

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-1
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

Présentée par

Messaoud Yahiaoui

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Chimie

Option : Chimie Appliquée

Intitulé

**CONTRIBUTION A L'ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE QUELQUES
COMPOSES ORGANIQUES DERIVES D'HYDRAZONES
SYNTHESE ET CARACTERISATION**

Soutenu le 07 / 12 / 2019

Devant le jury composé de :

Amor Azizi	Professeur UFAS	Président
Abdelaziz Bouchama	Professeur UFAS	Rapporteur
Laid Telli	Professeur UMB-M'Sila	Examineur
Ahmed Bahloul	Professeur UMBI-BBA	Examineur
Abderrahmane Bendaas	Professeur UFAS	Invité
Amel Djedouani	Professeur ENS-Constantine	Invitée

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaire et Complexes (LEMMC) de l'université FERHAT Abbas Sétif 1.

Je tiens à remercier le Professeur **Salah Chafaa** de m'avoir accueilli dans son laboratoire (LEMMC). Je lui exprime mon profond respect et mes considérations distinguées.

En premier lieu, je remercie vivement le Professeur **Abelaziz Bouchama** pour la confiance dont il a preuve en me proposant ce sujet de recherche et pour tout le temps et toute la liberté d'action qu'il m'a accordés. Une mention toute particulière pour ses qualités humaines et son avis éclairé qui m'ont permis d'élargir mon esprit scientifique.

J'exprime également mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur **Abderrahmane Bendaas** co-directeur de cette thèse. Je lui adresse toute ma reconnaissance et mon affection pour son soutien et ses valeureux conseils.

Je tiens à remercier particulièrement la Professeur **Amel Djedouani** de l'Ecole normale supérieure de Constantine pour son soutien et ses précieux conseils. Sans son inconditionnelle aide, la réalisation de la partie théorique du présent travail n'aurait pas été accomplie.

Par la même occasion, je remercie chaleureusement Monsieur **Amor Azizi**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 qui m'a honoré en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur **Laid Telli**, Professeur à l'Université de M'Sila et Monsieur **Ahmed Bahloul** Professeur à l'Université Bachir El-Ibrahimi de Bordj Bou-Arredj d'avoir accepté de faire partie du jury. Que leurs remarques et leurs critiques soient les bienvenues.

Mes remerciements les plus cordiaux s'adressent à tous mes collègues ainsi qu'aux staffs technique et administratif qui m'ont prêté main forte tout au long de la réalisation du présent travail menée dans une ambiance marquée de sympathie et dynamisme. Les années que nous avons vécues ensemble ont assurément forgé une amitié durable et sincère. Que Messieurs-dames : Chaabane Chiter, Abdelkader Hallel, Abdelghani Madani, Djamel-Eddine Hamza, Mohamed Fateh Haroun, Samra Rahmouni, Houria Debab, Lynda Braham Chaouche, Souad Dekkar, Djouhra Aggoun, Salima Thabti, Saifi Issadi, M.R. Khalladi, A. Lazazga, Tayeb Boukazoula et tous ceux que j'ai manqué de citer par oubli sachent que je pars vraiment avec d'inoubliables souvenirs.

Je remercie plus particulièrement les membres des Laboratoires de Graduation de la Faculté des Sciences pour la richesse de nos échanges et pour leur soutien constant : Salah Hachemi, Abdelhamid Boudjadi, Mourad Derraj et Fatima Bensenedj.

Je tiens également à remercier aussi l'ensemble des professeurs qui m'ont enseigné et transmis le savoir tout au long de mon parcours universitaire.

REMERCIEMENTS

A titre personnel, mes vifs et sincères remerciements vont particulièrement à ma famille : mon père, ma mère, ma sœur, mes frères, mes enfants : Anes et Ayham et surtout ma femme qui m'ont constamment encouragé et soutenu durant toutes ces années.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont collaboré, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....1
Références bibliographiques.....4

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction5
I.2. Les ligands bases de Schiff et leurs complexes de métaux divalents.....6
I.2.1. Le ligand.....6
I.2.2. Les bases de Schiff.....7
I.2.2.1. Généralité.....7
I.2.2.2. Classification des ligands bases de Schiff.....9
a. Base de Schiff monodentate.....9
b. Base de Schiff bidentate.....9
c. Base de Schiff tridentate.....10
d. Base de Schiff tétradentate.....11
e. Base de Schiff polydentate.....11
I.2.3. Principales activités biologiques des bases de Schiff.....12
I.2.3.1. Activité antipaludique12
I.2.3.2. Activité antibactérienne.....13
I.2.3.3. Activité antifongique.....14
I.2.3.4. Activité anti-inflammatoire.....14
I.2.4. Les complexes bases de schiff.....15
I.3. Bases de Schiff du type hydrazone.....16
I.3.1. Généralité16
I.3.2. Synthèse des hydrazones et ses dérivées.....17
I.3.3. Réactivité des hydrazones.....20
I.3.3.1. Comportement électrophile.....21
I.3.3.2. Comportement nucléophile.....21
I.3.3.3. La tautomérie22
I.3.3.4. L'auto-oxydation 23
I.3.3.5. L'isomérisation géométrique.....23
I.3.4. La stabilité des hydrazones.....24
I.3.5. Activités biologiques des hydrazones et leurs complexes.....24

SOMMAIRE

I.4. Bases de Schiff du type azine.....	28
I.4.1. Généralité.....	28
I.4.2.Synthèse des azines.....	29
I.4.2.1.Synthèse des azines symétriques.....	29
I.4.2.2.Synthèse des azines non symétriques.....	32
I.4.3. Propriétés des azines.....	35
I.4.3.1. Délocalisation des doublets électroniques.....	35
I.4.3.2. Isomérisation.....	36
I.4.4.Application des azines.....	37
I.5.Les complexes bases de Schiff de types hydrazones et azines.....	37
I.5.1. Généralité.....	37
I.5.2. Les complexes de métaux à base de ligands hydrazone.....	38
I.5.3. Les complexes de métaux à base de ligands azine.....	42
I.5.3.1.Complexes d'azine symétrique.....	42
I.5.3.2.Complexes d'azine non symétrique.....	45
I.5.4. Activités biologiques des azines et leurs complexes.....	46
Références bibliographiques.....	49

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ANALYSE

II.1. Techniques de caractérisation des ligands et leurs complexes.....	54
II.2. Méthodes générales de synthèse et caractérisation des ligands et leurs complexes.....	55
II.2.1. Synthèse et caractérisation des ligands base de Schiff.....	55
II.2.1.1. Synthèse des ligands type hydrazones.....	55
a. Synthèse du ligand : 2-hydrazono-1,2-diphényléthanone (H1).....	55
➤ Principe.....	55
➤ Mode opératoire.....	55
➤ Mécanisme réactionnel.....	56
b. Synthèse du ligand : la 2-hydroxy-1-naphthaldehyde hydrazone (H2).....	56
✓ Principe.....	56
✓ Mode opératoire.....	56
✓ Mécanisme réactionnel.....	57
II.2.1.2. Caractérisations vibrationnelles des ligands type hydrazones.....	57
II.2.1.2.1. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge.....	57
a. Etude spectroscopique infrarouge du ligand H1.....	58

SOMMAIRE

b. Etude spectroscopique infrarouge du ligand H2.....	59
II.2.1.2.2. Caractérisation d'absorption par UV-visible.....	60
a. Etude spectroscopique UV-vis du ligand H1.....	60
b. Etude spectroscopique UV-vis du ligand H2.....	61
II.2.1.3. Synthèse des ligands type azines.....	62
II.2.1.3.1. Synthèse des azines symétriques.....	62
a. Synthèse de l'azine symétrique :(E,E)-2-hydroxy acétophénone azine (As1).....	62
- Principe.....	62
- Mode opératoire.....	63
- Mécanisme réactionnel.....	63
II.2.1.3.2. Synthèse des azines non symétriques.....	64
a. Synthèse du ligand dérivé d'azine non symétrique : (E)-2-hydroxynaphtalene-1-carbaldehyde [(1E)-2-thienylmethylene] hydrazone (L1).....	64
✚ Principe	64
✚ Mode opératoire.....	64
✚ Mécanisme réactionnel.....	65
b. Synthèse de l'azine non symétrique : ((Z)-2-[(E)-2-(1-hydroxyphenyl) ethylidene-hydrazinylidene]-1,2-diphenylEthanone (L2).....	65
• Principe	65
• Mode opératoire.....	66
• Mécanisme réactionnel.....	66
c. Synthèse du ligand dérivé d'azine non symétrique : (Z)-2-[(E)-2-benzylidenehydrazin-1-ylidene]-1,2-diphenylethanone (L3).....	67
❖ Principe.....	67
❖ Mode opératoire.....	68
❖ Mécanisme réactionnel.....	68
II.2.1.4. Caractérisations spectroscopiques des ligands type azine.....	69
II.2.1.4.1. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge du ligand As1.....	69
II.2.1.4.2. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge du ligand L1.....	71
II.2.1.4.3. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge du ligand L2.....	72
II.2.1.4.4. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge du ligand L3.....	73
II.2.1.5. Caractérisation par spectroscopie UV-visible des ligands type azine.....	74
II.2.1.5.1. Caractérisation par spectroscopie UV-visible du ligand As1.....	74
II.2.1.5.2. Caractérisation d'absorption par UV-visible du ligand L1.....	74
II.2.1.5.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible du ligand L2.....	75
II.2.1.5.4. Caractérisation par spectroscopie UV-visible du ligand L3.....	76

