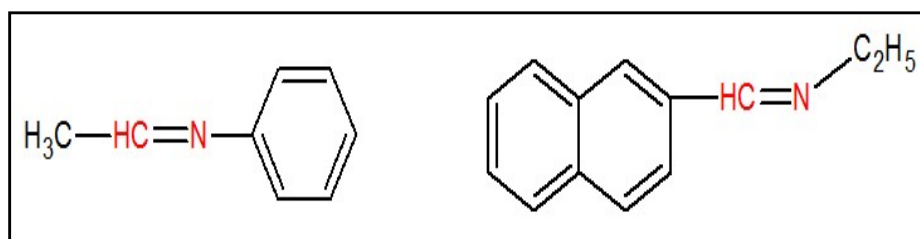


Figure III.8: Quelques exemples des bases Schiff linéaire mixtes.

III.3.2.5. Les bases de Schiff cycliques

Les bases de Schiff cyclique de formule générale $R-CH=N-R'$, elles sont variées selon la nature des radicaux soit aliphatique ou aromatique sont utilisées dans le domaine biologique et pharmacologique [44-45].

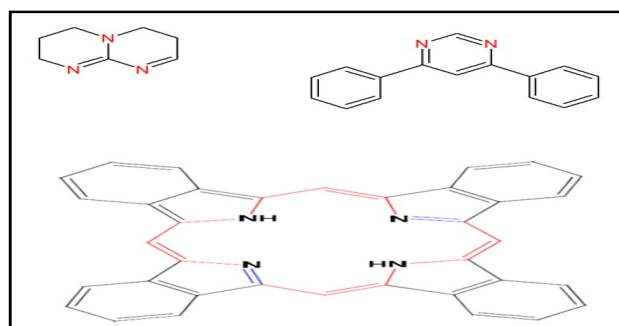


Figure. III.9: Quelques exemples des bases de Schiff cycliques aliphatiques [44-45]

III.4. Mécanisme réactionnel de formation des imines (base de Schiff)

Le mécanisme réactionnel de base de Schiff est résumé en deux réactions essentielles l'une est la réaction d'addition suivie par une deuxième réaction d'élimination [46].

En général, la réversibilité de cette réaction impose souvent l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la droite ou vers la formation de la base de Schiff. [47] Ceci est réalisable par l'emploi d'un montage couramment appelé « Dean-Stark ». La première étape dans cette réaction c'est l'attaque nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbone de carbonyle, qui

conduit à un intermédiaire instable dont un atome de carbone est porteur de deux fonctions électro attractrices ; la fonction hydroxyle et la fonction amine NHR [48]. Enfin, lorsque le groupe hydroxyle se trouve éliminé, la fonction imine C=N est aussitôt formée et la base de Schiff est alors obtenue. Il est à noter que beaucoup de facteurs peuvent affecter au cours de cette réaction de condensation tel que le pH de solution, l'effet stérique ainsi que les effets électroniques. Comme l'amine est basique, elle est rapidement protonnée dans le milieu acide faisant en sorte qu'elle ne peut plus fonctionner comme agent nucléophile et par conséquent la réaction ne peut pas avoir lieu. En outre, dans un milieu fortement basique, la réaction est empêchée à cause de l'absence de protons dans le milieu réactionnel qui provoquent l'attaque de l'hydroxyle du carbinolamine conduisant à la formation de la base de Schiff et de l'eau [49].

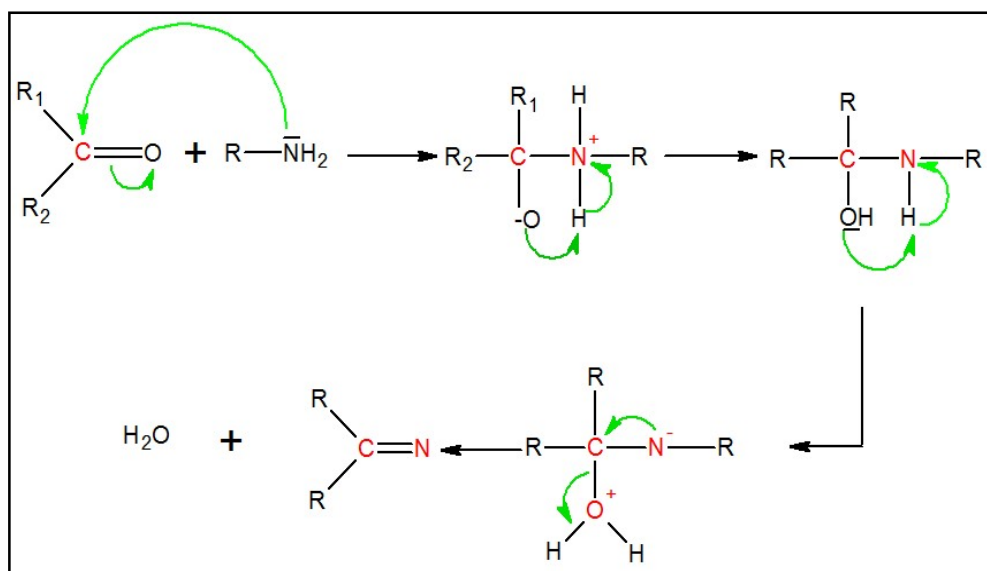


Schéma III.2: Mécanisme réactionnel de formation de la base de Schiff [49].

III.5. Synthèse d'imine (base de schiff)

Les réactions de synthèse de base de Schiff sont généralement caractérisées par la présence de Molécules d'eau pouvant provoquer une réaction réversible (hydrolyse). La réaction est généralement effectuée en milieu alcoolique ou parfois au reflux [50].

Il est à noter que dans cette réaction, pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imine, il faut éliminer l'eau, c'est la base de Schiff.

La mobilité des hydrogènes liés à l'azote permet également la condensation avec des aldéhydes gras : des « bases de Schiff » imines stables se forment [51].

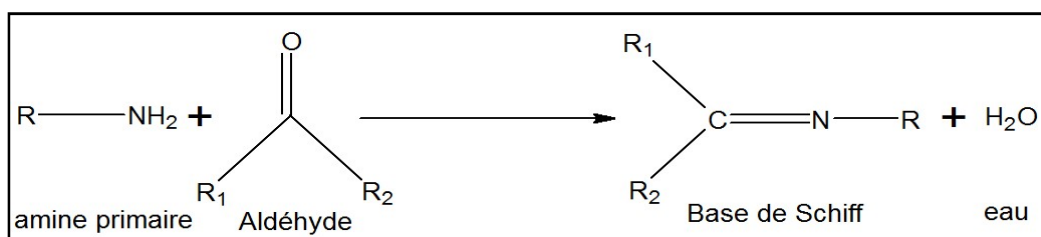


Schéma III.3: synthèse des imines (base de schiff) [52].

III.6. Propriétés des réactions de formation des imines

- La formulation imine nécessite une catalyse acide et sans cette catalyse, la réaction est très lente. Il est important de noter que l'acide n'est pas nécessaire pour l'étape d'addition, par contre la protonation de l'amine rend cette étape très lente dans les milieux fortement acides, mais est importante pour l'élimination de l'eau dans la réaction finale. En fait ; la formation d'imine est plus rapide à un pH de 4 à 6 ; à un pH inférieur, la plupart des amines (la vitesse de la première étape est lente), mais à un PH plus élevé, la concentration de protons est trop faible, incapable de protoner le groupe partant de l'OH lors de l'étape de déshydratation. La formation d'imine ressemble à une réaction biologique : elle est d'autant plus rapide qu'elle se rapproche de la neutralité [53].
- Les imines est instables par rapport au composé carbonylé et à l'amine de départ car elle nécessite l'élimination de l'eau du mélange réactionnel.

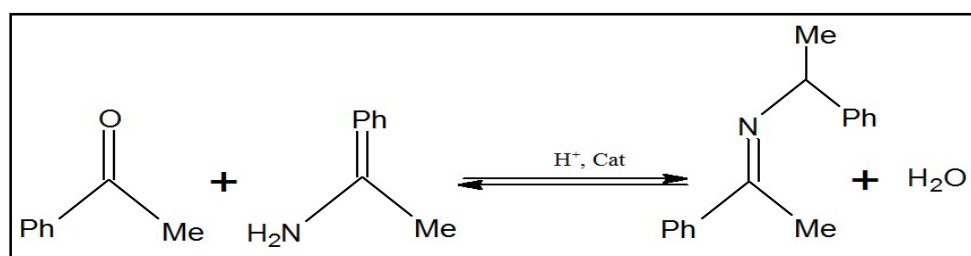


Schéma. III.4: Synthèse d'une imine à l'aide d'un Dean Stark.

- Les imines sont généralement formées d'aldéhydes ou de cétones avec la plupart des amines primaires, et elles sont suffisamment stables pour être isolées uniquement lorsque le C ou N de la double liaison azométhine porte un substituant aromatique. L'imine produite par l'ammoniac est instable, mais elle peut être détectée dans une solution $\text{CH}_2=\text{NH}_2$, et elle se décompose au-dessus de 80°C , mais par exemple : une solution $\text{PhCH}=\text{NH}$ peut être enregistrée dans du méthanol par spectrophotomètre Détection UV dans un mélange de benzaldéhyde et benzaldéhyde Ammoniac dans [54].

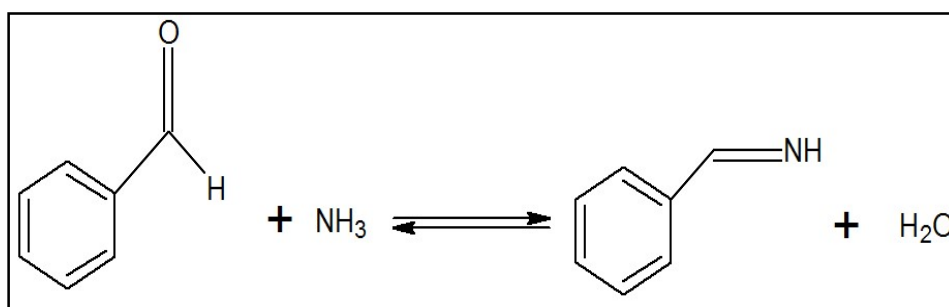


Schéma. III.5: Réaction d'une amine avec un aldéhyde aromatique.

III.7. DEFINITION D'UN LIGAND DE BASE SCHIFF

Le mot ligand vient du verbe latin « ligare », qui signifie lier, donc un ligand à base de Schiff est un composé qui possède toujours une paire d'électrons libres portés par un atome d'azote, [55] ce qui lui confère de très fortes propriétés nucléophiles. , qui aide à attaquer les centres actifs à faible densité électronique, tels que les groupes carbonyle et les atomes de carbone des ions de métaux de transition.). Notez donc que ces électrons de ces métaux de transition occupent des orbitales vides (d), fournissant un type de liaison appelé liaison de coordination. En synthèse organique, la réaction de Schiff basique peut être utilisée pour former des liaisons carbone-azote [56].

III.8. Classification des ligand des bases Schiff

Les ligands de base de Schiff sont classés selon leurs points de coordination:[57] monodentates ,bidentates , tridentates , tétradentates, pentadentates , comme il est montré sur la figure suivante :

III.8.1. Base de Schiff monodentate :

C'est une molécule avec un site attaché à un atome de métal, qui produit la création d'un doublet non adhérent avec une liaison au métal central. L'exemple suivant illustre la base, la méthylamine, mise à réagir avec le benzaldéhyde suivie d'une déshydratation :

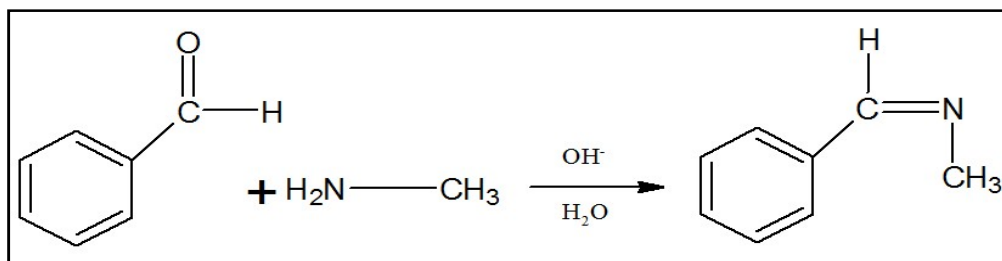


Schéma III.6: Exemple d'une base de Schiff monodentate. [58]

Ce genre de base de Schiff peut exister sous plusieurs formes. Le bidentate peut être O, O, N, O ou N, N, comme les composés suivants [58]:

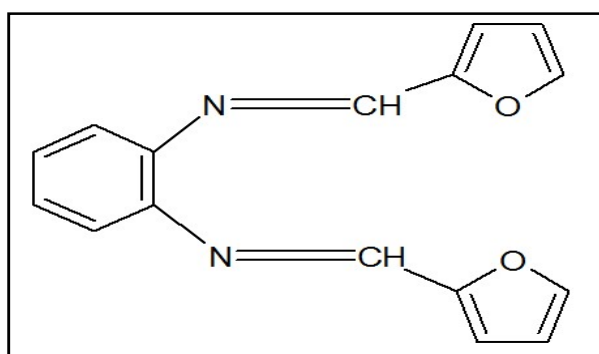


Figure III.10: Exemple de base de Schiff bidentate OO donneurs [59].

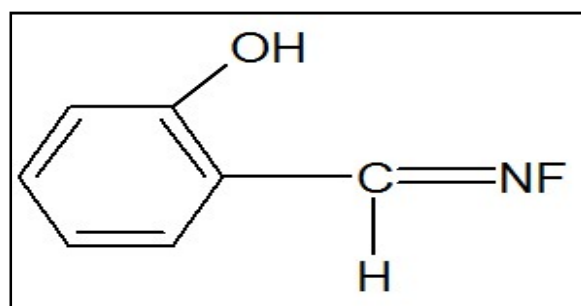


Figure III.11: Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs [59].

III.8.2. Base de Schiff tridentate :

L'utilisation de ligands tridentés dans la chimie de coordination fournit un moyen facile de stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs en utilisant des

effets de chélation. Les ligands tridentés avec des sites donneurs (ONO) réagissent avec les métaux de transition pour générer des hétérocycles stables [59].