SOMMAIRE

II.3. Synthèse et caractérisation des complexes à base de ligands organiques.....	76
II.3.1.Introduction.....	76
II.3.2. Synthèse des complexes à base de ligands hydrazone.....	77
II.3.2.1.Synthèse du complexe $[\text{Cu}(\text{H1})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: complexe (1).....	77
II.3.2.1.1.Mode opératoire.....	78
II.3.2.2. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: complexe(2).....	78
II.3.2.2.1.Mode opératoire.....	79
II.3.3. Caractérisation des complexes à base de ligands hydrazone.....	79
II.3.3.1.Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge.....	79
II.3.3.1.1.Etude spectroscopique infrarouge du complexe $[\text{Cu}(\text{H1})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$:complexe (1).....	79
II.3.3.1.2.Etude spectroscopique infrarouge du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$:complexe(2).....	80
II.3.3.2.Caractérisation par spectroscopie UV-vis.....	81
II.3.3.2.1.Etude spectroscopique UV-vis du complexe $[\text{Cu}(\text{H1})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$:complexe(1).....	81
II.3.3.2.2.Etude spectroscopique UV-vis du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: complexe(2).....	82
II.3.4.Synthèse des complexes à base de ligands azine.....	82
II.3.4.1.Synthèse du complexe $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$: complexe(3).....	82
II.3.4.1.1.Mode opératoire.....	83
II.3.4.2. Synthèse du complexe $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]$: complexe(4).....	83
II.3.4.2.1.Mode opératoire.....	84
II.3.4.3. Synthèse du complexe $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: complexe(5).....	84
II.3.4.3.1.Mode opératoire.....	85
II.3.4.4. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: complexe(6).....	85
II.3.4.4.1.Mode opératoire.....	86
II.3.5.Caractérisation des complexes à base des ligands azine.....	86
II.3.5.1.Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge.....	86
II.3.5.1.1.Etude spectroscopique infrarouge du complexe $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$:complexe(3)...	87
II.3.5.1.2.Etude spectroscopique infrarouge du complexe $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]$:complexe(4).....	88
II.3.5.1.3.Etude spectroscopique infrarouge du complexe $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: complexe(5).....	89
II.3.5.1.4.Etude spectroscopique infrarouge du complexe $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: complexe(6).....	90
II.3.5.2.Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	91
II.3.5.2.1.Etude spectroscopique UV-visible du complexe $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$:complexe(3)..	91
II.3.5.2.2.Etude spectroscopique UV-visible du complexe $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]$: complexe (4)..	91
II.3.5.2.3.Etude spectroscopique UV-visible du complexe $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: complexe(5).....	92
II.3.5.2.4.Etude spectroscopique UV-visible du complexe $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$:complexe (6).....	92
II.4.Conclusion.....	93
Références bibliographiques.....	94

CHAPITRE III**ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES LIGANDS ET LEURS COMPLEXES DE
CUIVRE ET DE NICKEL ET ACTIVITE BIOLOGIQUE DES COMPOSES
As1 ET L2**

III.1.Introduction.....	96
III.2. La voltampérométrie cyclique.....	96
III.2.1. Principe.....	96
III.2.2.Caractéristiques des voltampérogrammes et expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic correspondant au système de transfert de charge.....	97
1- Cas de transfert de charge rapide (réversible).....	97
2- Cas d'un transfert de charge semi rapide (quasi réversible).....	98
3- Dans le cas d'un système électrochimique lent (irréversible).....	98
III.2.3.Critères analytiques.....	98
III.2.4.Les avantages de la voltampérométrie cyclique.....	99
III.2.5. Conditions de travail et matériels utilisés.....	99
III.3. Propriétés électrochimiques des bases hydrazones, Azines et leurs complexes.....	99
III.3.1.Domaine d'électroactivité de la solution (TBAP + DMSO).....	100
III.3.2. Interprétation du comportement électrochimique des ligands et leurs complexes.....	100
III.3.2.1.Comportement électrochimique du ligand H1.....	101
III.3.2.2. Comportement électrochimique du ligand (H2).....	102
III.3.2.3. Comportement électrochimique du ligand (As1).....	102
III.3.2.4. Comportement électrochimique du ligand (L2).....	103
III.3.2.5. Comportement électrochimique du ligand (L3).....	104
III.3.3. Interprétation du comportement électrochimique des complexes.....	105
III.3.3.1. Comportement électrochimique du complexe (1) $[Cu(H1)_2 (CH_3COO)_2]$	105
III.3.3.2. Comportement électrochimique du complexe (2) $[Ni (H2)_2 (H_2O)_2]$	106
III.3.3.3.Comportement électrochimique du complexe(3) $[Ni_2(As1)(CH_3COO)_2 (H_2O)_4]$	109
III.3.3.4. Comportement électrochimique du complexe (4) $[Cu(L2)(CH_3COO)(H_2O)]$	110
III.3.3.5.Comportement électrochimique du complexe (5) $[Cu(L3)_2 (CH_3COO)_2]$	111
III.3.3.6.Comportement électrochimique du complexe (6) $[Ni(L3)_2 (CH_3COO)_2]$	115
III.4.Conclusion.....	118
III.5. Etude de l'activité biologique des ligands azine symétrique (As1) et non symétrique (L2).....	118
III.5.1.Introduction	118
III.5.2.Test au radical libre DPPH'	118
III.5.2.1.Principe.....	118

SOMMAIRE

III.5.2.2. L'activité antioxydante.....	119
III.5.3.Evaluation in vitro de l'activité antibactérienne.....	120
III.5.3.1.Méthode de disques ou de diffusion.....	121
III.5.3.2.Les souches utilisées.....	121
➤ <i>Escherichia coli</i>	121
➤ <i>Staphylococcus aureus</i>	121
➤ <i>Bacillus subtilis</i>	122
III.5.3.3.Mode opératoire.....	122
➤ Préparation des dilutions.....	122
➤ Préparation du milieu de culture.....	122
➤ Ensemencement.....	123
➤ Préparation des disques.....	123
III.5.4.Discussion.....	125
III.6. Conclusion.....	125
Références bibliographiques.....	126

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X ET THEORIQUES DES MOLECULES L1 L2 L3 PAR LA METHODE DE THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

IV.1.Introduction.....	128
IV.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité "DFT".....	129
IV.3. Concepts chimiques et indices des réactivités dérivants de la DFT.....	129
IV.3.1. Le potentiel d'ionisation (I).....	129
IV.3.2. L'affinité électronique (A).....	129
IV.3.3. La dureté (η).....	129
IV.3.4.Potentiel chimique μ	130
IV.3.5.Indice d'électrophilicité globale ω	130
IV.3.6. Electronégativité.....	130
IV.4. Etude cristallographique et calculs théoriques par la méthode DFT.....	130
IV.4.1. Résultats et discussion.....	130
IV.4.1.1. Etude cristallographique.....	130
IV.4.1.2. Résultats de calcul sur les ligands L1 L2 L3.....	134
IV.4.1.2.1. Distances et angles.....	134
IV.4.1.2.2. Empilement des molécules dans la structure cristalline de L1.....	134

SOMMAIRE

IV.4.1.2.3. Empilement des molécules dans la structure cristalline de L2.....	135
IV.4.1.2.4. Empilement des molécules dans la structure cristalline de L3.....	137
IV.4.1.2.5. Description du système cristallin des molécules L1,L2,L3 par des liaisons d'hydrogènes.....	138
IV.5. Analyse par spectrophotométrie infrarouge.....	138
IV.6. Analyse par la théorie des orbitales frontières (HOMO-LUMO).....	139
IV.6.1. Interprétation comparative.....	141
IV.7. Spectres d'absorptions électroniques.....	142
IV.8. Conclusion.....	144
Références bibliographiques.....	145
CONCLUSION GENERALE.....	146