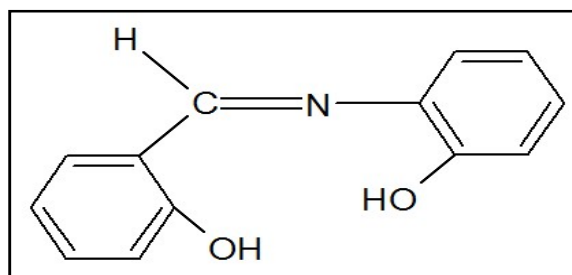


Figure III.12: Base de Schiff tridentate (ONO donneurs) [60].

III.8.3. Base de Schiff tétradentate :

Les bases de Schiff tétradentées sont les plus étudiées pour obtenir Complexes, car ils ont une forte capacité à coordonner les ions métalliques, de sorte que les complexes formés sont stabilisés par leurs structures relatives. Beaucoup de ces bases de Schiff sont dérivées de l'acétophénone, du salicylaldéhyde ou d'autres composés apparentés [61].

➤ Type NNOO (N_2O_2) donneurs :

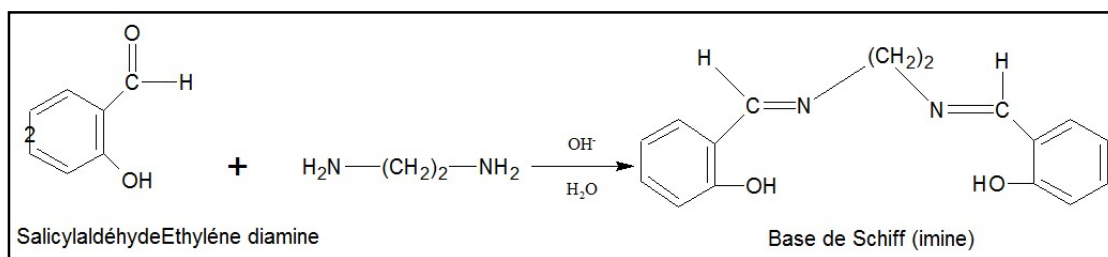


Schéma III.7: Exemple d'une base de Schiff tétradentate (N_2O_2 donneurs) [61]

➤ Type NNNO (N_3O) donneurs :

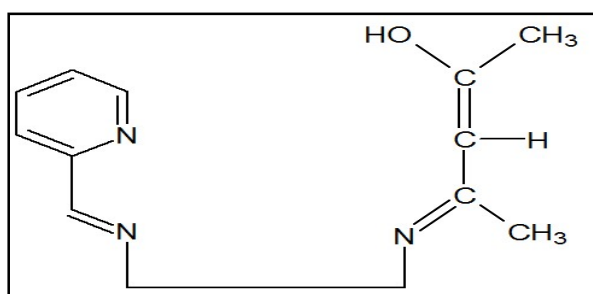


Figure III.13: Base de Schiff tétradentate (N_3O donneurs).

III.8.4. Base de Schiff pentadentate.

➤ Type NNOOO donneurs (N_2O_3) :

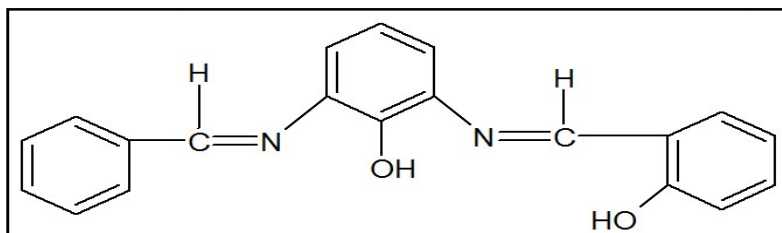


Figure III.14: Base de Schiff pentadentate (N_2O_3 donneurs).

➤ Type N_3O_2 donneurs :

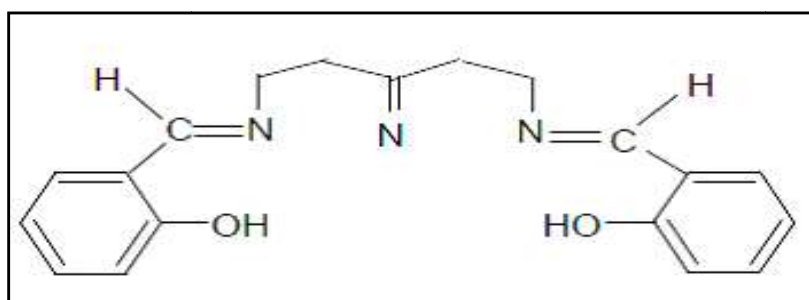


Figure III.15 : Base de Schiff pentadentate (N_3O_2 donneurs) [61].

III.8.5. Base de Schiff hexadentate:

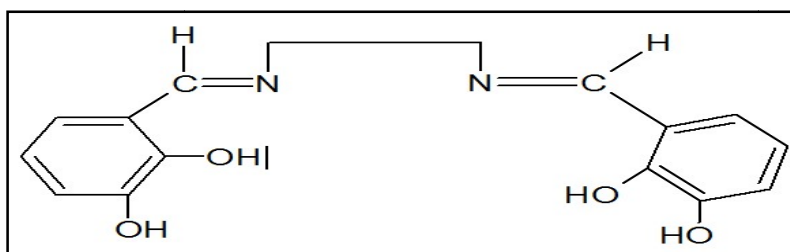


Figure III.16: Exemple d'une base de Schiff hexadentate

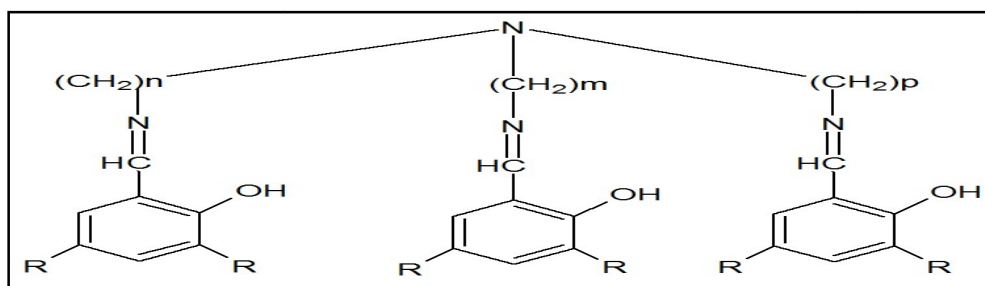


Figure III.17: Base de Schiff heptadentate (N_4O_3 donneurs) [61].

III.9. Caractérisation des bases de Schiff

La fréquence vibrationnelle du groupe ligand base de Schiff (C=N) varie de 1603 à 1680 cm^{-1} , selon la nature des différentes substitutions sur les atomes de carbone et d'azote [62].

III.9.1. Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique de choix pour identifier ce groupe fonctionnel, et les intensités de bande sur le spectre infrarouge sont marquées comme des intensités fortes [63].

III.9.2. UV-Visible

Les composés contenant des chromophores non conjugués sont caractérisés par des spectres de transition de type $n-\pi^*$ dans la gamme 235–272 nm [63].

III.9.3. RMN

La RMN du proton H1 est également un outil puissant pour élucider les caractéristiques structurales des bases de Schiff en solution, notamment pour étudier la tautomérisation céto-énol et thione-thiol [63].

Conclusion

Ces dernières années ont vu plusieurs tests et recherches sur les bases de Schiff à cause de l'importance de ces bases, suite à la mise en évidence de leurs diverses applications dans plusieurs domaines. Dans la médecine parce qu'ils sont utilisés comme des médicaments à cause de leurs activités pharmacologiques, aussi l'utilisation de ces bases en chimie des complexes comme des ligands à cause de leurs capacités de capturer des ions métalliques pour cela ils sont utilisés dans des traitements des eaux et dans l'industrie en générale.

Liste des références :

- [35] Kadri -Lakhdar ; Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de schiff, , Université de Ouargla. Mémoire de fin d'études (2011)
- [36] D.Z.ChibouhFellah,Thèse de Doctorat en Chimie , Universités de Toulouse et de Tlemcen(2008).
- [37] H.Tazoki, K.Miyano,J.Chem.Soc, 22,9769 , 1959 .
- [38] C.Munir, S.M.Yousaf, N.Ahmed, J.Chem.Soc.Pak, 7,301, 1985.
- [39] IUPAC,Compendium of Chemical Terminology(1997).
- [40] A. Mesli, Bull.Soc.Chem., 21, 1964.
- [41] A. Mesli, Bull.Soc.Chem. 45, 1975.
- [42] M.S. Subhan, N.K.Bhatti, M. Mohammad ET A.Y. Khan, Turk, J. Chem, 24,223. 2000.
- [43] G. Werber, F. Buccheri, M. Gentile et L. Librici, J. Heterocyclic Chem, 14,853, 1977.
- [44] S.R.Selman, S.H.Shawkat et G.M.El-Obeidi, Spectrosc. Lett, 22, 1989.
- [45] H. Chakraborty, N. Paul, M.L. Rahman, Transition Metal Chemistry, 1994.
- [46] Rudrapal et al., 2013
- [47] El ajaily et al., 2018
- [48] Pervaiz et al., 2018
- [49] Tadele, 2017
- [50] Buo, W. Guo, J. Wang, Y. Un bloc de construction tétracarboxylate polyvalent en forme de V pour construction mixte co-ligand (II) et Mn (II) incorporant avec divers co- ligands N-donateurs .Renseignements supplémentaires électroniques. 2000.
- [51] Robertson, GM. Amines et leurs dérivés N-substitués: NH, NR et N-halo-imines Pharmaceutiques chimique. (Vol.3). The Netherlands. P403-423. 1995.
- [52] Tazoki, H. Miyano, K.J. Chem.Soc. (Vol.22). P 9769 ,1959.
- [53] G. Clyden, W .Warren, Edition Jacquemont Paris, Chimie Organique, p1508 ; p349, 356 , 2003.
- [54] J .Arzallier, C .Mesnil, F .Brenon, Edition Vaibert 63bd St-Germain, Chimie Organique 2-Réactions Classes Préparation Cours De Chimie, p 217, 218, 219,220, 1987.
- [55] Tadavi et al., 2017 ; Shaygan et al., 2018.
- [56] Al Zoubi, 2013 ; Ejidike et al., 2016).

- [57] M. colligaris, L. Rand, ACIO, ACTA, 35, 2775, **1979**.
- [58] fenanir . F. Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules a effettherapeutique contenant des ligands (BASSE DE SCHIFF) mémoire de magister , université ferhat abbas de setif , **2009** .
- [59] HENNI, A. Synthèses et Caractérisations des Ligands, Complexes de Zinc et Complexes de Zinc-Alcalinoterreux. Mémoire de magister ABOU BEKR BELKAID –TLEMCEM ,**2014**
- [60] Suganthi, R. Lakshmi, SS. Geetha, K. Rahmuman, AA. Journal of Pharmacy (Vol.4). P4574. **2011**.
- [61] Desai K.R, Patel R.B, Desai P.S.And Chikhali K.H, J Indian Chem Soc, , 80, 138 ,**2003**.
- [62] Siddiqui Adeem,Kumar Arya ,Ahsan Waquai, Azad Bishmillah.Diverse biological activities of thiazoles: A Retrospect. International journal of drug development and researc., 3:0975-9344, **2011**.
- [63] A.Kheniche, Synthèse et caractérisation de ligands et complexes des manganèses (ii)- bases de schiff pentadentates du type n,n'-bis(3-minopropyle) salicyldiiminato études des propriétés electrocatalytiques de complexes de Manganèse en présence d'oxygène moléculaire, Mémoire de magister université mohamed boudiaf m'sila, p137,p13,p14, **2011**.
- [64] M. Gullot, Pasini, P. fantucci, R. Ugo, R. D. Gillard, Encyclopedia universalis corpus, **2002**

Chapitre IV :
L'ACTIVITE BIOLOGIQUE

IV. Activité biologique

Le développement de nouvelles méthodes de synthèse et la recherche de nouvelles molécules à potentiel thérapeutique constituent l'axe principal et permanent de nombreux chercheurs. Par ailleurs, certaines activités biologiques sont largement exploitées dans le domaine de la biologie, précisément dans l'évaluation thérapeutique de nouvelles molécules naturelles ou synthétiques, [65] Parmi les activités intéressantes que nous citons : activité antioxydante, antibactérienne, anticancéreuse, antivirale, antalgique, anti inflammatoire, cytotoxicité ces différentes Les activités bioactives sont encore des tests fiables et utilisables dans tous les laboratoires de recherche depuis longtemps jusqu'à aujourd'hui.

IV. 1. Activité antibactérienne

Le traitement des infections bactériennes repose en grande partie sur l'utilisation d'antibiotiques, et la prescription massive et parfois inappropriée de ces médicaments conduit à la sélection de souches multirésistantes, augmentant ainsi la mortalité ; d'où l'importance d'orienter la recherche vers la découverte de nouvelles voies qui constituent Inspiration pour de nouveaux antibiotiques avec des mécanismes d'action très puissants contre les conditions de mortalité élevée [66].

IV.1.1. Définition de bactérie

Les bactéries sont des organismes microscopiques qui parasitent souvent les animaux et les plantes, ou survivent aux dépens de la matière organique en décomposition. Les bactéries, apparues sur Terre il y a 3,8 milliards d'années, sont omniprésentes et se multiplient à une vitesse étonnante si les conditions le permettent. Ils sont de très petite taille, généralement de l'ordre du micromètre (μm) [67].