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Structure d'un complexe de Pd à base de Schiff monodentate.....	9
Figure I.2. Structures de bases de Schiff bidentates.....	10
Figure I.3. Structure d'une base de Schiff tétradentate de type (N ₃ O) donneur.....	11
Figure I.4. Structure d'une base de Schiff pentadentate type (N ₂ O ₃) donneur.....	12
Figure I.5. Structure d'une base de Schiff pentadentate type (N ₃ O ₂) donneur.....	12
Figure I.6. Structure de l'ancitrocladidine.....	13
Figure I.7. Structure de N-(salicylidène)-2-hydroxyaniline.....	13
Figure I.8. Structure du 2-[(2-hydroxy-3-methoxy-benzylidène)-imino]-pyridin-3-ol.....	14
Figure I.9. Structure du 4-[(E)-{[4-(morpholin-4-yl) phenyl]imino}methyl]phenol.....	14
Figure I.10. Structures de bases de Schiff de dérivés de la quinazolinone.....	15
Figure I.11. Structure octaédrique du complexe : [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	15
Figure I.12. Structures de complexes métalliques mononucléaires à base de ligands Salen.....	16
Figure I.13. Exemples de sources naturelles d'hydrazones.....	17
Figure I.14. Classification des centres de réactivité.....	20
Figure I.15. Tautomérisation de l'hydrazone.....	22
Figure I.16. Tautomérisation de la benzil isonicotinoyl hydrazone.....	23
Figure I.17. Isomères configurationnels d'une N-arylhydrazone.....	24
Figure I.18. Structure de la 1-naphthylaldéhyde-4-méthyl-3-thiosemicarbazone.....	25
Figure I.19. Structure de deux stérolhydrazones I et II.....	25
Figure I.20. Structure d'une hydrazonoquinoline.....	26
Figure I.21. Structures de deux dérivés d'isonicotinohydrazide.....	26
Figure I.22. Structures de complexe type [M (HL) ₂ Cl ₂].....	27
Figure I.23. Structures de complexe type [M(L)Cl(H ₂ O) ₂].....	27
Figure I.24. Structures de complexes [VO(L)H ₂ O].....	28
Figure I.25. Structure moléculaire de la salicylaldéhyde azine.....	30
Figure I.26. Délocalisation des doublets électroniques.....	36
Figure I.27. Structures générale des différents isomères d'azine.....	36
Figure I.28. Différents diastéréoisomères de la (s-trans)2,2'-[hydrazine-1,2-dilidenediméthylidène] dipyridine.....	37
Figure I.29. Structure de complexe macrocyclique à base de ligands bis-hydrazone.....	42
Figure I.30. Structure de N (1) - arylidène-N (2) -cis-2,6-diphényltétrahydrothiopyranne-4-one.....	47
Figure I.31. Structure de complexe [Cu (HBBH)(H ₂ O) ₃].....	47
Figure I.32. Structures de complexes [M(MBBA) ₂].....	48
Figure I.33. Structures de complexes [MH ₂ (H ₂ O) ₂].....	48

LISTE DES FIGURES

Figure II.1. Spectre infrarouge du ligand H1 dans KBr.....	58
Figure II.2. Spectre infrarouge du ligand H2.....	59
Figure II.3. Spectre UV-vis du ligand H1.....	61
Figure II.4. Spectre UV-vis du ligand H2.....	61
Figure II.5. Spectre infrarouge du ligand As1 dans KBr.....	70
Figure II.6. Présentation des liaisons hydrogènes intramoléculaire.....	70
Figure II.7. Spectre infrarouge du ligand L1.....	71
Figure II.8. Spectre infrarouge du ligand L2 dans KBr.....	72
Figure II.9. Spectre infrarouge du ligand L3 dans KBr.....	73
Figure II.10. Spectre UV-vis du ligand As1.....	74
Figure II.11. Spectre UV-vis du ligand L1.....	75
Figure II.12. Spectre électronique UV- visible du ligand L2.....	75
Figure II.13. Spectre électronique UV- visible du ligand L3.....	76
Figure II.14. Structure proposée du complexe (1) $[\text{Cu}(\text{H1})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	77
Figure II.15. Structure proposée du complexe (2) $[\text{Ni}(\text{H2})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	78
Figure II.16. Spectre infrarouge dans KBr du complexe (1) $[\text{Cu}(\text{H1})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	79
Figure II.17. Spectre infrarouge du complexe (2) $[\text{Ni}(\text{H2})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	80
Figure II.18. Spectre UV-visible du complexe (1) $[\text{Cu}(\text{H1})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	81
Figure II.19. Spectre UV-vis du complexe (2) $[\text{Ni}(\text{H2})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	82
Figure II.20. Structure proposée du complexe (3) $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	83
Figure II.21. Structure proposée du complexe (4) $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	84
Figure II.22. Structure proposée du complexe (5) $[\text{Cu}(\text{L3})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	85
Figure II.23. Structures proposée du complexe (6) $[\text{Ni}(\text{L3})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	86
Figure II.24. Spectre infrarouge dans KBr du complexe (3) $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	87
Figure II.25. Spectre infrarouge du complexe (4) $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	88
Figure II.26. Spectre infrarouge dans KBr du complexe (5) $[\text{Cu}(\text{L3})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	89
Figure II.27. Spectre infrarouge dans KBr du complexe (6) $[\text{Ni}(\text{L3})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	90
Figure II.28. Spectre UV-visible du complexe (3) $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	91
Figure II.29. Spectre UV-visible du complexe (4) $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	92
Figure II.30. Spectre UV-visible du complexe (5) $[\text{Cu}(\text{L3})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	92
Figure II.31. Spectre UV-visible du complexe (6) $[\text{Ni}(\text{L3})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	93
Figure III.1. Voltampérogramme cyclique pour un couple Ox-Red réversible.....	97
Figure III.2. Voltamogramme définissant le domaine d'électroactivité de (TBAP (10^{-1}M) -DMSO) entre -2000 et +2000 mV/ECS, $\nu = 100$ mV/s.....	100
Figure III.3. Voltammogramme de H1 ($2,5 \times 10^{-3}\text{M}$) dans le DMSO-TBAP(10^{-1}M), $\nu = 100$ mV/s.....	101
Figure III.4. Voltamogramme du ligand H2, (DMSO-TBAP 10^{-1}M), $\nu = 100$ mV/s.....	102

LISTE DES FIGURES

Figure III.5. Voltammogramme du ligand As1 enregistré dans le DMSO-TBAP 10^{-1} M, $v=100$ mV/s...	103
Figure III.6. Voltammogramme du ligand L2 enregistré en milieu (DMSO-TBAP 10^{-1} M), $v=100$ mV/s..	104
Figure III.7. Voltammogramme de L 3 ($2,5 \times 10^{-3}$ M) dans le DMSO-TBAP (10^{-1} M), $v= 100$ mV/s.....	105
Figure III.8. Voltammogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{H}1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ enregistré en milieu (DMSO- TBAP 10^{-1} M) à une vitesse de balayage de 100 mV/s.....	106
Figure III.9. Voltammogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{H}2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (DMSO-TBAP (10^{-1} M) , $v = 100$ mv/s	107
Figure III.10. Voltampérogramme du complexe de Ni(II) $2,5 \times 10^{-3}$ M, DMSO- TBAP 10^{-1} M , ET, Pt, à différentes vitesses de balayage.....	107
Figure III.11. Représentation graphique des fonctions : $I_{pc} = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log v)$ du complexe de Ni(II).....	109
Figure III.12. Voltammogramme du complexe $[\text{Ni}_2(\text{As}1)(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ enregistré en milieu (DMSO-TBAP 10^{-1} M), $v = 100$ mV/s.....	110
Figure III.13. Voltammogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ enregistré en milieu (DMSO- TBAP 10^{-1} M), $v = 100$ mV/s.....	111
Figure III.14. Voltammogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ($2,5 \times 10^{-3}$ M) dans le DMSO- TBAP (10^{-1} M), $v = 100$ mV/s.....	112
Figure III.15. Voltammogrammes du complexe de Cu (II) $(\text{L}_3)_2$ dans le DMSO-TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote entre -1500 et -200 mV/ECS à différentes vitesses de balayage : 50, 100, 200, 300 , 500 mV/s.....	113
Figure III.16. Présentation graphique des variations $I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\text{Log } v)$ du complexe de Cu (II)	114
Figure III.17. Voltampérogramme du complexe de Ni (II) $(\text{L}_3)_2$ ($2,5 \times 10^{-3}$ M) dans le DMSO - TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s.....	115
Figure III.18. Voltammogrammes de Ni(II) $(\text{L}_3)_2$ dans le DMSO-TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote entre 0 et -1200 mV / ECS à différentes vitesses de balayage : 50 , 100 , 200 , 300 , 500 mV/s	116
Figure III.19. Présentation graphique des variations de $I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\text{Log } v)$ du complexe de Ni (II)	117
Figure III.20. Structure et couleur de la forme réduite DPPH et celle de la forme radical DPPH'.....	119
Figure III.21.a) Forme liaison hydrogène intramoléculaire b) forme zwitterion.....	120
Figure III.22. Aspect microscopique de la souche <i>Escherichia coli</i>	121
Figure III.23. Aspect microscopique de la souche <i>Staphylococcus aureus</i>	122
Figure III.24. Aspect microscopique de la souche <i>Bacillus subtilis</i>	122
Figure III.25. Préparation et coulage du milieu Muller Hinton.....	123
Figure III.26. Strillage des boîtes de pétri par écouvillon imbibé de suspension bactérienne.....	123
Figure III.27. Dépôt d'échantillon sur disques	124

LISTE DES FIGURES

Figure III.28. Activité antibactérienne de l'azine L2.....	124
Figure IV.1. Vue perspective et numérotation des atomes de la structure cristalline moléculaire optimisée de L1, L2 et L3.....	133
Figure IV.2. Empilement des molécules dans le cristal de L1.....	135
Figure IV.3. Empilement des molécules (b) et liaisons hydrogène (a) dans le ligand L2.....	136
Figure IV.4. Empilement des molécules (b) et liaisons hydrogène (a) dans le ligand L3.....	137
Figure IV.5. Spectres infrarouges expérimentaux et simulés des L1, L2 et L3.....	139
Figure IV.6. Niveaux énergétiques des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de L1, L2, L3.....	140
Figure IV.7. Spectres des absorptions électroniques expérimentaux et simulés de L1, L2 et L3.....	143
Figure IV.8. Représentation des orbitales moléculaires frontières HOMO-LUMO pour L1, L2, L3.....	144

LISTE DES SCHEMAS

Schéma I.1. Synthèse d'une base de Schiff dans le cas général.....	7
Schéma I.2. Synthèse d'une base de Schiff.....	8
Schéma I.3. Synthèse d'une imine ou base de Schiff catalysée par un acide.....	8
Schéma I.4. Synthèse d'une base de Schiff monodentate.....	9
Schéma I.5. Synthèse d'une base de Schiff bidentate.....	10
Schéma I.6. Synthèse d'une base de Schiff tridentate (ONO) donneur.....	10
Schéma I.7. Synthèse d'une base de Schiff tridentate type (NON) donneur.....	11
Schéma I.8. Synthèse d'une base de Schiff tétradentate de type (N ₂ O ₂ donneurs).....	11
Schéma I.9. Synthèse des complexes métalliques à base de N, N'-Bis (salicylidène) éthylènediamine...	16
Schéma I.10. Synthèse d'une hydrazone.....	17
Schéma I.11. Synthèse de la N-quinolin-2-yl benzilehydrazone.....	18
Schéma I.12. Synthèses de la (E)-N'-(2-hydroxybenzylidene) acétohydrazide.....	18
Schéma I.13. Structure de N-acylhydrazones obtenue par réactions sous micro-ondes.....	19
Schéma I.14. Synthèse de la N-benzothiazol-2-yl -2-hydroxybenzaldéhyde hydrazone.....	19
Schéma I.15. Synthèse d'hydrazone à partir d'une oléfine aliphatique et de la phénylhydrazine.....	20
Schéma I.16. Caractères électroniques des hydrazone.....	21
Schéma I.17. Synthèse d'amines chirales.....	21
Schéma I.18. Réaction d'une N-acylation d'une hydrazone.....	22
Schéma I.19. Auto -oxydation de l'hydrazone.....	23
Schéma I.20. Principales formes mésomère de résonance d'une hydrazone.....	24
Schéma I.21. Synthèse d'une azine symétrique.....	29
Schéma I.22. Structures d'azines symétriques(1) et (2).....	30
Schéma I.23. Méthode de synthèse de l'azine symétrique en deux étapes.....	31
Schéma I.24. Synthèse d'une azine symétrique en deux étapes H ₂ L.....	31
Schéma I.25. Synthèse d'azine symétrique à partir d'un alcool.....	32
Schéma I.26. Synthèse de la bis-3-hydroxy-2-pyridinecarbaldehyde azine.....	32
Schéma I.27. Synthèse de la (E,E)-7-acetamido-4-méthyl-1,8-naphthyridin-2- carbaldéhyde azine.....	32
Schéma I.28. Synthèse d'azine non symétrique en deux étapes.....	33
Schéma I.29. Synthèse d'azine non symétrique en deux étapes.....	33
Schéma I.30. Synthèse d'azine non symétrique en deux étapes.....	34
Schéma I.31. Synthèse d'azines non symétriques.....	34
Schéma I.32. Synthèse d'azine non symétrique en une seule étape.....	35
Schéma I.33. Synthèse de complexes de cuivre à base d'hydrazonetridentate (R= H, Cl, Br).....	38
Schéma I.34. Synthèse de complexe à partir d'une monohydrazone.....	39

LISTE DES SCHEMAS

Schéma I.35. Synthèse de complexes à base de ligand hydrazone. M= Pd (II), Pt (II), Ni (II) , Cu (II)...	39
Schéma I.36. Structure proposée pour [VO(L4) SO4(I)] et [VO(L2) SO4(II)].....	40
Schéma I.37. Synthèse des complexes (Zn(BFPH) ₂) et (Zn(BAPH) ₂).....	40
Schéma I.38. Complexe de cuivre à base de la N-acétyl-3-méthoxysalicylaldehydhydrazone.....	41
Schéma I.39. Synthèse de complexes binucléaires à bases d'hydrazone pentadentate.....	41
Schéma I.40. Synthèse d'un complexe mononucléaire de Cu à base d'azine symétrique.....	43
Schéma I.41. Structure proposée pour le complexe binucléaire d'azine symétrique	43
Schéma I.42. Synthèses et structures des complexes binucléaires Cu (1) et Fe (2).....	43
Schéma I.43. Structure générale des complexes binucléaires Fe (1') et Cu (2').....	44
Schéma I.44. Synthèse d'un complexe binucléaire de Cuivre à base d'azine symétrique.....	44
Schéma I.45. Structure de complexe d'azine symétrique polydentate.....	45
Schéma I.46. Synthèse de complexes mononucléaires de Cu à base d'azine non symétrique.....	45
Schéma I.47. Complexes d'azine non symétrique mononucléaire.....	46
Schéma I.48. Complexe d'azine non symétrique bi nucléaire.....	46
Schéma II.1. Procédure générale de la synthèse du H1.....	55
Schéma II.2. Mécanisme réactionnel du benzile mono hydrazone (H1).....	56
Schéma II.3. Synthèse du ligand la 2-hydroxy-1-naphthaldehyde hydrazone(H2).....	56
Schéma II.4. Mécanisme réactionnel de la synthèse du ligand la 2-hydroxynaphthaldehydehydrazone....	57
Schéma II.5. Procédure générale de formation d'une azine.....	62
Schéma II.6. Synthèse de l'azine symétrique : (E,E)-2-hydroxy acétophénone azine(As1).....	62
Schéma II.7. Mécanisme réactionnel de la synthèse du ligand As1.....	63
Schéma II.8 . Procédure générale de la synthèse du ligand L1.....	64
Schéma II.9. Mécanisme réactionnel de la synthèse du ligand L1.....	65
Schéma II.10 . Procédure générale de la synthèse du ligand L2.....	66
Schéma II.11. Mécanisme réactionnel de la synthèse du ligand L2.....	67
Schéma II.12 . Procédure générale de la synthèse du ligand L3.....	68
Schéma II.13. Mécanisme réactionnel de la synthèse du ligand L3.....	69
Schéma II.14. Procédure générale de la synthèse du complexe (1) [Cu(H1) ₂ (CH ₃ COO) ₂].....	77
Schéma II.15. Procédure générale de la synthèse du complexe (2) [Ni(H2) ₂ (CH ₃ COO) ₂].....	78
Schéma II.16. Procédure générale de la synthèse du complexe (3) [Ni ₂ (As1)(CH ₃ COO) ₂ (H ₂ O) ₄].....	82
Schéma II.17. Procédure générale de la synthèse du complexe (4) [Cu(L2)(CH ₃ COO) ₂].....	83
Schéma II.18. Procédure générale de la synthèse du complexe (5) [Cu(L3) ₂ (CH ₃ COO) ₂].....	84
Schéma II.19. Procédure générale de la synthèse du complexe (6) [Ni(L3) ₂ (CH ₃ COO) ₂].....	85

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1. Principales bandes de vibration en IR caractéristiques du ligand H1.....	59
Tableau II.2. Bandes caractéristiques du ligand H2.....	60
Tableau II.3. Principales bandes de vibration caractéristiques en IR du ligand As1.....	71
Tableau II.4. Bandes caractéristiques du ligand L1.....	72
Tableau II.5. Principales bandes en IR caractéristiques du ligand L2.....	73
Tableau II.6. Principales bandes en IR caractéristiques du ligand L3.....	74
Tableau II.7. Bandes caractéristiques du complexe (1) [Cu(H1) ₂ (CH ₃ COO) ₂].....	80
Tableau II.8. Bandes caractéristiques du complexe (2) [Ni(H2) ₂ (CH ₃ COO) ₂].....	81
Tableau II.9. Bandes caractéristiques du complexe (3) [Ni ₂ (As1)(CH ₃ COO) ₂ (H ₂ O) ₄].....	87
Tableau II.10. Principales bandes en IR caractéristiques du complexe (4) [Cu (L2) (CH ₃ COO) ₄].....	88
Tableau II.11. Principales bandes en IR caractéristiques du complexe (5) [Cu(L3) ₂ (CH ₃ COO) ₂].....	89
Tableau II.12. Principales bandes en IR caractéristiques du complexe (6) [Ni(L3) ₂ (CH ₃ COO) ₂].....	90
Tableau III.1. Paramètres électrochimiques caractéristiques d'une solution du complexe de Ni(II) à différentes vitesses de balayages.....	108
Tableau III.2. Valeurs des principaux paramètres caractéristiques d'une solution du complexe de Cu (II) à différentes vitesses de balayage.....	113
Tableau III.3. Valeurs des principaux paramètres caractéristiques d'une solution du complexe de Ni (II) à différentes vitesses de balayage.....	116
Tableau III.4. Diamètres des zones d'inhibition (mm) de L2, As1, DMSO et le contrôle positif.....	124
Tableau IV.1. Données cristallographiques et l'affinage de la structure détaillée pour L1, L2, L3....	132
Tableau IV.2. Principaux paramètres structuraux calculés des ligands L1, L2, L3.....	134
Tableau IV.3. Les distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène de L1, L2, L3.....	138
Tableau IV.4. Valeurs des bandes calculées et expérimentales pour L1, L2, L3.....	139
Tableau IV.5. Energie des orbitales frontières HOMO , LUMO , écarts énergétiques (HOMO / LUMO) et propriétés moléculaires de L1, L2, L3.....	141
Tableau IV.6. Principales transitions calculées des ligands L1, L2, L3.....	143