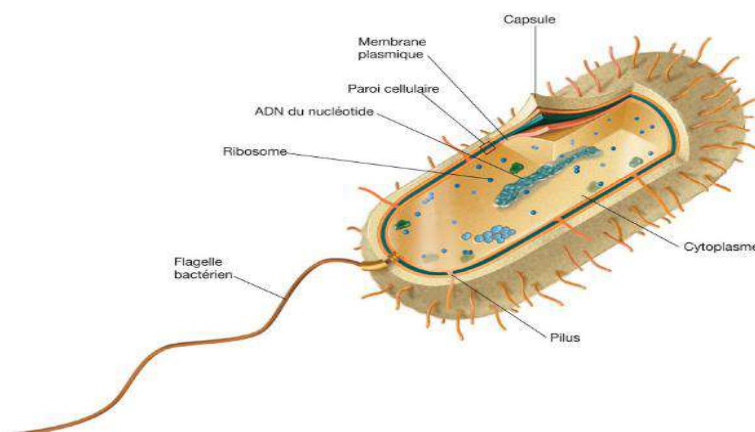


Figure IV.1 : Structure général des bactéries [68]

IV.1. 2. Les paramètres biologiques

IV.1.2. 1. La méthode par dilution

Cette technique très sensible nécessite une opération prolongée et se prête à des études systématiques : Le spectre d'activité d'un nouvel antibiotique, la sensibilité d'une ou plusieurs bactéries à un ou plusieurs antibiotiques, la variation de la sensibilité d'une espèce à travers les pays et dans le temps, la mauvaise diffusion des antibiotiques, et la sensibilité des bactéries à croissance lente ou lente La sensibilité nécessite des supports spéciaux pour interférer ou inhiber la diffusion [69] .

IV.1.2. 1.1. La concentration minimale inhibitrice (CMI)

La Concentration Minimale Inhibitrice ou CMI (MIC en anglais, signifie Minimum Inhibitory Concentration) est la plus faible concentration d'un antibiotique qui permet une inhibition complète (bactériostatique) de la croissance bactérienne après une exposition à 37°C pendant 18 à 24 heures [70].

IV.1.2.1.1.1. Méthode par diffusion

IV.1.2.1.1.2. La méthode de diffusion à partir de disques imprégnés sur milieu gélose

La méthode consiste à développer l'activité antibactérienne des bases de Schiff en les mettant en présence de bactéries à tester, en plaçant la gélose dans une boîte de Pétri et en la laissant se solidifier, puis en plaçant les bactéries que l'on veut étudier. On dispense, puis on met des particules absorbantes d'un diamètre de 5mm dans le gel, puis on les fixe sur le gel, puis on met l'extrait à une concentration diluée, puis on le met dans une étuve à 37°C pendant 18 à 24h, puis lire les résultats. Les lectures ont été effectuées en mesurant le diamètre de la zone d'inhibition pour chaque souche à l'aide d'une règle millimétrique.

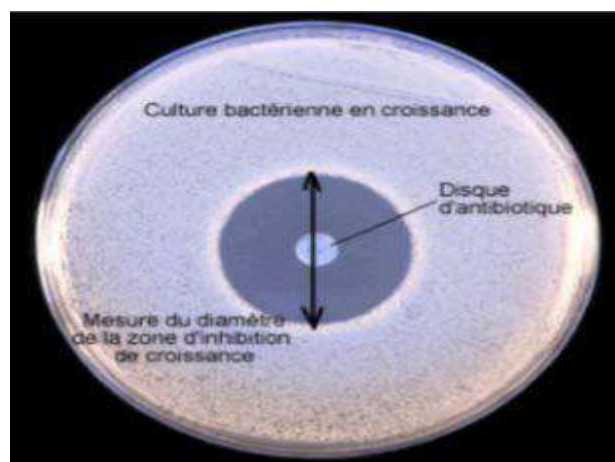


Figure IV.2 : La méthode de diffusion à partir de disques .

IV.1.2.1.1.3. La méthode de diffusion à partir de puits

Elle est basée sur le même principe que la méthode du disque. Elle consiste à faire des trous de 2,5 mm de profondeur dans l'épaisseur de la gélose. Après ensemencement et séchage des boîtes, les puits sont remplis d'une solution antibiotique. Ils sont incubés à 37°C pendant 18 heures, mais des résultats satisfaisants sont généralement obtenus à partir de 6 heures. Le principe de lecture et d'interprétation des résultats est le même que la méthode dip disk .

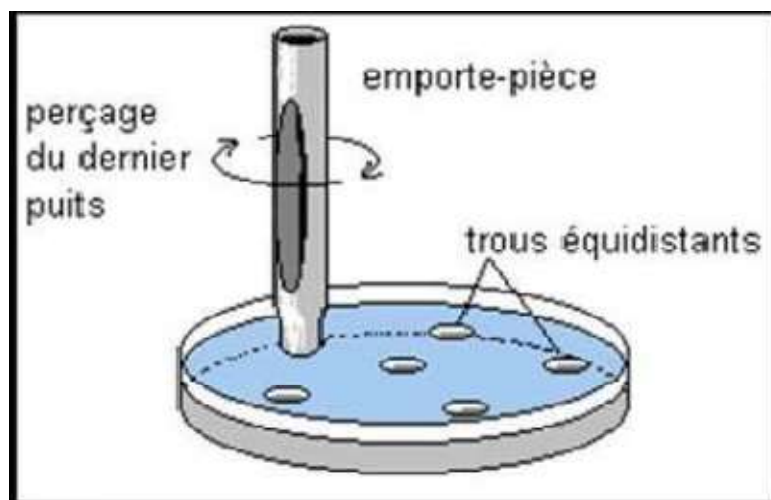


Figure IV.3 : Méthode d'obtention des puits sur le milieu de culture solide [71].

IV.3. Antibiogramme

Déterminer la sensibilité des bactéries aux antibiotiques est une tâche délicate pour les laboratoires. Les informations doivent être correctes, exactes et reproductibles. Techniquement, il existe de nombreuses façons de faire un spectre antimicrobien, et le test de diffusion et la détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI) sont les méthodes les plus couramment utilisées. [72].

Liste des références :

- [65] Balouiri et al., **2016**.
- [66] D Silva et al., **2011**; Qiao, **2018**.
- [67] Tony, H. Paul, S. Atlas de poche de microbiologie. Medecine Science-Flammation ,1^{er} édi. Paris. **1997**. a Silva et al., **2011**; Qiao, **2018**).
- [68] Isawa et al. **2018**.
- [69] Senouci, BM. Abdelouahid1 , édi. Alger, D. 04.5168. I.S.B.N 978. 9961.0.1409.7. **2014**.
- [70] SINON, L. contribution A l'étude de l'activité antibactérienne des extraits des feuilles de *Dichrostachys cinerea* (L.) Wight et Arn (MIMOSACEAE). thèse de doctorat en pharmacie université de Ouagadougou. Burkina Faso. P21. **2001**.
- [71] Travaux pratiques en microbiologie, Univ. Lyon, URL: http://www2.aclyon.fr/enseigne/biologie/ress/immuno/dif_imm.html
- [72] Tebibel, NG. Kahlouche, B. Athmani Guemouri, S. Microbiologie: Travaux pratique. Office.p: des publications universitaire. P139. **2009**

Chapitre V :

PARTIE EXPERIMENTALES

Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les produits, les dispositifs de synthèse et les méthodes de caractérisation utilisés qui nous ont permis de caractériser au mieux nos échantillons.

V. Techniques expérimentales

V.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

V.1.1. Définition

CCM est une technique d'analyse qualitative. Son but est de séparer le produit mélanges et permettent d'identifier les composés, de vérifier leur pureté ou de suivre leur évolution Analyser la réaction en analysant des échantillons successifs du milieu réactionnel afin de Montre l'apparition de produits et/ou la disparition de réactifs [73]. Il existe de différentes sortes de plaques et d'adsorbants. Parmi les plaques commerciales, certaines sont traitées par substance fluorescente qui permet la révélation en UV [74].

V.1.2. Principes

La chromatographie sur couche mince CCM est une méthode d'analyse physico-chimique qui sépare les constituants d'un mélange en plusieurs fractions. Cette séparation se fait par entraînement d'une phase mobile (solvant) le long d'une phase stationnaire comme : (gel de polyamide, gel de silice, alumine) sur le verre ou plastique rigide basé sur des phénomènes d'adsorption et de distribution [75].

➤ L'éluant

Pour moduler la polarité de l'éluant, on utilise généralement un mélange de solvants et l'on indique le rapport en volumes des solvants utilisés en essayant de faire en sorte que la somme des volumes soit égale à 10 ou 100 ml. L'éluant est souvent un savant mélange de plusieurs (2 ou 3) solvants dans des proportions bien établies. On a vu que le choix dépendait de la polarité [76].

✓ Mode opératoire de l'éluant :

Dans un éprouvette de 10 ml poser 9 ml de chloroforme et 1 ml de méthanol.

La manipulation de CCM est résumée dans le (**schéma V.1**) suivant :

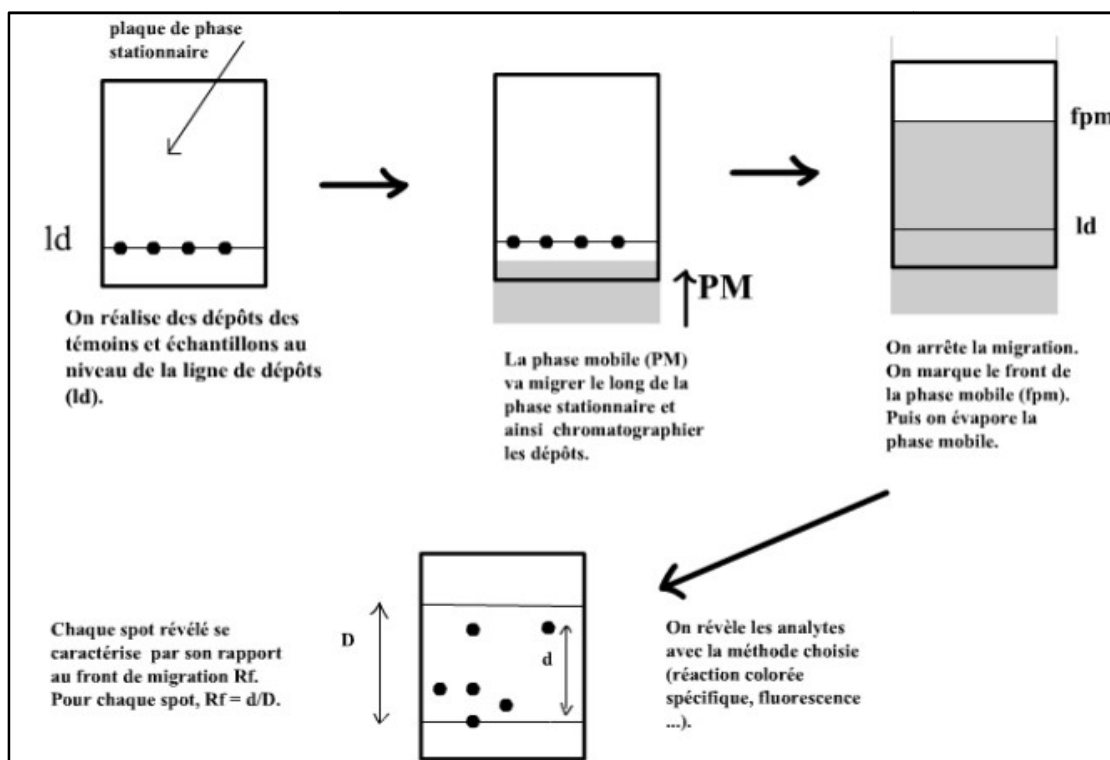


Figure V.1: La manipulation de CCM.

Chaque substance est caractérisée par sa mobilité appelée rapport frontal (rétention frontale ou coefficient de migration) (**Rf**) qui constitue une des caractéristiques physiques utiliser pour identifier une substance inconnue. Le Rf est exprimé par le rapport entre la distance parcourue par le composé et la distance parcourue par le front de la phase mobile (**solvant**) [77].

$$Rf = \frac{\text{distance parcourue par le composé}}{\text{distance parcourue par le front de solvant}} = \frac{X}{Y}$$

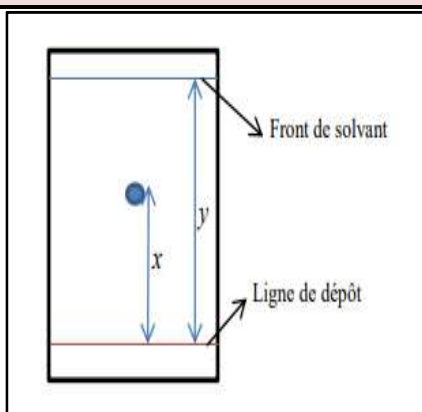


Figure V.2: Plaque CCM

V.2. Les méthodes spectroscopiques :

La spectroscopie est une méthode analytique utilisée en chimie organique pour l'identification moléculaire. L'énergie fournie par les ondes électromagnétiques permet le processus par lequel une molécule passe d'un état stable à un état excité. Lorsque l'énergie fournie correspond à l'énergie nécessaire pour passer à un état excité, la longueur d'onde est absorbée. Seules ces longueurs d'onde sont absorbées, les autres longueurs d'onde sont transmises ou non retenues (Quantification) [78]. De nombreux spectres sont inscrits sur toute la gamme d'énergie et peuvent transporter des ondes électromagnétiques.

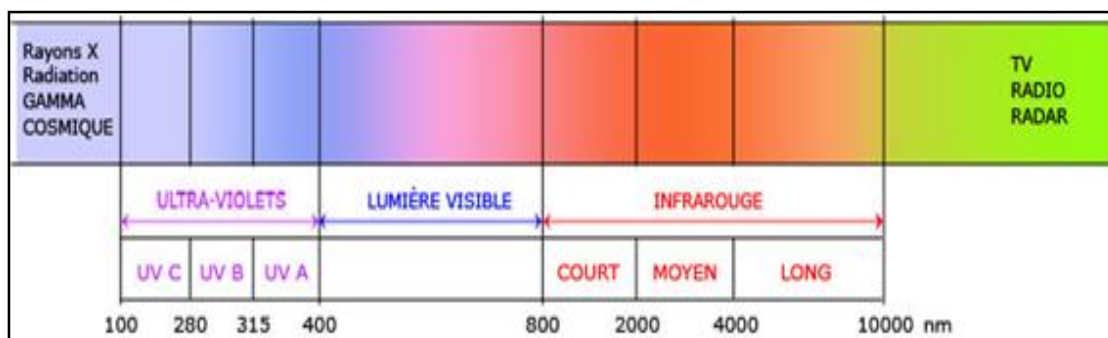


Figure V.3: Les différentes zones du spectre électromagnétique.

Les techniques d'analyses spectroscopiques Infra-Rouge UV-Visible, sont très utilisées dans les laboratoires comme outils d'analyse d'un milieu réactionnel obtenu à l'issue d'une synthèse en chimie organique.. s'intéresse en général au spectre d'absorption ou au spectre d'émission d'un objet.

V.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge (parfois appelée spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Il couvre un large éventail de technologies, la plus courante étant un spectre d'absorption. Comme toutes les techniques spectroscopiques, il peut être utilisé pour identifier des composés ou déterminer la composition de l'échantillon. Tableau de corrélation du spectre infrarouge Abondamment présent dans la littérature scientifique. Portée infrarouge entre 4000cm^{-1} et 400cm^{-1} [79]. L'infrarouge est divisé en trois domaines, comme le montre la figure (Tableau II-1). Ce qui suit:

Domaine	Longueur d'onde (μm)	Nombre d'onde (cm^{-1})
IR proche	0,8 à 2,5	12500-4000
IR moyen	2,5 à 25	4000 – 400
IR lointain	25 à 1000	400 – 10
Le plus utilisé	2,5 à 15	400 – 670

Tableau V.1. Domaines du spectre IR [80].

Les spectres infrarouges de notre molécule sont réalisés à l'université de kenchela (ABBESSE LAGHROU) ; le travail qui suit donne la démarche à suivre lors d'un travail expérimental de spectroscopie FTIR, modes d'absorbance dans la gamme de 200-4000 cm^{-1} .

Les résultats et les interprétations des analyses seront résumés sur un spectres synthétique qui clôturera ce chapitre (Annexe).

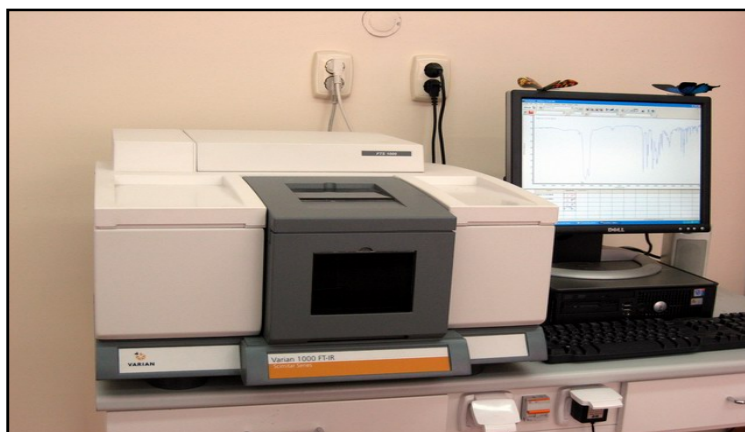


Figure V.4: Appareillage de spectroscopie IR.

Les différentes régions principales du spectre IR sont regroupées dans le spectre acétone à titre exemple :

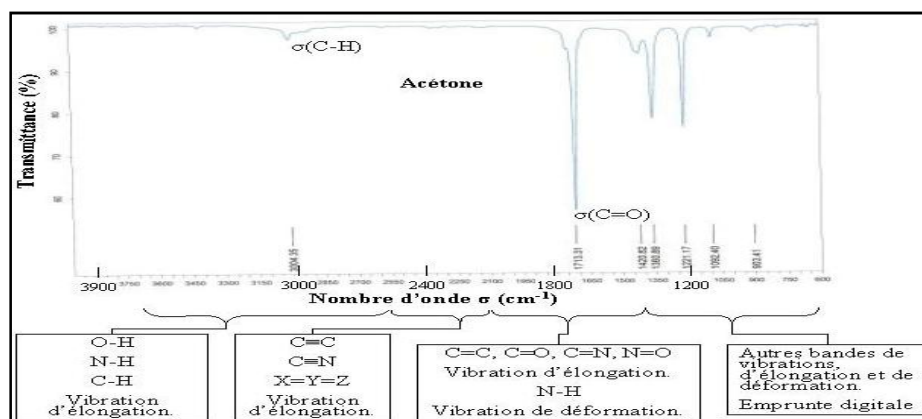


Figure V.5: Les différentes zones caractéristiques d'un spectre infrarouge.

V.2.1.1 -Mode opératoire et accessoires de spectroscopie FTIR

Prendre une certaine quantité de poudre ou de solution (à analyser) et la mélanger avec un verre de bromure de potassium dans un mortier d'agate pendant quelques minutes. Le mélange est introduit dans le moule avant la compression, Le mélange est ensuite comprimé et granulé dans une presse hydraulique (sous une pression de 10 tonnes),

Les pastilles sont ensuite retirées du moule et placées dans le porte-échantillon. L'appareil analyse d'abord le spectre de fond lié à l'atmosphère régnant dans la chambre d'analyse, une fois l'échantillon placé dans l'appareil, Le spectre de transmission a été acquis après 20 s.

Tous les spectres IR sont des rapports d'absorbance en fonction du nombre d'onde incident.

**Presse pour pastillage****Mortier en Agathe****Moule pour pastillage****Pastille KBr sur le moule****Figure V.6:** photo photographie représente les accessoires de spectroscopie FTIR.

La spectroscopie d'absorption l'UV - Visible est une méthode analytique quantitative basée sur les transitions électroniques résultant de l'absorption des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée, elle est utilisée pour mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique en utilisant une lumière sensiblement monochromatique [81].

Le domaine de la spectroscopie UV s'étend de $\{\lambda = 10 \text{ nm} - 400 \text{ nm}\}$ mais le domaine de la lumière visible de $\{\lambda = 400 \text{ nm} - 800 \text{ nm}\}$

La spectroscopie UV-Visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant l'échantillon diluée de concentration définie à analysé est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 , une partie de cette lumière incidente est absorbée (I_0) et le reste transmis (I). La fraction de la lumière incidente absorbée par la substance analysée contenue dans une cuve de longueur l est donnée par la loi de Beer-Lambert [82] :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon l C$$

Avec:

- **A** : Absorbance autrefois appelée densité optique (**D.O.**) (**Sans unité**).
- **I** : Intensité du faisceau lumineux transmis.
- **I_0** : Intensité du faisceau lumineux incident.
- **ϵ** : Le coefficient d'extinction molaire (**coefficient d'absorption molaire**) (**ϵ est en $L. mol^{-1} .cm^{-1}$**), si **C** en **g/L** (**ϵ est en $L. g^{-1} .cm^{-1}$**).
- **l** : La largeur (**épaisseur**) de cuve en **cm**.
- **C** : La concentration de la solution (**$mol. L^{-1}$**).

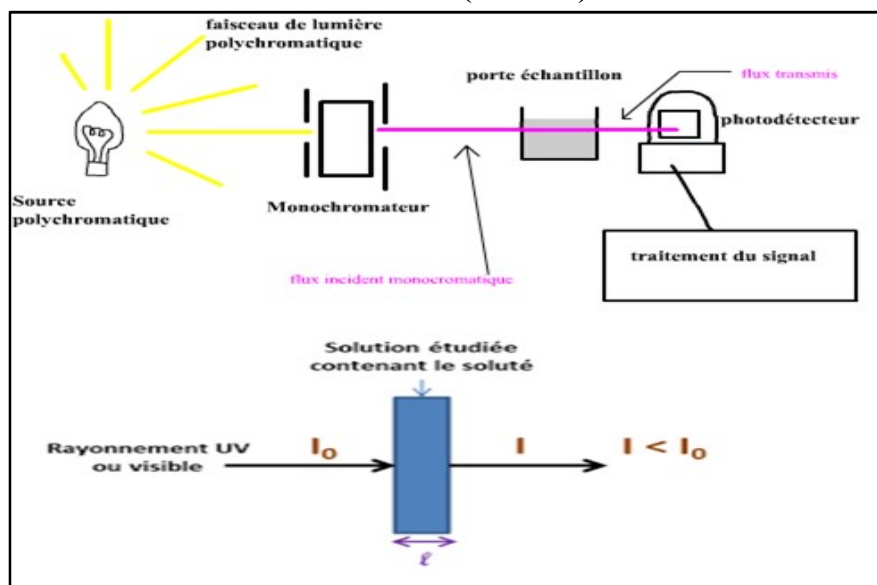


Figure V.7: Principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-vis

➤ **Le domaine UV-visible :**

La gamme UV-Vis s'étend d'environ 800 nm à 10 nm. Ce domaine spectral est divisé en trois gammes de longueurs d'onde appelées proche ultraviolet (185-400 nm), lumière visible (400-700 nm) et extrême proche infrarouge (700-1100 nm). La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm. La limite inférieure du dispositif dépend des propriétés des matériaux optiques utilisés et de la présence ou non d'air ambiant dans le chemin optique, sachant que l'oxygène et la vapeur d'eau absorbent fortement en dessous de 190 nm. Certains instruments, s'ils fonctionnent sous vide, peuvent atteindre 150 nm et prélever des échantillons à l'état gazeux. C'est le domaine ultraviolet du vide [83].



Figure V.8: photo photographie représente la Spectromètre UV-vis.

V.3 Point fusion (Pf)

La détermination du point de fusion d'un solide est une mesure de son point de fusion à l'aide de l'instrument de table Kofler Température de fusion, c'est un moyen simple et rapide. C'est Pourquoi cette mesure est une norme de pureté très courante dans les laboratoires. En fait, un Le produit pur a un point de fusion très bien défini : la transition solide-liquide se produit à L'intervalle est inférieur à 1 degré [84].

V.4 Evaporateur rotatif

V.4.1. Définition :

un évaporateur est un appareil de laboratoire utilisé généralement en chimie organique pour distiller rapidement des solvant , après avoir été utilisés dans un milieu réactionnel, dans le but de concentrer partiellement une solution. Le principe de cet appareil est basé sur la distillation simple sous vide, qui permet d'éliminer rapidement de grandes quantités de solvant, bien que partiellement. Le liquide récupéré contient toujours un petit peu de solvant [84].

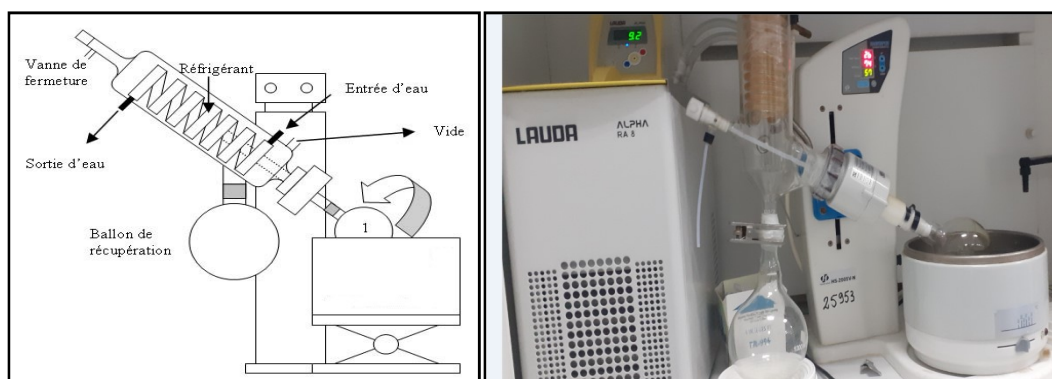


Schéma V.1: Evaporateur rotatif

V.5.Méthodes de caractérisation

V.5.1.La filtration :

La filtration et la déshydratation impliquent la séparation des phases liquide et solide du mélange hétérogène. Ces technologies sont basées sur les mêmes principes physiques et ne diffèrent que sur les points suivants La nature de la phase d'intérêt[5].

V.5.2. Filtration simple:

Pour ce faire, il filtre le mélange par gravité. mélange fait de Le haut lieu est installé sur le papier filtre de l'entonnoir et le liquide coule au fond. solide est Laisser sur papier filtre.

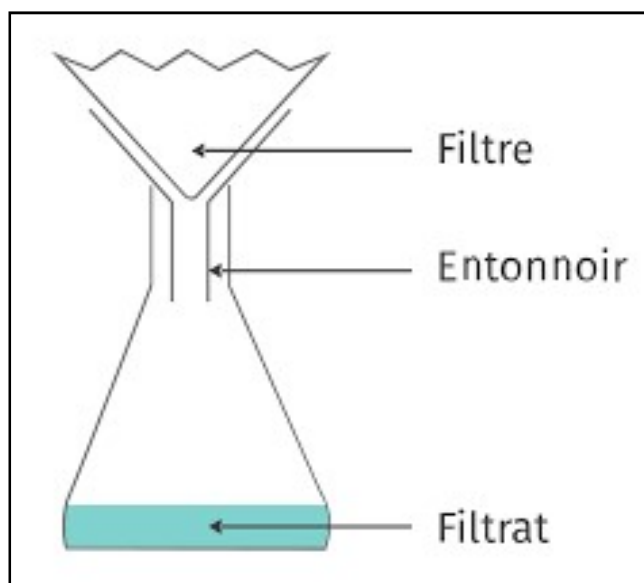


Figure V.9: Montage de filtration simple

V.6. Recristallisation

V.6.1.Principe

Le processus de cristallisation est utilisé pour purifier les composés organiques solides impurifiés, c'est-à-dire que le composé cristallise dans un solvant approprié, qui Le processus se fait en dissolvant la matière première (impure) dans une quantité minimale de solvant éventuellement chaud, il précipite sous forme de cristaux en se refroidissant.

➤ **Choix du solvant de recristallisation:**

Le solvant de recristallisation doit répondre aux conditions suivantes :

- ✓ Ne pas réagir avec le produit à purifier.
- ✓ La substance à purifier est soluble dans le solvant lorsqu'il est chaud, mais difficilement soluble lorsqu'il est froid
- ✓ Les impuretés doivent être solubles à chaud et à froid
- ✓ Son point d'ébullition doit être inférieur au point de fusion du solide
- ✓ La toxicité, l'inflammabilité et le coût des solvants doivent également être pris en compte.

V.7. Le Rendement

Le rendement chimique reflète l'efficacité de la réaction chimique étudiée ce le rendement est le rapport entre la quantité de produit obtenu et la quantité maximale si la réaction est complète [85]. sera obtenu .les rendements sont exprimés en % .

$$\text{Rendement} = (\text{rendement réel} / \text{rendement théorique}) * 100 .$$

La masse théorique est la masse obtenue après consommation de tous les réactifs.