ABREVIATIONS

ABREVIATIONS

- DNL** : Doublet non liant
- Ph** : Potentiel d'hydrogène
- KBr** : Bromure de potassium
- CCM** : Chromatographie sur Couche Mince
- DMSO** : Diméthyle Sulfoxyde
- DMF** : Diméthyle formamide
- UV** : Ultraviolet.
- IR** : Infra-Rouge
- FT-IR** : Infra Rouge à Transformé de Fourier
- Rdt** : Rendement
- Rf** : Rapport frontal (CCM).
- PF** : Point de fusion
- °C** : Degré Celsius
- %** : Pourcentage.
- Δ** : Chauffage au reflux
- CH₂Cl₂** : Dichloro méthane
- ACO⁻** : Ion acétate
- OMe** : Méthoxy
- DRX** : Diffraction des Rayons X
- L** : Ligand
- M** : Métal
- LMCT** : Transfert de charge entre le ligand et le métal
- λ** : Longueur d'onde
- A** : Absorbance
- δ** : Déplacement chimique
- eV** : Electron volt
- E_i** : Potentiel initial
- E_f** : Potentiel final
- E_{pa}** : Potentiel de pic anodique
- E_{pc}** : Potentiel de pic cathodique
- ΔE** : Différence de Potentiels anodique et cathodique
- I_{pa}** : Courant de pic anodique
- I_{pc}** : Courant de pic cathodique

ABREVIATIONS

Ox : Oxydant

Red : Réducteur

E : Le potentiel en Volt

E° : Le potentiel standard en Volt

n : le nombre d'électron échangés

F : la constante de Faraday = 96 485 C.mol⁻¹

R : Constante des gaz parfaits : **R = 8,3145 J·mol⁻¹·K⁻¹**

T : La température absolue

ECS : Electrode au calomel saturé

TBAP : Tétra butyle ammonium perchlorate

Pt : Platine

ET : Electrode de travail

DPPH : 1,1-diphényl-2-picryl-hydrazyl

A_c : Absorbance du contrôle

A_E : Absorbance d'échantillon

MH : Mueller Hinton

S. Aureus : Staphylococcus Aureus

E. Coli : Escherichia coli

μL : Microlitre

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité ou (Density Functional Theory)

TD-DFT : Theorie de la fonctionnelle de densité dépendantes du temps ou (time-dependent density functional theory)

HOMO : Orbitale Moléculaire Haute Occupée ou (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO : Orbitale Moléculaire Basse Occupée ou (Lowest Occupied Molecular Orbital)

B3LYP : Corrélacion fonctionnelle des trois paramètres hybride de Becke Lee-Yang-Parr ou (Becke Three Paramaters Lee-Yang-Parr)

E_{HOMO} : Energie d'Orbitale Moléculaire Haute Occupé ou (Energy of the Highest Occupied Molecular Orbital)

E_{LUMO} : Energie d'Orbitale Moléculaire Basse Occupée ou (Energy of the Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

CI : Configuration Interaction

MP2 : Moller-Plesset d'ordre 2

I : Le potentiel d'ionisation

A : L'affinité électronique

ABREVIATIONS

η : La dureté

σ : La douceur

μ : Potentiel chimique

ω : Indice d'électrophilicité globale

χ : Electronegativité

ΔE : Ecart énergétique

OM : Orbitales moléculaires

D : Moment dipolaire

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale.

INTRODUCTION GENERALE

Les bases de Schiff constituent une catégorie intéressante de composés organiques qui sont très utilisés ces dernières années dans les différents domaines de la chimie. Leurs préparations se font aisément par la transformation de composés carbonylés sur action d'une variété d'amines primaires.

Ce type de composés organiques est doté d'une grande aptitude de réagir en qualité d'agents chélatants dans la complexation [1] des métaux de transition en raison de la présence dans leurs structures des groupements potentiellement donneurs de doublets électroniques et constituent aussi des intermédiaires importants en synthèse organiques et agents biologiquement actifs [2-3]. Ils sont intensivement étudiés à cause de la flexibilité synthétique, sélectivité et sensibilité envers une grande variété de métaux et se sont révélés très utiles dans la médecine comme antibiotiques, agents anti-inflammatoires et également dans l'industrie comme composés possédant des propriétés anticorrosives et leurs complexes dans la catalyse.

Il est à noter que la littérature est très abondante quant aux études des propriétés physico-chimiques des divers types de bases de Schiff [4-5].

Dans notre cas, les bases de Schiff auxquelles nous nous sommes intéressés sont des dérivés d'hydrazones et azines. Les premiers cités de structure $R_1R_2C=N-NH_2$ [6] sont des molécules largement utilisées en synthèse organique [7] qui permettent et peuvent participer à un grand nombre de réactions, notamment comme précurseurs importants dans la synthèse de nombreux hétérocycles azotés. Ils sont obtenus par la conversion de dérivés carbonylés en composés imines, sur action de l'hydrazine. Une diversité de bases de Schiff hydrazone a pu être préparée par l'intermédiaire de ce type de réaction de condensation qui fait apparaître dans leurs structures le groupement azométhine et des fois la présence d'autres groupements fonctionnels. L'ensemble des chromophores confère aussi à ces composés des propriétés biologiques intéressantes ayant permis leur utilisation en qualité d'agents antimicrobiens, anti-inflammatoires, anticancéreux, etc. [8] et fait de ces dérivés hydrazones d'excellents agents de chélation permettant la conception de matériaux moléculaires hybrides pourvus de propriétés physiques, chimiques et même biologiques très recherchées [9].

Dans le même contexte la synthèse de nouvelles bases de Schiff du type azines de structure générale $R_1R_2C=N-N=CR_1R_2$, sont préparées dans des conditions similaires à celles des hydrazones. Elles ont atteint une grande importance en synthèse organique [10-12] et de nombreuses études ont montré que les azines constituent de bons synthons pour accéder à l'obtention de composés hétérocycliques tels les pyrazoles, purines et pyrimidines [13]. Ces bases organiques peuvent être utilisées pour procéder à certaines transformations synthétiques utiles [14], comme elles constituent aussi une classe importante de dérivés di-iminiques liés par un pont azoté N-N, dotés de propriétés physiques, chimiques et biologiques intéressantes [15], en étroite relation avec leurs structures. Il est noté que dans le cas général, les deux unités constituant la molécule d'azine portent généralement chacune un groupement fonctionnel

potentiellement donneur de doublet électronique en situation bêta par rapport à l'atome de carbone azométhine. Cette disposition structurale fait de ces composés organiques d'excellents ligands bidentates, permettant ainsi la conception de complexes mono et/ou binucléaires [16] dont les applications sont importante et variées dans différents domaines de recherche et industriels [17].

Le travail que nous avons entrepris consiste à synthétiser de nouvelles bases de Schiff, type hydrazone et azines symétriques non symétriques, par condensation de dérivés carbonyles aromatiques avec de l'hydrazine hydratée. Des composés similaires ont pu être largement utilisés en synthèse organique, chimie analytique, biologie et aussi en chimie de coordination pour la conception de complexes de métaux de transition ayant des propriétés physiques et chimiques très recherchées [18].

Les bases de Schiff et leurs complexes synthétisés par nos soins, ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques IR et UV-visible et soumis à une étude électrochimiques utilisant la méthode voltamétrie cyclique en vue de déterminer leurs domaines d'activité rédox d'une part et sachant que les composés azotés ont été signalés, dotés de propriétés biologiques pertinentes, une étude *in vitro* a été menée sur les deux composés As1 et L2 en vue de mettre en évidence leur pouvoir anti-oxydant et anti-bactérien d'une autre part.

Quant à la synthèse des trois nouvelles azines non symétriques L1, L2, L3, elle a été réalisée selon un protocole décrit [19] et auquel nous avons apporté une légère modification. Les trois composés ont été soumis à une étude spectroscopique IR et, UV-Vis et leurs structures ont été déterminées à l'aide de la techniques de diffraction des rayons X réalisée sur des monocristaux. D'un autre côté, nous avons mené une étude théorique sur ces mêmes bases de Schiff en choisissant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density Functionnal Theory) à l'aide du logiciel Gaussian09 pour mieux comprendre les propriétés géométriques et électroniques et de donner une description détaillée des assignations spectroscopiques des structures. Ces propriétés nous ont permis de faire une fiche d'identification de chaque molécule.