V.8. Réactifs et solvants utilisés dans la synthèse

V.8.1 Réactifs utilisés :

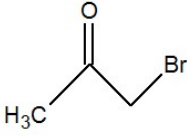
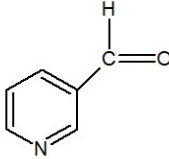
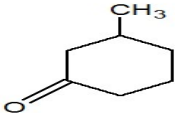
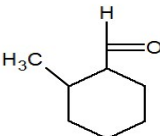
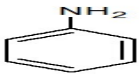
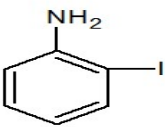
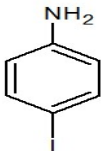
Réactifs utilisés	Structure	Formule brute	L'état physique	La masse molaire (g/mol)
Bromo cétone		C_3H_5BrO	Liquide	191.05
Pyridine -3-carboxaldéhyde		C_6H_5NO	Liquide	107.11
-3 Méthylcyclohexanon		$C_7H_{12}O$	Solide	112.17
-2- Méthylcyclohexane carbaldéhyde		$C_8H_{14}O$	Solide	126.20
Phénylamine		$C_6H_5NH_2^+$	Solide	93.13
2Iodoaniline		C_6H_6IN	Solide	219.02
4Iodoaniline		C_6H_6IN	Solide	219.02

Tableau V.2: Réactifs utilisés dans la synthèse organique.

V.8.2. Solvant utilisés :

Solvant utilisés	Structure	Formule brute	La densité (g/cm^3)	La masse molaire (g/mol)
Méthanol	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH_3OH	0.791	32.04
Ethanol	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	C_2H_5OH	0.801	46.06
Chloroforme	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$CHCl_3$	1.478	119.37
Dichlorométhane	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH_2Cl_2	1.33	84.93
Acide Acétique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$C_2H_4O_2$	1.05	60.052
Acide Sulférique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{S}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	H_2SO_4	1.83	98.079
DMSO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	C_2H_6OS	1.1	78.13

Tableau V.3: Solvants utilisés dans la synthèse organique.

V.8.3. Matériel utilisé



Figure V.10: Image photographique représentant les matériel utilisé

V.9. Montage expérimental (Montage à reflux)

De nombreuses réactions organiques sont très lentes et peuvent prendre beaucoup de temps pour obtenir des effets significatifs, de sorte que la chaleur est souvent utilisée pour augmenter la vitesse de la réaction. Cependant, de nombreux composés organiques ont des points d'ébullition bas et s'évaporent lorsqu'ils sont exposés à une chaleur aussi élevée. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'utiliser un chauffage à reflux pour accélérer la réaction chimique en évitant la perte de réactifs ou de produits [86].

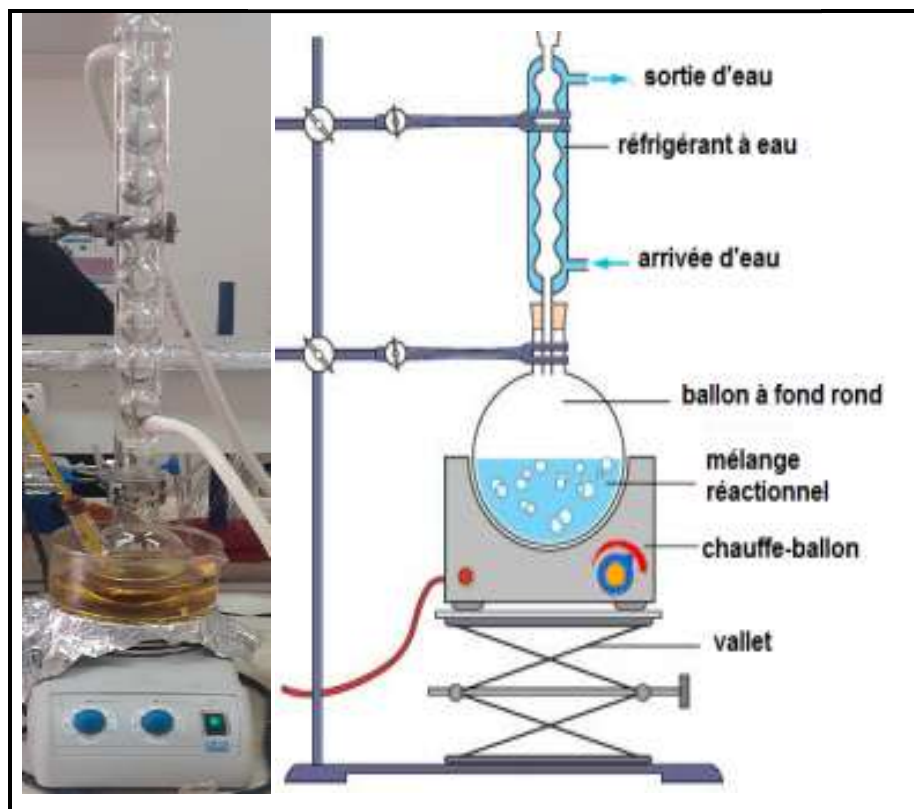


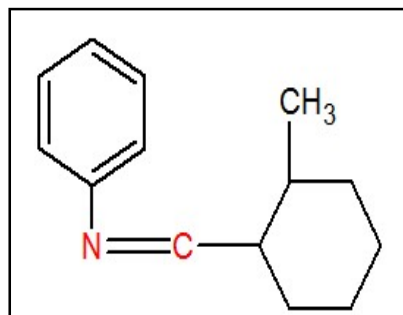
Schéma V.2 : Le montage à reflux utilisé.

V.10. Mode opératoire générale

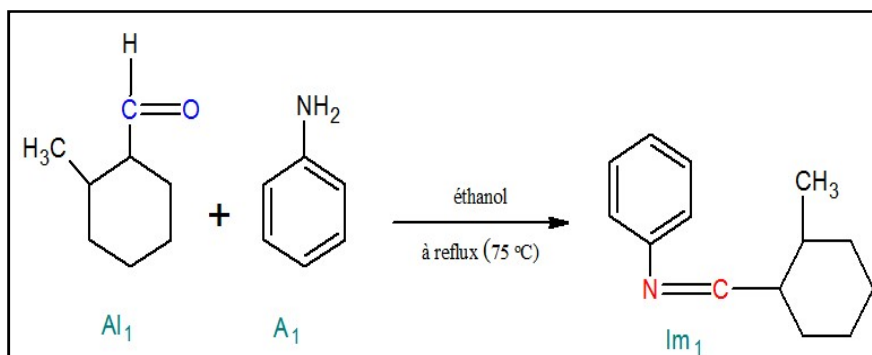
On mélange 1 mmole(0.2g) d'amine (Phénylamine, 2Iodoaniline, 4Iodoaniline) dissoute dans 5ml d'éthanol et 1mmole(0.2g) d'aldéhyde(Bromo cétone Pyridine -3-carboxaldéhyde,-3-Méthylcyclohexanon,-2-Méthylcyclohexanecarbaldéhyde). dissoute dans 5ml d'éthanol dans un ballon puis on ajoute 2 goutte d'acide acétique et on laisse le mélange à reflux (75°C) pendant 5h et suivre la réaction avec plaque CCM , à la fin on fait passer le produit au rot à vapeur , on obtient un précipité que va être lavé par la suite avec de l'éther ou l'éthanol froid . La pureté du produit obtenu a été vérifiée à l'aide d'une analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR).



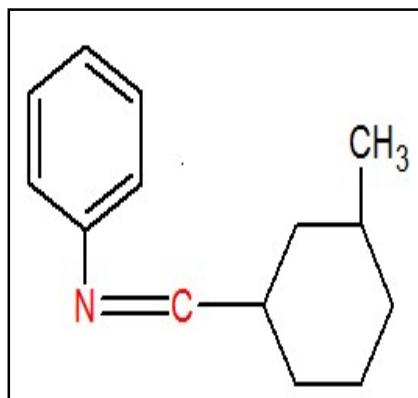
Figure V.11: Image photographique représentant les différentes étapes de synthèse du composé

V.10.1. Synthèse de **Im1** : -1-(2-méthylcyclohexyl)-N-phénylmethanimine**-1-(2-méthylcyclohexyl)-N-phénylmethanimine Im1**

Le composé (**Im1**) est obtenu selon le procédé général décrit précédemment sous forme d'un solide orange et à partir de -2-Méthylcyclohexane carbaldéhyde (**A1**) Phénylamine (**A1**) :

Schéma V.3 : Synthèse de **Im1** : -1-(2-méthylcyclohexyl)-N-phénylmethanimine

Im 1	M (g/mol)	Rdt %	Rf	Pf C°
[$C_{14}H_{19}N$]	201	67	0.68	62.50

Tableau V.4 : Caractéristique physico – chimique de **Im1**V.10.2. Synthèse de **Im 2**: -1-(3-méthylcyclohexyl)-N-phénylétanimine**-1-(3-méthylcyclohexyl)-N-phénylétanimine-Im2-**

Préparé dans les conditions identiques du procédé générale (**Im2**) à partir de 3-méthylcyclohexanone (**Al2**) et Phénylamine (**A2**) :

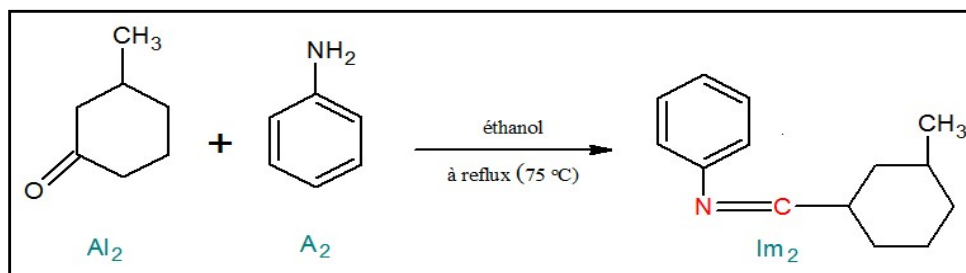
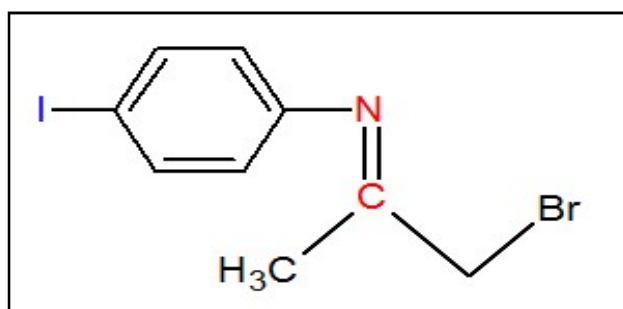


Schéma V.4: Synthèse de **Im2** : -1-(3-méthylcyclohexyl)-N-phénylétanimine

Im 2	M (g/mol)	Rdt %	Rf	Pf C°
[C ₁₄ H ₁₉ N]	201	80	0.85	70.60

Tableau V.5 : Caractéristique physico – chimique de **Im2**

V.10.3. Synthèse de **Im3** : 1-bromo-N-(4-iodophényl)propan-2-imine



1-bromo-N-(4-iodophényl)propan-2-imine- **Im3**-

Synthèse de **Im3** Selon le mode opératoire décrit précédemment à partir de Bromo Cétone (**Al3**) et 4-iodoaniline (**A3**) :

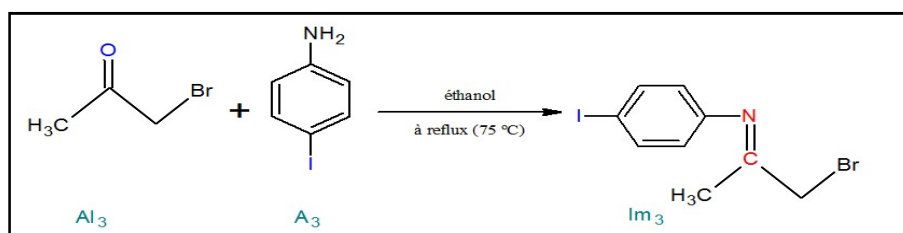
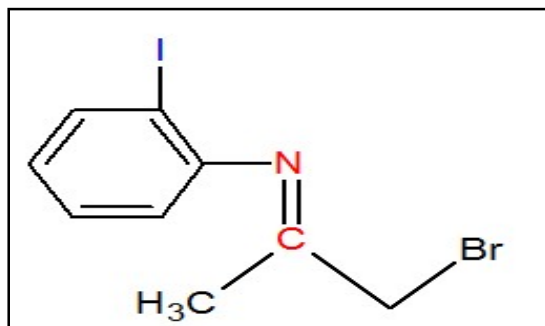


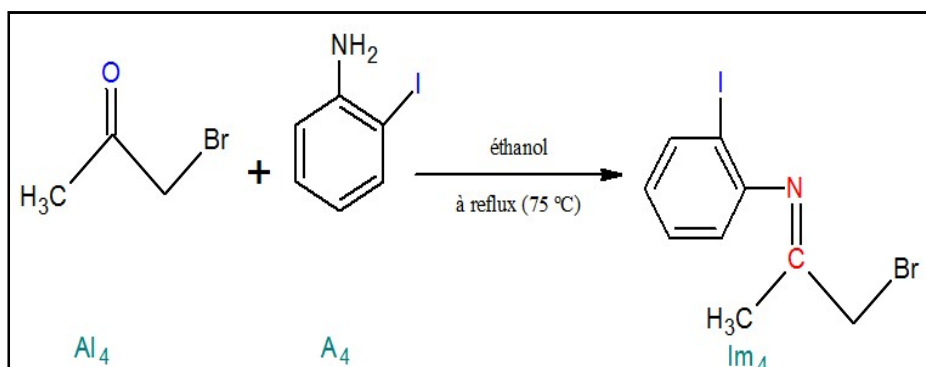
Schéma V.5 : Synthèse de **Im3** : 1-bromo-N-(4-iodophényl)propan-2-imine

Im3	M (g/mol)	Rdt %	Rf	Pf C°
[C ₉ H ₉ BrIN]	337.8	45,5	72	80

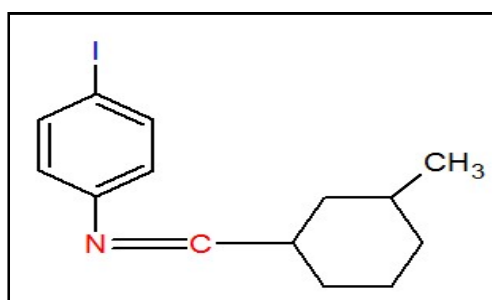
Tableau V.6: Caractéristique physico – chimique de **Im3**

V.10.4. Synthèse de **Im4** : -1-bromo-N-(2-iodophenyl)propan-2-imine**-1-bromo-N-(2-iodophenyl)propan-2-imine-Im4-**

Dans les mêmes conditions la synthèse de **Im4** à partir de Bromo Cétone (**A4**) et -2-iodoaniline (**A4**) :

Schéma V.6 : Synthèse de **Im4** : -1-bromo-N-(2-iodophenyl)propan-2-imine

Im4	M (g/mol)	Rdt %	Rf	Pf C°
[C₉H₉BrIN]	337.8	85	0.82	178.70

Tableau V.7 : Caractéristique physico – chimique de **Im4**V.10.5. Synthèse de **Im5** : N-(4-iodophenyl)-1-(3-méthylcyclohexyl)m éthanimine**N-(4-iodophenyl)-1-(3-méthylcyclohexyl)m éthanimine-Im5-**

Synthèse de **Im5** dans les mêmes conditions à partir de 4-Iodoanilin (**A5**) et 2-Méthyl cyclo hexane carb aldéhyde (**Al 5**) :

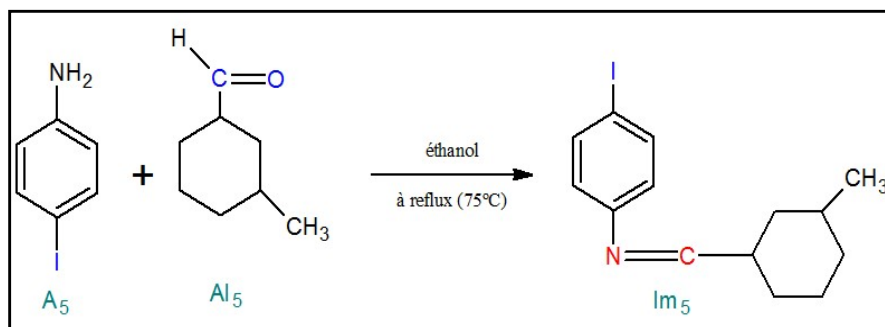
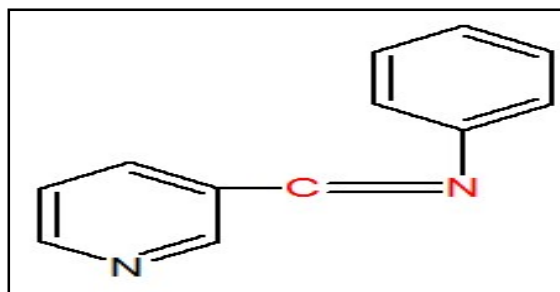


Schéma V.7: Synthèse de **Im5** : N-(4-iodophényl)-1-(3-méthylcyclohexyl)méthanimine.

Im 5	M (g/mol)	Rdt %	Rf	Pf C°
[C ₁₄ H ₁₈ IN]	326.9	75	0.74	174.7

Tableau V.8 : Caractéristique physico – chimique de **Im5**

V.10.6. Synthèse de **Im6** : N-phényl-1-(pyridin-3-yl)méthanimine



N-phényl-1-(pyridin-3-yl)méthanimine-**Im6**-

Préparé dans les condition identiques que (**Im6**) à partir de Phényline (**A6**) et Pyridine -3- carboxaldéhyde (**Al6**) :

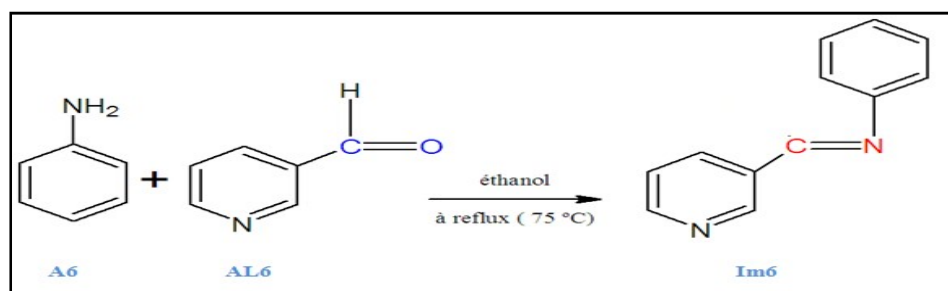
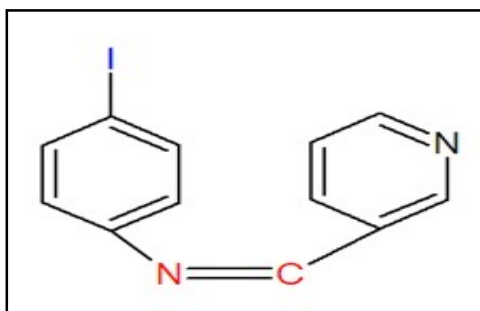


Schéma V.8 : Synthèse de **Im6** : N-phényl-1-(pyridin-3-yl)méthanimine

Im 6	M (g/mol)	Rdt %	Rf	Pf C°
[C ₁₂ H ₁₀ N ₂]	206	85.70	0.88	185.7

Tableau V.9 : Caractéristique phisico – chimique de Im6

V.10.7. Synthèse de Im7 : N-(4-iodophenyl)-1-(pyridin-3-yl)methanimine



-(4-iodophenyl)-1-(pyridin-3-yl)methanimine-Im7-

Synthèse de-**Im7**- Dans les même condition à partir de 4-Iodoanilin (**A7**) 2- Pyridine carboxaldéhyde (**Al 7**) :

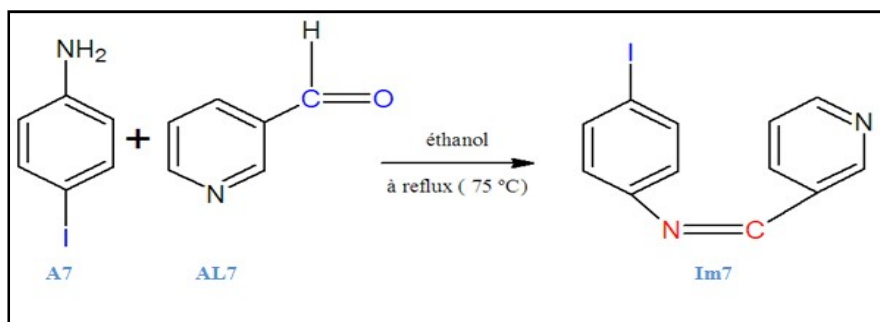
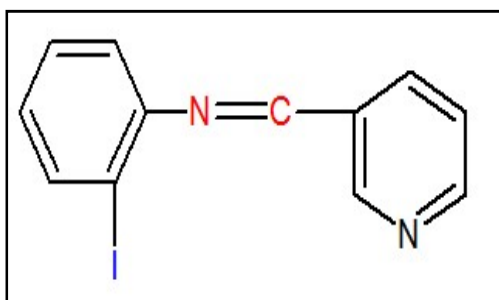


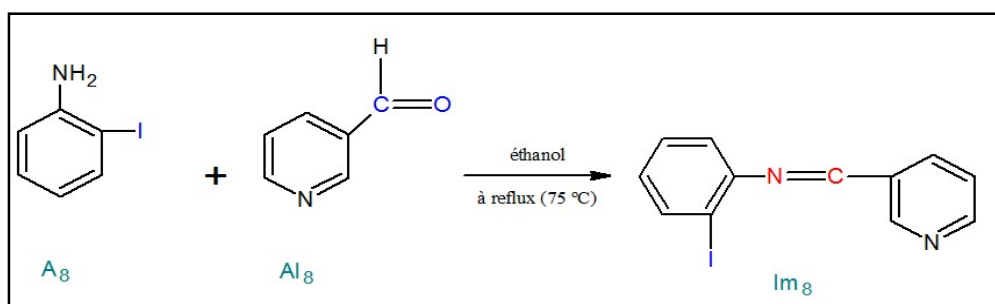
Schéma V.9 : Synthèse Im7 : N-(4-iodophenyl)-1-(pyridin-3-yl)methanimine

Im 7	M (g/mol)	Rdt %	Rf	Pf C°
[C ₁₂ H ₉ IN ₂]	307.9	65	0.74	180.7

Tableau V.10 : Caractéristique phisico – chimique de Im7

V.10.8. Synthèse **Im8**: N-(2-iodophenyl)-1-(pyridine-3-yl)m ethanimineN-(2-iodophenyl)-1-(pyridine-3-yl)m ethanimine-**Im8**-

Avec les même étape à partir de 2Iodoaniline (**A8**) et -3-Pyridine carboxaldéhyde

Schéma V.10 : Synthèse **Im8**: N-(2-iodophenyl)-1-(pyridine-3-yl)m ethanimine

Im8	M (g/mol)	Rdt %	Rf	Pf C°
[C₁₂H₉IN₂]	307.9	70	0.72	165.70

Tableau V.11 : Caractéristique phisico – chimique de **Im8**

V.11. Mode opératoire de l'effet biologique

V.11.1. Préparation des disques

On utilise le papier de wattman coupé en disque de 5 mm, ces derniers avoir un contour régulier pour donner une zone d'inhibition facile à mesurer. Les disques une fois préparés, sont placés dans des Boites de pétries.

V.11.2 Préparation de la souche du milieu

- Dissoudre le milieu Mueller-Hinton (MH) dans un bain-marie à 100°C.
- Verser le milieu dans des boîtes de Pétri.
- Laisser refroidir un moment et congeler.

V.11.3 Dépôt des disques

- Déposer les sur la surface de la gélose après leur séchage.
- Laisser diffusion les boites sur la paille pendant 30 min.
- Incuber à 37 C° pendant 18h à 24 h.

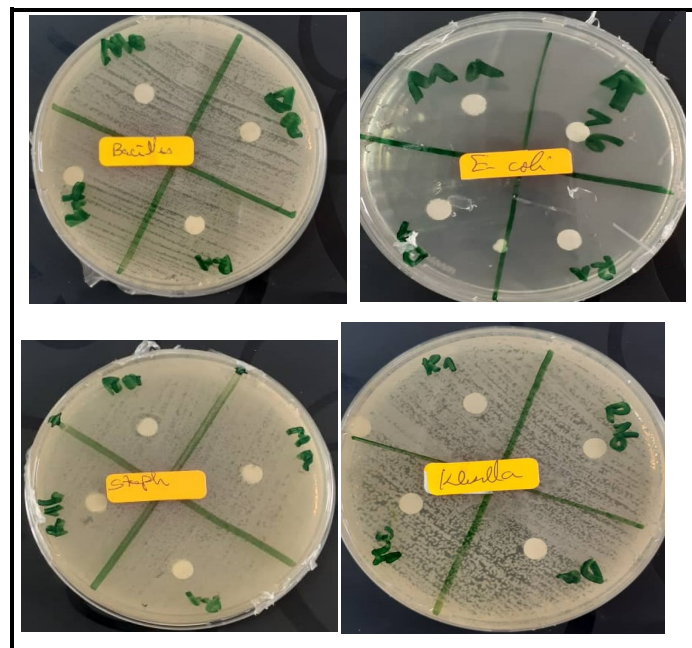


Figure V.12 : Photo photographie représente les souches

Nous avons étudié la qualité de l'activité biologique associée à quatre types de bactéries (*Escherichia coli*, *staph*, *klebsiella*, *bacillus*), Les résultats obtenus d'activités antibactériennes montrent que ces produits n'ont aucun effet sur les différentes bactéries

Liste des références

- [73] Anne-Sophie Bernard ; Sylvain Clède ; Matthieu Emond ; Hélène Monin-Soyer ; Jérôme Quérard (Techniques expérimentales en CHIMIE) © Dunod, Paris, **2012**.
- [74] D. Kealey, P.J. Haines, Analytical Chemistry, BIOS, Oxford UK, 131-136; **(2002)**
- [75] K, Amina; Etude Comparative Du contenu Phénolique et du pouvoir Antioxydant de quelques plantes Médicinales et des Céréales Alimentaires, Mémoire de Magister, Université Constantine, **2013**.
- [76] J.D. Fair, C.M. J. Kormos, A. Chromatographie ; 49-54, **(2008)**
- [77] H. Boucheloukh, Cours Méthodes d'analyses Chromatographique 25.
- [78] Mlle. Soraya bouhairi, Bacillus subtilis : Caractères et applications, thèse, Université Mohammed V –Rabat, Oued Zem, **2011**.
- [79] Samahi, H. Synthèse et caractérisation des complexes bases de Schiff d'étain et du nickel . Mémoire de master. P19.**2019**
- [80] R.M. Silverstein, G.C. Basler, T.C. Morill, Identification spectrométrique de composés organique, Paris Bruxelles, **1998**.
- [81] http://cbm.cnrs-orleans.fr/la*recherche-2/spectroscopie-opttique/la-spectroscopie-dabsorption-uv-visible/.
- [82] Filip Monica Sanda, Macocian Eugen Victor, Toderaş Adina Monica, Cărbăban Alina. Base theory for uv-vis spectrophotometric measurements University of Oradea. Romania. **2012**
- [83] Gerars .Willay, Technique d'ingénieur constantes des vibration et des particules ,V 1025, P 3.
- [84] L.C. Craig, J. D. Gregory, W. Hausmann, Anal. Chem, ; 22,1462; **(1950)**
- [85] <https://chemistry.stackexchange.com/questions/22364/what-is-heating-under-reflux>

Chapitre VI :
RESULTAT ET DISCUSSION

Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons la synthèse des trois imines, résultants de la condensation d'une amine primaire et un aldéhyde, ces composés sont caractérisé par l'analyse élémentaire et les techniques spectroscopiques (UV –Vis et IR)

VI.1. Mécanisme réactionnel général de la synthèse des bases de Schiff :

Le mécanisme ci-dessous montre la formation de la base de Schiff en deux réactions : addition nucléophile entre un amine primaire et aldéhyde suivi par une élimination d'une molécule d'eau

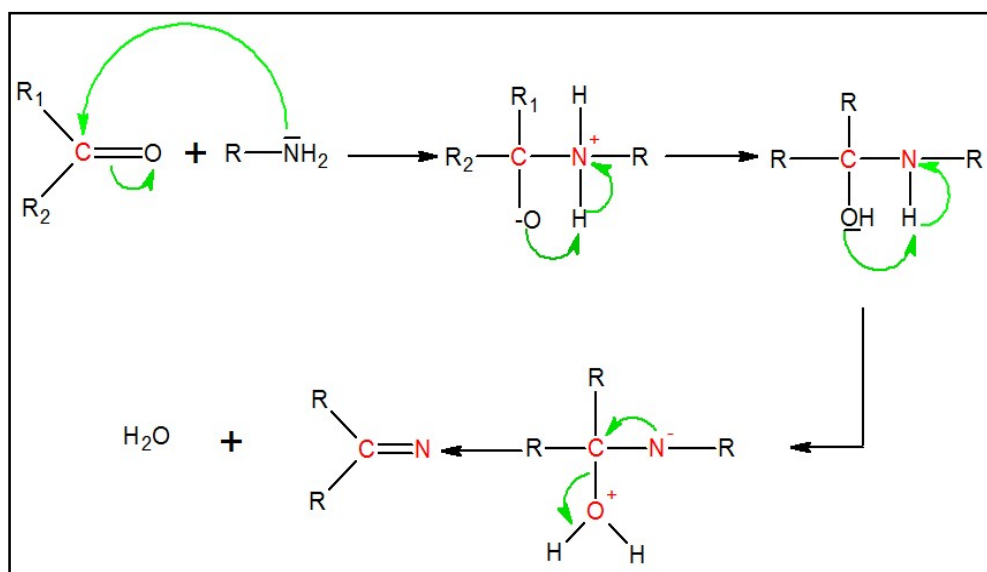


Schéma VI.1 : Mécanisme réactionnel de formation de base de Schiff.