Le présent manuscrit est constitué d'une introduction générale suivie de quatre chapitres et enfin d'une conclusion générale. Dans le premier chapitre, nous présentons une recherche bibliographique donnant un aperçu sur des travaux relatifs aux stratégies de synthèses des bases de schiff dérivés d'hydrazones et azines ainsi que leurs utilisations en tant que ligands potentiellement chélatant permettant l'accès à la préparation de complexes métalliques dotés de propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes.

Le second chapitre est consacré à la partie expérimentale dans laquelle sont décrites les différentes séquences de synthèse des bases de Schiff dérivés d'hydrazones et d'azines à partir de l'hydrazine et des deux substrats : le benzile et le 2-hydroxynaphtaldehyde, puis leurs complexes de métaux divalents : Cu(II) et Ni(II) et leurs caractérisations au moyen des méthodes spectroscopiques classiques à savoir : IR et UV-vis.

INTRODUCTION GENERALE

Le troisième chapitre, quant à lui, concerne l'étude électrochimique des composés en tant que ligands organiques et leurs complexes de cuivre et de nickel en utilisant comme méthode la voltamétrie cyclique et ce pour déterminer leurs caractéristiques redox d'une part et à une investigation concernant l'activité biologique in vitro des ligands As1 et L2 pour l'évaluation de leur pouvoir antioxydant et antibactérien d'une autre part.

Le quatrième chapitre est réservé à la détermination de la structure de chacune des trois nouvelles bases de Schiff L1, L2, L3 par la technique de diffraction des rayons X effectuée sur un monocristal et à une étude computationnelle pour la caractérisation de leurs propriétés moléculaires en utilisant la théorie de DFT (Density Functionnal Theory).

Le manuscrit est achevé d'une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] R. Kumara , R. Ravikant ,Res. J. Chem. Environ. Scien. 2 (2) (2014) 01
- [2] H. Temel , S. Ilhan , A. Kilic, E.Tas, J. Coord . Chem. 61 (2008) 1443
- [3] S. Ilhan, J. Coord. Chem. 61 (2008) 3634
- [4] A. Ourari, K. Ouari, W. Moumeni ,L. Sibous, Transit. Met. Chem. 31 (2006)169
- [5] L. Sibous , E. Bentouhami , A. Maïza , G. M. Bouet , M.A. Khan, J. Solut. Chem. 39 (2010) 511
- [6] G. Uppal, S. Bala, S. Kamboj, M. Saini , Der. Pharma. Chem .3 (2011) 250
- [7] R. Lazny, A. Nodzewska, Chem . Rev .110 (2010) 1386
- [8] a) G. Verma, A. Marella, M. Shaquiquzzaman, M. Akhtar, M.R. Ali, M.M. Alam, J. Pharm. Scien. 6 (2014) 69
- b) V. J.Negi,A.K. Sharma, J.S. Negi, Int. J. Pharm. Chem. 4 (2012) 100
- [9] O. Diouf, D.S. Gningue , M.G. Lamine , A.S. Sall ,C. R. Chim.10 (2007) 473
- [10] V.M. Kolb, A.C. Kuffel, H.O.Spiwek, J. Org. Chem. 54 (1989) 2771
- [11] B.Y. Dakova,M.J. Evers ,Soc. Chim. Belg. 96 (1987) 219
- [12] J.A. Christopher, M.P. Jennifer , J.Am. Chem. Soc. 111 (5) (1989) 1795
- [13] H. Loghmani-Khouzani,M. M. M. Sadeghi, J. Safari ,O. Sabzi-Fini, J. Scien.I.R.Iran.12 (2001) 3
- [14] H. Suschitzky, E.R. Walrond,R.Hul , J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1977) 47
- [15] J. Grzegorzec, Z. Mielke, A. Filarowski , J. Mol. Struct. 976 (2010) 371
- [16] B. Lakshmi, P.G. Avaji, K.N. Shivananda, P. Nagella, S.H. Manohar, K.N. Mahendra, Polyhedron . 30 (2011) 1507
- [17] B. Singh, A. K. Srivastav , Transit. Met. Chem. 21(1996) 413
- [18] J. Safari,S. Gandomi-Ravandi, RSC Adv.4 (2014) 46224
- [19] J. Safari, S. Gandomi-Ravandi, M. Monemi , Monatsh . Chem. 144 (2013) 1375

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous essaierons de parler sur les bases de Schiff, leurs préparations d'une manière générale ainsi que sur les dérivés d'hydrazones et d'azines symétriques et non symétriques. Une étude bibliographique sera développée concernant leurs préparations et utilisations dans divers domaines tels que la synthèse organique, chimie de coordination et quelques stratégies de synthèses retenues pour accéder à la préparation de nouveaux dérivés d'hydrazones, d'azines symétriques et non symétriques et de leurs complexes de métaux divalents à base de ces composés organiques qui constituent une classe intéressante de ligands potentiellement donneurs de doublets électroniques.

Une diversité de bases de Schiff caractérisées par des propriétés physico-chimiques intéressantes, ont pu être préparées par simple condensation de composés carbonylés avec différentes amines libres ou combinées, en vue de les utiliser pour des fins synthétiques de matériaux organiques ou de composés organiques très utiles dans divers domaines chimiques, physiques et biologiques [1]. Elles sont largement utilisées dans la conception de matériaux moléculaires relativement stables recherchés pour leurs propriétés physiques remarquables telles que le magnétisme, l'optique et autres [2].

Dans le travail que nous avons réalisé, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la synthèse de bases de Schiff type hydrazone et azine par action de l'hydrazine hydratée sur des dérivés carbonylés aromatiques ou hétérocycliques comportant des groupements donneurs de doublets électroniques, disposés dans la molécule de telle manière à obtenir des ligands bidentates ou bis-bidentates particulièrement dans le cas des azines non symétriques. Ces bases offrent des potentialités de chélation similaires à celles de beaucoup d'agents complexant largement utilisés en chimie de coordination [3].

Dans la première catégorie de ligands obtenus en faisant réagir mole à mole les réactants, on relève la présence dans leurs structures le groupement azométhine $>C=N-NH_2$ caractéristique de la fonction hydrazone [4]. Quant à la deuxième gamme de ligands, leurs synthèses s'effectuent dans des conditions légèrement modifiées, par la mise en commun d'une mole d'hydrazine hydratée avec deux moles d'un même dérivé carbonylé ou de deux dérivés carbonylés différents généralement aromatiques. Dans ces composés le groupement fonctionnel dans la molécule est une di-imine liée par un pont N-N de structure $R_1R_2C=N-N=CR'_1R'_2$.

Les hydrazones constituent des intermédiaires importants pour accéder à la des synthèse de nouvelles molécules ou de composés organiques très utiles dans divers domaines scientifiques, une diversité d'hydrazine a été employée pour préparer des composés hydrazone [5-6] caractérisés par une grande aptitude de réagir en qualité d'agents chélatants dans la complexation

des métaux de transition, alcalins, alcalino-terreux et autres, et jouer alors un rôle important dans le développement de la chimie de coordination [7], ainsi que celui la chimie organique, analytique et macrocyclique [8-9]. Il est de même pour les azines obtenues par condensation de composés aldéhydes ou cétones aryles et/ou hétérocycliques aromatiques avec de l'hydrazine dans un rapport molaire 2:1 respectivement et peuvent être symétriques et non symétriques. Elles constituent des molécules à la fois chimiquement et biologiquement importantes avec des propriétés physiques recherchées [10-12]. Dans leurs structures, on relève généralement la présence de deux systèmes π conjugués identiques ou différents, liés par un pont N-N obtenus par emploi de dérivés carbonyles aromatiques. Chacune des deux unités comporte des groupements fonctionnels ou des hétéroatomes potentiellement donneurs de DNL, disposés dans la molécule azine de sorte à présenter un système de chélation intéressant.

Cette disposition structurale permet une grande variété d'applications notamment l'utilisation de ces composés azines dans la conception de matériaux à propriétés optiques étonnantes dues à la présence d'électrons π délocalisés dans leurs structures moléculaires et à propriétés physiques importantes telles que le magnétisme moléculaire [13] et autres. De nombreux travaux relatifs à la synthèse des hydrazones et azines et leur utilisation ont été rapportés dans la littérature ainsi que des études théoriques pour la détermination de leurs structures moléculaires, l'analyse de l'effet de la symétrie et de la conjugaison sur les énergies des orbitales moléculaires [14].

I.2. Les ligands bases de Schiff et leurs complexes de métaux divalents

I.2.1. Le ligand

Le mot ligand d'origine latine « **ligare** » signifie « **lier** » en français. Il est utilisé pour décrire des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur un cation métallique [15]. On appelle un ligand ou (**coordinat**) les groupements assurant l'entourage immédiat d'un ion central positif accepteur de doublets électroniques.

Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome ou groupe d'atomes chargés négativement tels que les anions :halogénures hydroxy, cyanures..., des molécules neutres comme l'eau, l'ammoniac ...ou des molécules complexes neutres ou chargées (organiques ou inorganiques). Ces entités chimiques sont susceptibles de céder facilement des doublets électroniques en présence d'un accepteur d'électrons un cation métallique. Elles sont dites monodentates, par la présence dans leurs structures d'un seul atome en mesure de céder un doublet électronique en se coordonnant à l'ion métallique. Les molécules où les ions possédant deux ou plusieurs atomes donneurs sont susceptibles de former deux, trois, quatre liaisons de coordination, elles sont alors bidentates, tridentates, tétradentates et plus généralement multidentates, et les complexes polydentés sont appelés chélates.