➤ Synthèse organique de : -1-(2-méthylcyclohexyl)-N-phénylméthanimine Im1

- ✓ La préparation de -1-(2-méthylcyclohexyl)-N-phénylméthanimine Im1 à partir de l'amine **A1** avec benzaldéhyde **A11**, on obtient produit de couleur jaune de poids 1,19 g et de rendement 65%. La recristallisation de ce produit a été faite dans l'éthanol, les cristaux ainsi formés sont sous forme des plaquettes de point de fusion 75 °C.

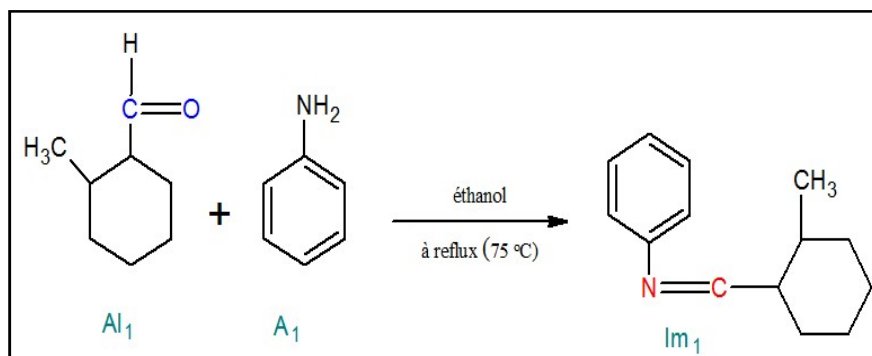


Schéma VI.2 : Synthèse de **Im₁** : -1-(2-méthylcyclohexyl)-N-phénylméthanimine

- ✓ L'analyse par C.C.M du produit dans CH₂Cl₂/MEOH (9-1) montre que ce éluant fait la meilleure séparation. Une seule tache de facteur de rétention 0,71.

• L'analyse UV

Le spectre UV de 1-(2-méthylcyclohexyl)-N-phénylméthanimine **Im₁** montrent la présence des bandes d'absorbance ayant les longueurs d'onde [297-362 nm], [270 nm] correspondantes respectivement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$

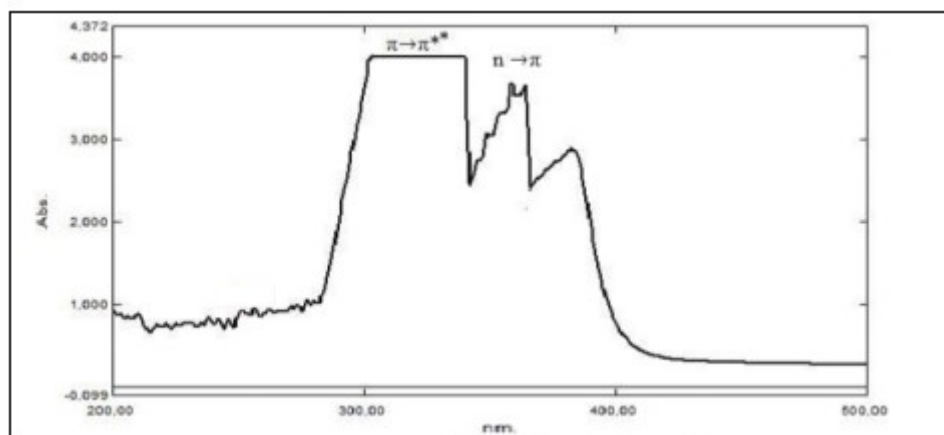


Figure VI.1: Spectre UV de **Im₁**

•L'analyse IR :

Le spectre IR de 1-(2-méthylcyclohexyl)-N-phénylméthanimine **Im1**. (cm^{-1}) présente les bandes d'absorptions suivantes (figure VI.2):

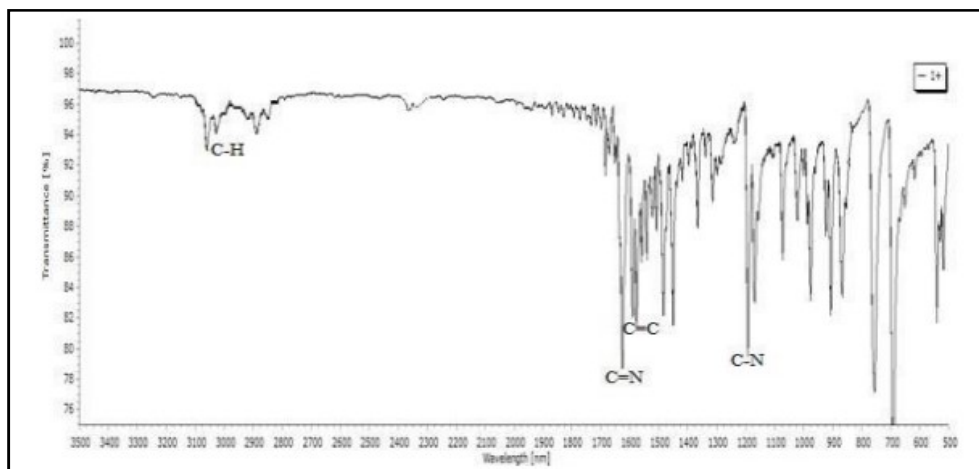


Figure VI.2: Spectre IR de 1-(2-méthylcyclohexyl)-N-phénylméthanimine **Im1**

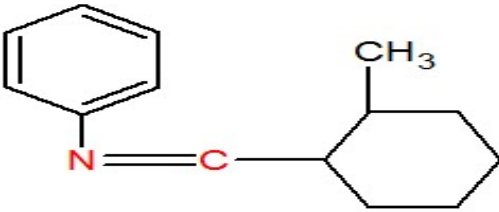
	
Bandes de vibration caractéristique	Nombre d'onde cm^{-1}
C-H	2800
C=N	1611.4
C=C (aromatique)	1578
C-N	1201

Tableau VI.1 : Bandes d'absorption caractéristiques de-(2-méthylcyclohexyl)-N-phénylméthanimine **Im1**

• Le spectre IR de **Im1** montre la présence d'une bande forte aux alentours de 1611,4 cm^{-1} correspondante au groupement C=N de base schiff. Au contraire il représente l'absence des groupements C=O de cétone [1700-1800 cm^{-1}] et NH_2 d'amine primaire [3400-3500 cm^{-1}].

➤ Synthèse organique de: -1-(3-méthylcyclohexyl)-N-phényléthanimine

Im2 :

- ✓ La préparation de -1-(3-méthylcyclohexyl)-N-phényléthanimine Im 2 à partir de l'amine A2 avec l'aldéhyde Al2, on obtient produit de couleur jaune pâle de poids 1,71 g et de rendement 79%, de point de fusion 60,6 °C.

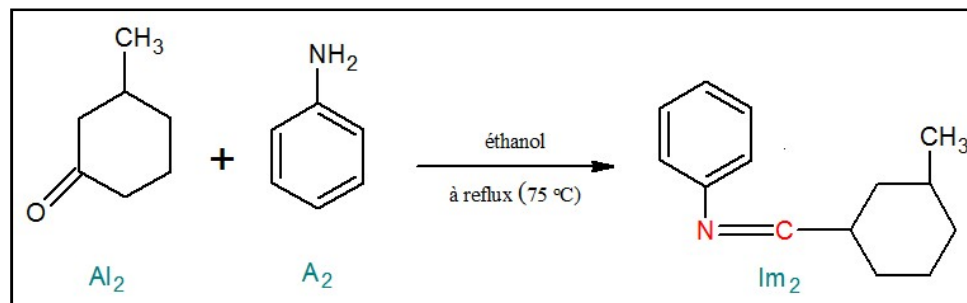


Schéma VI.3: Synthèse de Im 2: -1-(3-méthylcyclohexyl)-N-phényléthanimine

- ✓ L'analyse par C.C.M du produit dans différents systèmes de solvants de polarité différentes montre que la meilleure séparation. Une seule tache de facteur de rétention 0,83.

•L'analyse UV

Le spectre UV de Im2 montrent la présence des bandes d'absorbance ayant les longueurs d'ondes [291-363 nm], [375 nm], correspondantes respectivement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ (Figure VI.3)

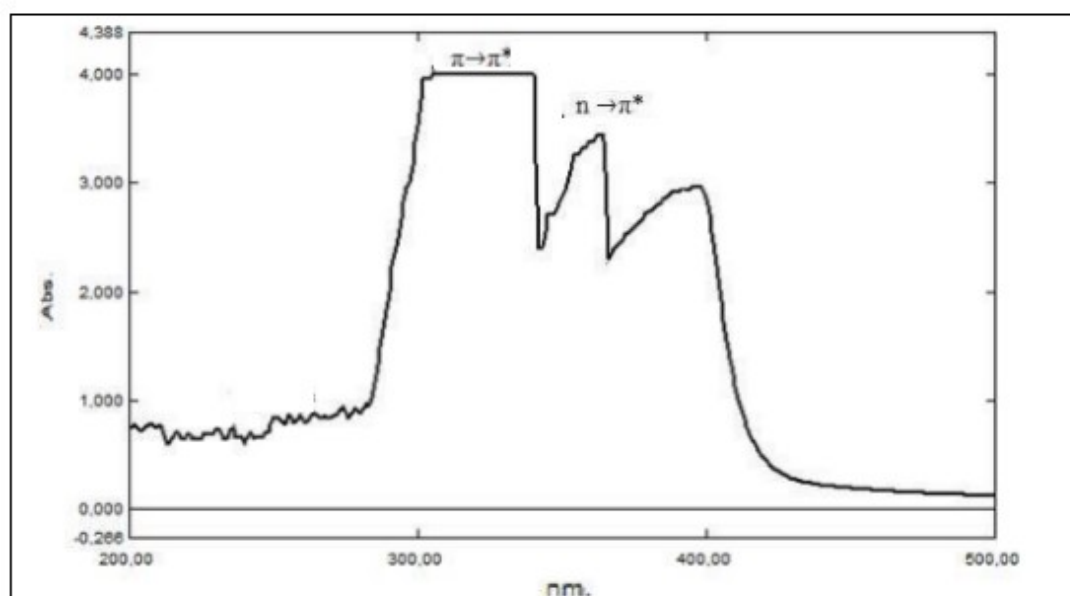


Figure VI.3 : Spectre UV de : -1-(3-méthylcyclohexyl)-N-phényléthanimine

• **L'analyse IR** Le spectre IR de 1-(3-méthylcyclohexyl)-N-phényléthanimine. (cm^{-1}) présente les bandes d'absorptions suivantes (figure VI.4):

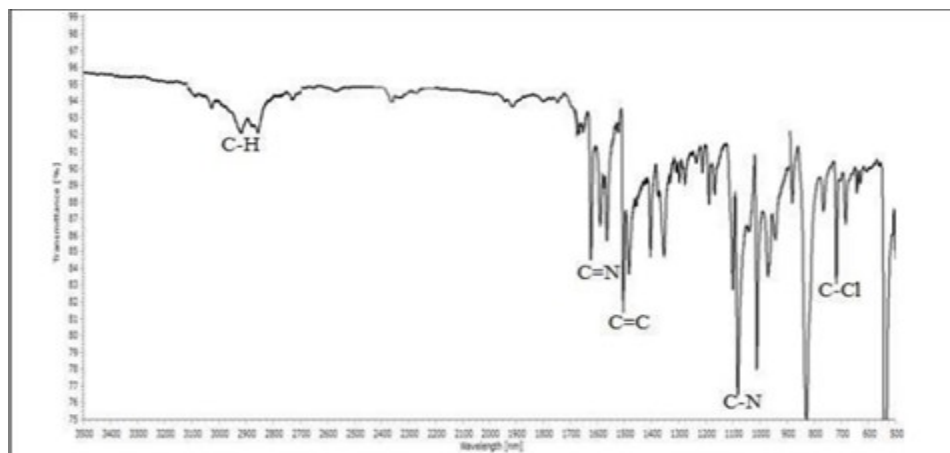


Figure VI.4: Spectre IR de 1-(3-méthylcyclohexyl)-N-phényléthanimine Im2.