I.2.2. Les bases de Schiff

I.2.2.1. Généralité

Les bases de Schiff constituent une classe de composés organiques facilement préparées en mettant en commun une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone dans des conditions normales de réaction d'une manière générale. Elles sont le résultat de la transformation d'un groupement carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) en groupement imine ou azométhine ($>\text{C}=\text{N}-$) et sont considérées parmi les composés organiques les plus utilisés dans divers domaines scientifiques particulièrement comme intermédiaires dans la synthèse de molécules organiques à propriétés physico-chimiques intéressantes et aussi pour d'autres fins synthétiques [16].

Cette classe de composés a également démontré une large gamme d'activités biologiques, y compris les propriétés antifongiques, antibactériennes, antipaludiques, anti-inflammatoires, antifongiques... etc. [17]. Les bases de Schiff caractérisées par le groupement iminique peuvent en plus comporter dans leurs structures un certain nombre groupements donneurs de doublets électroniques disposés dans la molécule de façon à se coordiner à un centre métallique en même temps que l'atome d'azote de l'azométhine. Elles sont ainsi classées suivant le nombre d'hétéroatomes contenus dans leurs structures appelés « dents » et peuvent être alors mono, bi, tri, tétra et polydentates (schéma I.1) [18].

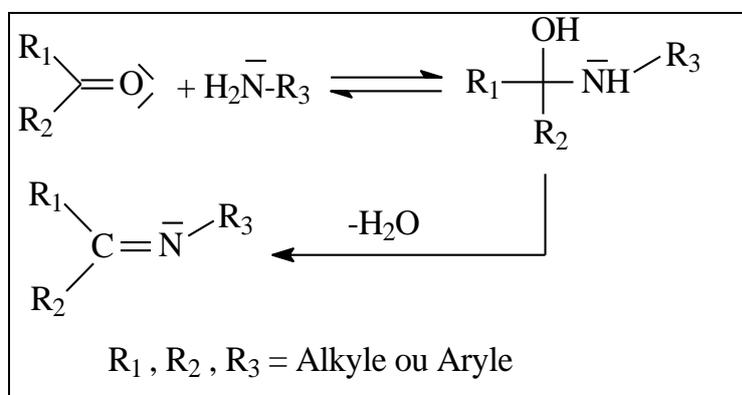


Schéma I.1. Synthèse d'une base de Schiff dans le cas général

La première préparation de ces composés azotés a été abordée au 19^{ème} siècle par **H. Schiff (1864)** [19]. Dans les dernières années, des méthodes de synthèse ont été développées permettant l'accès facile à ces bases, en procédant à la condensation d'un composé carbonyle avec une amine primaire aliphatiques ou aryliques. La séquence réactionnelle ci-dessous détaille le mécanisme de la réaction de synthèse d'une base de Schiff dans le cas général (schéma I.2).

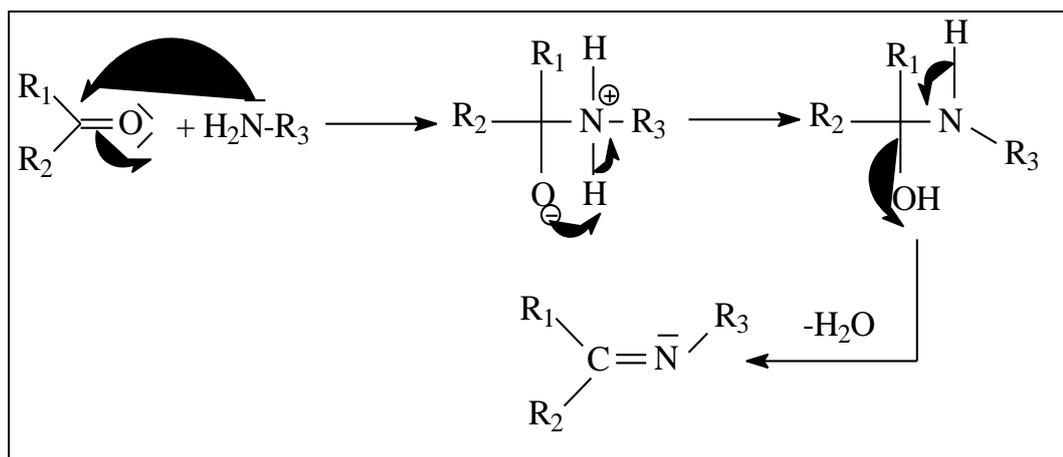


Schéma I.2. Synthèse d'une base de Schiff [20]

Dans les différentes stratégies de synthèse de ce type de bases, la réversibilité de la réaction impose souvent l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la formation de la base de Schiff souhaitée. La réaction est réalisée généralement dans un milieu alcoolique et souvent sous reflux en présence d'un acide comme catalyseur et en quantité infime. Le processus mécanistique correspond à une addition nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le groupement carbonyle protoné de l'aldéhyde ou cétone [21]

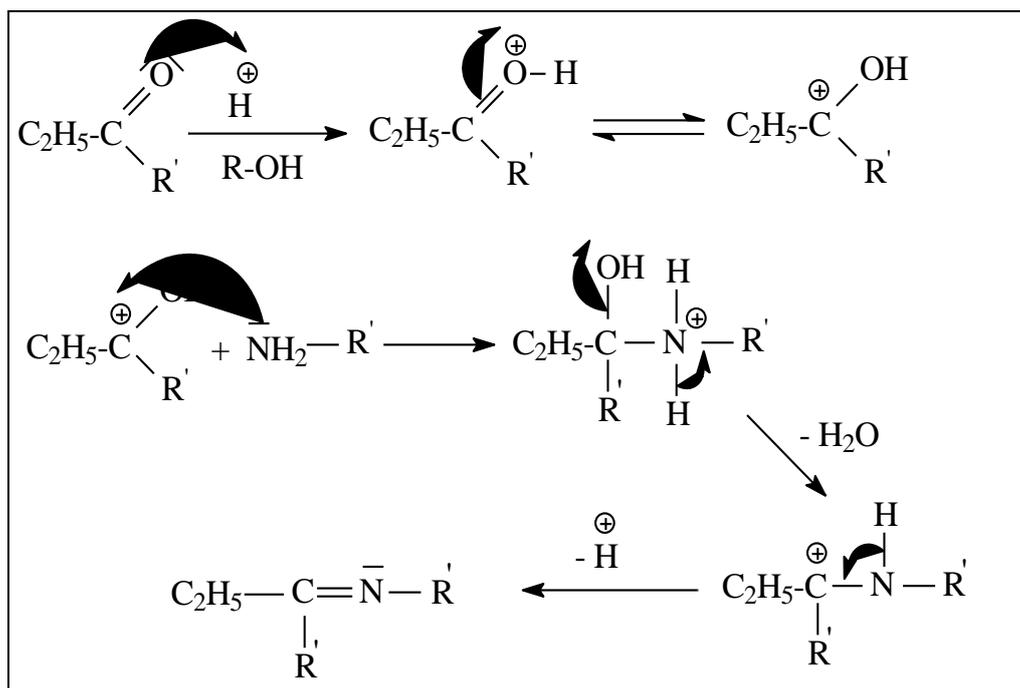


Schéma I.3. Synthèse d'une imine ou base de Schiff catalysée par un acide

Cependant il faut remarquer que d'autres facteurs peuvent influencer le déroulement de la synthèse du composé iminique tels que le pH de la solution, la taille des groupements liés au carbone du carbonyle et celui de l'amine primaire ainsi que les effets électroniques. Ainsi l'amine étant basique, sa nucléophilie sera affaiblie en milieu fortement acide, en fixant un proton.

En milieu basique la réaction est ralentie par rapport à la précédente, en raison du caractère électrophile faible du carbone doublement lié à l'oxygène non protoné.

I.2.2.2. Classification des ligands bases de Schiff

Les ligands bases de Schiff peuvent être classés selon leurs nombres de sites chélatants. Ils sont présentés sous une variété de structures comportant des sites de coordination, communément appelés « dents » à savoir mono, bi, tri, tétra, penta ou polydentés.

a. Base de Schiff monodentate

La base de Schiff monodentate est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique. Elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison N-Métal. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation (schéma I.4).

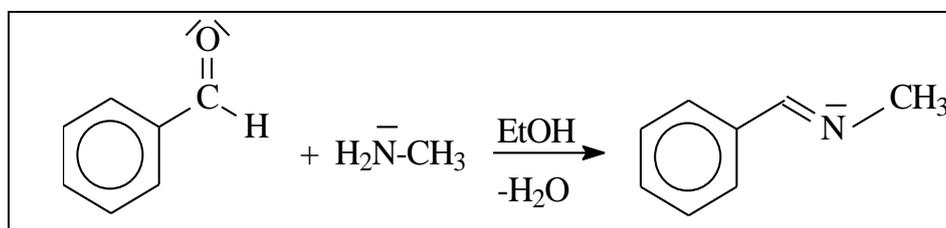


Schéma I.4. Synthèse d'une base de Schiff monodentate

Signalons toutefois que dans ce type de ligands, la présence d'un seul atome d'azote comme donneur d'électron conduit à la formation de complexes peu stabilisés[22], bien que **Kuzmina et coll** [23] aient pu former, avec le ligand monodentate illustré sur la figure I.1, un complexe de palladium stabilisé par des interactions métal-hydrogène: **Pd... .H**.