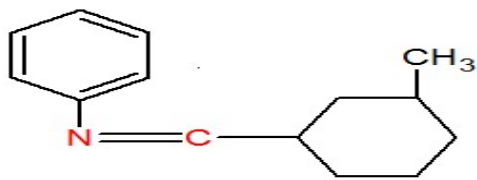
	
Bandes de vibration caractéristique	Nombre d'onde cm^{-1}
C-H	2887
C=N	1614
C=C (aromatique)	1480
C-N	1087

Tableau VI.2 : Bandes d'absorption caractéristiques de 1-(3-méthylcyclohexyl)-N-phényléthanimine

• Le spectre IR de Im2 montre la présence d'une bande forte aux alentours de 1614 cm^{-1} correspondante au groupement C=N de base schiff. Au contraire il représente l'absence des groupements C=O de cétone [$1700\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$] et NH_2 d'amine primaire [$3400\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$].

- Synthèse de **Im3** : 1-bromo-N-(4-iodophenyl)propan-2-imine
- ✓ La préparation de 1-bromo-N-(4-iodophenyl) propan-2-imine à partir de Ptoluidine avec 4-chlorobenzaldéhyde, on obtient produit de couleur beige de poids 1,58 g , de rendement 72% et point de fusion 171,5 °C.

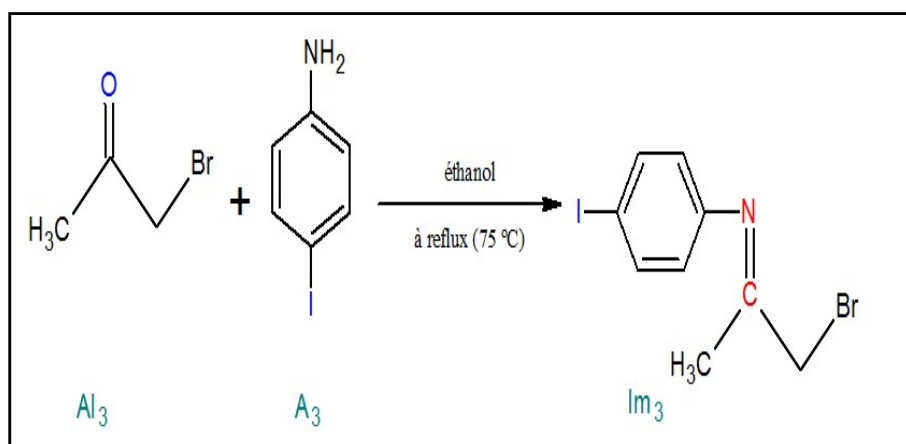


Schéma VI.4 : Synthèse de **Im3** : 1-bromo-N-(4-iodophenyl)propan-2-imine

•L'analyse UV

Le spectre UV de Im3 montre la présence des bandes d'absorbance ayant les longueurs d'ondes (295-366 nm), [380 nm] correspondantes respectivement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ (Figure VI.5).

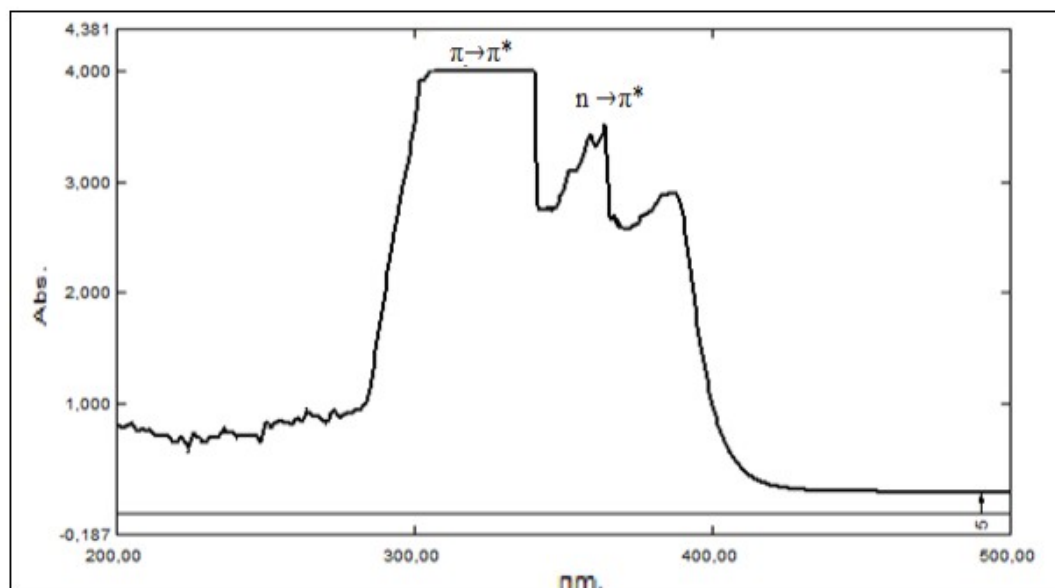


Figure VI.5: Spectre UV de **Im3** : 1-bromo-N-(4-iodophenyl)propan-2-imine

•L'analyse IR

Le spectre IR de 1-bromo-N-(4-iodophenyl)propan-2-imine. (cm^{-1}) présente les bandes d'absorptions suivantes (figure VI.6):

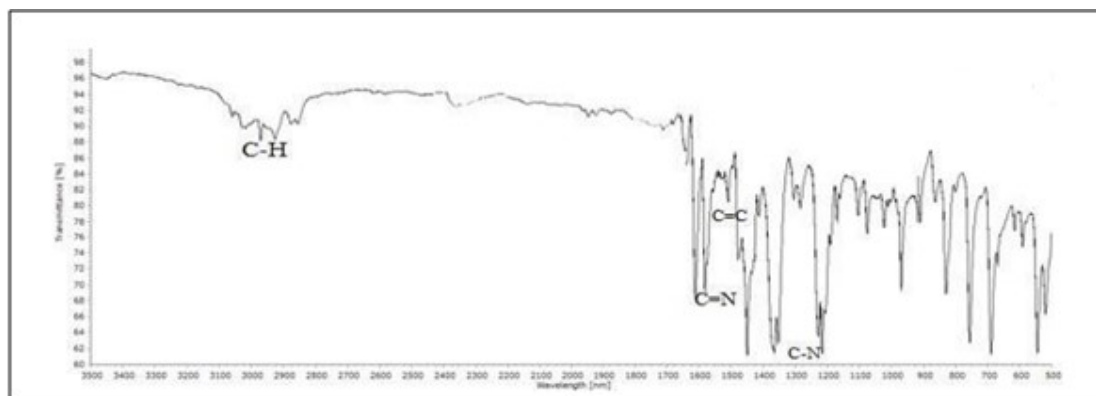


Figure VI.6 : Spectre IR de 1-bromo-N-(4-iodophenyl)propan-2-imine

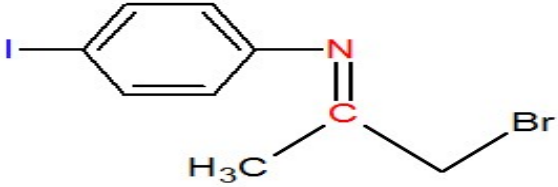
	
Bandes de vibration caractéristique	Nombre d'onde cm^{-1}
C-H	2880
C=N	1603
C=C (aromatique)	1460
C-N	1189

Tableau VI.3 : Bandes d'absorption caractéristiques de 1-bromo-N-(4-iodophenyl)propan-2-imine

VI.2. L'activité antibactérienne

L'activité antibactérienne des bases de Schiff est testé avec (02) souches bactériennes *Staphylococcus aureus* (gramme+) et *Pseudomonas aeruginosa* (gramme-), Par une méthode de diffusion sur gélose.

Conclusion

La synthèse de nouveaux dérivés base de Schiff à partir d'une amine primaire et des aldéhydes s'était notre objectif principal vue l'intérêt biologique de ces dérivés.

Les huit nouveaux dérivés base de Schiff synthétisés ont été caractérisés par:

✓ La chromatographie sur couche mince de rapport frontale :

(Rf1=0,68 ; Rf2=0,85 ; Rf3=0,80 ; Rf4=0,82 ; Rf5=0,74 ; Rf6=0,88 ; Rf7=0,74 ; Rf8=0,72).

✓ L'analyse spectroscopique infrarouge de C=N:

(1611,4cm⁻¹ ; 1620cm⁻¹ ; 1614cm⁻¹ ; 1603cm⁻¹).

✓ La détermination des quelques propriétés physiques telles que les points de fusion :

Pf1=62,5°C ; Pf2=70,6°C ; Pf3=145,5°C ; Pf4=178,7°C ; Pf5=174,7°C ; Pf6=185,7°C ; Pf7=180,7°C ; Pf8=165,7°C). Dans ce point, on a aussi essayé de voir

la solubilité des produits obtenus dans des solvants couramment utilisés. Nos produits sont solubles dans les solvants polaires (éthanol – méthanol- DMSO). les produits sont obtenus avec de bons rendement (R1= 67% ; R2=80% ; R3= 72% ; R4=85% ; R5=75% ; R6=85% ; R7=65% ; R8=70%).

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale :

Ce travail de mémoire nous a permis de mettre au point de nouveaux produits qu'on l'estime utiles en tant qu'agents thérapeutiques à cause de la présence du groupement imine C=N.

On s'est intéressé à la synthèse des ligands par une condensation des amines primaires avec différents aldéhydes pour synthétiser des complexes dans nos perspectives, on est parvenu à synthétiser les imines suivants :

- **1-(2-methylphenyl)-N-phenylmethanimine**
- **1-(3-methylcyclohexyl)-N-phenylethanimine**
- **1-bromo-N-(4-iodophenyl)propan-2-imine**
- **1-bromo-N-(2-iodocyclohexyl)propane**
- **N-(2-iodophenyl)-1-(2-methylcyclohexyl)methanimine**
- **N-phenyl-1-(pyridin-3-yl)methanimine**
- **N-(4-iodophenyl)-1-(pyridin-3-yl)methanimine**
- **2-iodo-N-(pyridin-3-ylmethyl)aniline**

Les composés obtenus ont été identifiés par les méthodes d'analyses spectroscopiques usuelles (l'Infrarouge IR et l'Ultraviolet-Visible (UV), ainsi que par la détermination des grandeurs physico- chimiques; comme les points de fusion et les rapports frontaux.

ce travail nous a permis de mettre en évidence la synthèse des ligands de base de Schiff dont les différentes méthodes d'analyse chromatographiques et spectroscopiques montrent que ces composés sont purs et en accord avec notre travail.

Nous avons étudié la qualité de l'activité biologique associée à quatre types de bactéries (*Escherichia coli*, *staph*, *klebsiell*, *bacillus*), Les résultats obtenus montrent que le rendement des réactions de synthèse est relativement moyen. Cependant, les tests d'activités antibactériennes montrent que ces produits n'ont aucun effet sur les différentes bactéries.

Résumé

Ce travail est réalisé au sein du laboratoire de chimie affilié à la faculté des sciences des matière de l'université Abbes Laghrour, Khenchela .Il fait partie de la chimie organique, dont on a pu synthétiser à reflux, dans un milieu polaire quelques composés organiques azotés avec des rendements satisfaisants à savoir des imines à partir des amines primaires (Phénylamine, 4-iodoaniline et -2-iodoaniline) et quelques aldéhydes comme (-2-Méthylcyclohexane carbaldehyde, Bromo Cétone et Pyridine -3- carboxaldehyde).

Les structures de ces produits sont confirmé par Les méthodes d'analyses spectroscopie infrarouge IR-FTR et UV.

Les produits obtenus ayant trois aspects huileux, poudre et cristaux.Nous avons aussi tester l'efficacité biologique de deux imine (**Im1** et **Im2**) sur quatre types de bactéries (*Escherichia coli*, *staph* , *klebsiella* , *bacillus*), qui n'ont pas donner une activité biologique.

Mots clés: Imine, Base Schiff, analyses spectroscopie, Efficacité biologique, bactérie.

Abstract

This work is carried out in the chemistry laboratory affiliated at the Faculty of material science of 'Abbes Laghror' University. Khenchela.

is part of organic chemistry, which we have to synthesize at reflux, in a polar medium, some nitrogenous organic compounds with satisfactory yields, namely imines from the reaction of primary amines (Phenylamine, 4-iodoaniline and -2-iodoaniline) and some aldehydes like (-2-Methylcyclohexane carbaldehyde, Bromo Cétone et Pyridine -3- carboxaldehyde). As it has been confirmed that the formula of this component by the analyzes

Spectroscopy infrared IR and Ultraviolet Uv, The products obtained having three aspects: oil, powder and crystals. It is also during this work to test the biological effectiveness of two imine (**Im1** and **Im2**) on for types different bacteria: (*Escherichia coli*, *staph*, *klebsiella* , *bacillus*), which did not give biological activity.

Keywords: Imine, Schiff bases, spectroscopy analysis, Biological efficacy, bacteria.

الملخص

انجز هذا العمل في مخبر الكيمياء التابع لكلية علوم المادة بجامعة عباس لغرور- خنشلة . يندرج ضمن ميدان الكيمياء العضوية، حيث تمكنا من تصنيع تحت تأثير الحرارة التكاتفية ، في وسط قطبي ، بعض المركبات العضوية النيتروجينية بمرود مقبول، وهي الإيمينات الناتجة من تفاعل الامينات الاولية (فينيل امين-4 يودو انيلين و -2 يودو انيلين) مع بعض الالديهيدات(-2 ميثيل سيكلو هيكلان كاربالدهيد – برومو سيتون و بيريدين -3- كاربالدهيد).

يتم تأكيد مركبات هذه المنتجات من خلال طرق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء. المنتجات تم الحصول عليها على ثلاث حالات : زيتية ، مسحوق وبلورات. وأيضا قمنا باختبار الفعالية البيولوجية لاييمينين (ايم 1 و ايم 2) على اربعة انواع من البكتيريا (الإشريكية القولونية ، المكورات العنقودية ، كليبيسيلا ، عصية) التي لم تقدم نشاطاً بيولوجياً.

الكلمات المفتاحية: الامينات قواعد شيف التحليل الطيفي، الفعالية البيولوجية، البكتيريا.