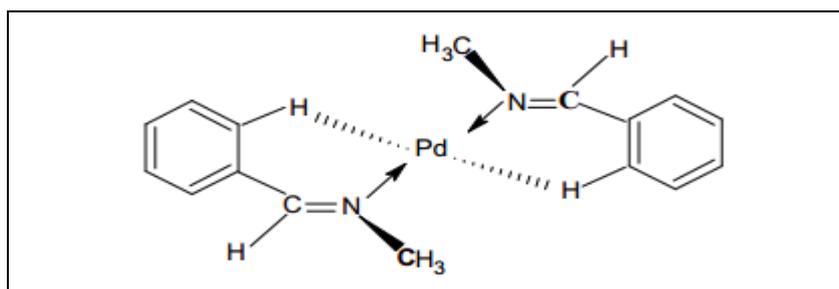


Figure I.1. Structure d'un complexe de Pd à base de Schiff monodentate

b. Base de Schiff bidentate

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être d'une manière générale N,N ou bien N,O tels que les composés représentés sur la figure I.2.

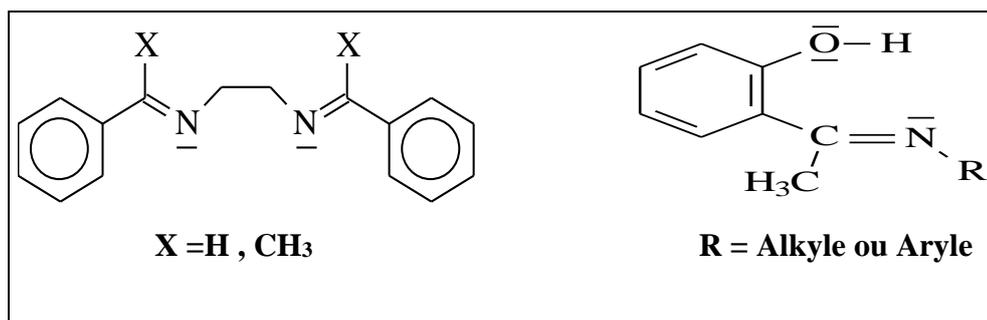


Figure I.2. Structures de bases de Schiff bidentates [24]

La synthèse de ce type de ligand peut être réalisée en faisant réagir une amine primaire avec un aldéhyde ou cétone β -fonctionnalisé par un groupement potentiellement donneur de doublet électronique tel qu'un hydroxyle. La condensation du 2-hydroxy Benzaldéhyde avec l'éthylamine en présence d'acide conduit aisément à cette base de Schiff bidentate .

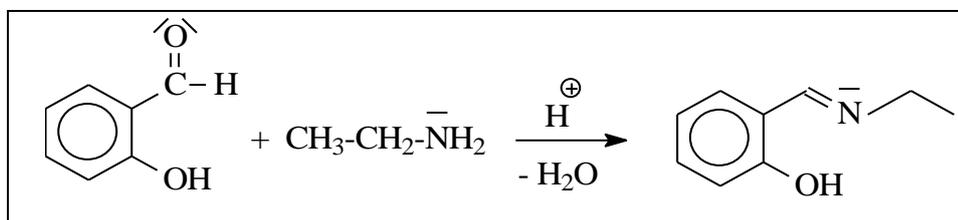


Schéma I.5. Synthèse d'une base de Schiff bidentate

c. Base de Schiff tridentate

Dans la structure de ce type de bases de Schiff, on observe la présence de trois hétéroatomes donneurs de doublets électroniques disposés stéréochimiquement de manière à constituer un chélateur pour former trois liaisons de coordination avec un cation métallique. Le ligand est dit alors tridentate et peut être d'une manière générale sous forme de sites donneurs de type **ONO**, **NNO** et **NON**. Leur utilisation dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour accéder à l'élaboration de complexes à base de ligands organiques [25]. Ceux caractérisés par un site (**ONO**) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des complexes stables [26]. L'accès à la synthèse d'un tel ligand tridentate peut se faire en choisissant les réactants nécessaires [27] (schéma I.6).

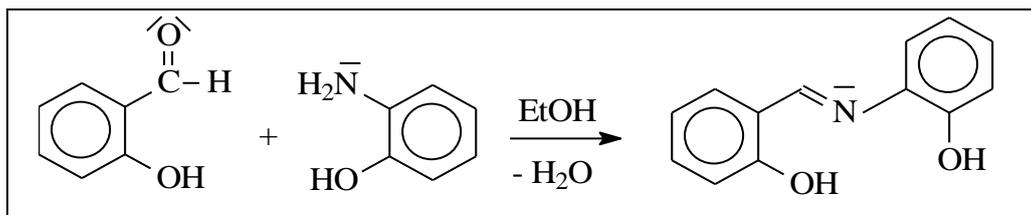


Schéma I.6. Synthèse d'une base de Schiff tridentate (ONO) donneur

Une base de Schiff tridentate de site (**NON**) donneur peut être présentée par la réaction du salicylaldéhyde avec éthylène diamine dans un rapport stœchiométrique **1:1**. [28].

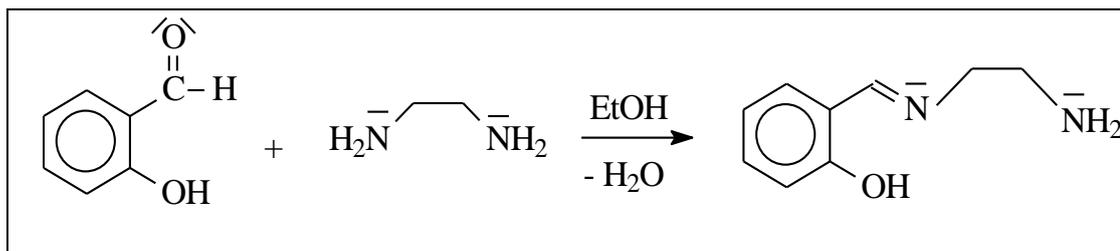


Schéma 1.7. Synthèse d'une base de Schiff tridentate type(NON) donneur

d. Base de Schiff tétradentate

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes, car elles présentent une grande habilité à se coordiner avec des cations métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff tétradentates ont pu être préparées telles celles obtenues à partir d'une diamine et de dérivés de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou autres composés apparentés présentant des sites **NNOO** ou **ONNO** (**N₂O₂**) donneurs.

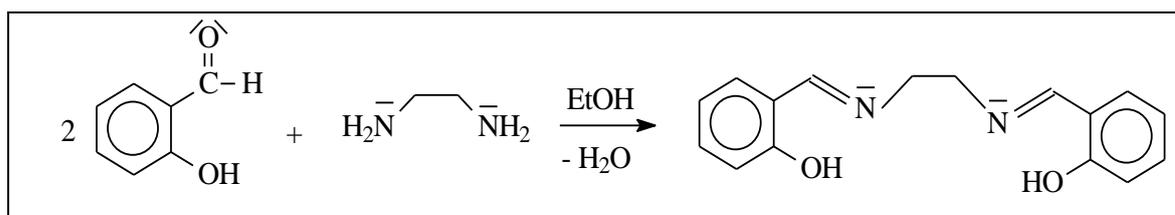


Schéma 1.8. Synthèse d'une base de Schiff tétradentate de type (**N₂O₂** donneurs) [29]

D'autres bases de Schiff tétradentates présentant des sites donneurs différents que ceux dans les cas précédents ont pu être préparées et montré une grande aptitude de chélation, comme représenté sur la figure I.3.

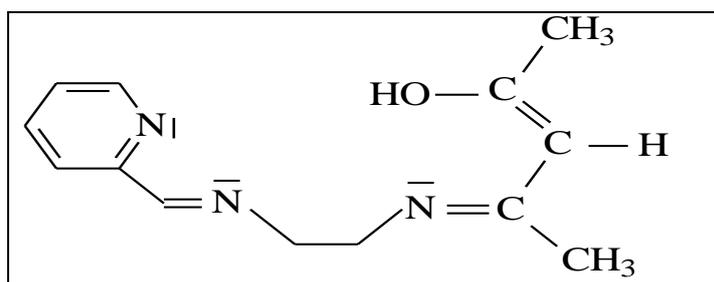


Figure 1.3. Structure d'une base de Schiff tétradentate de type (**N₃O**) donneur [30]

e. Base de Schiff polydentate

Les bases de Schiff complexes polydentates font partie des composés de coordination les plus largement étudiés. Leurs synthèses sont réalisées à partir d'un grand nombre de composés carbonylés fonctionnalisés en position bêta et d'une diversité d'amines comportant dans leurs

structures des atomes ou groupes d'atomes électro donneurs, comme illustré dans la figure ci-dessous.

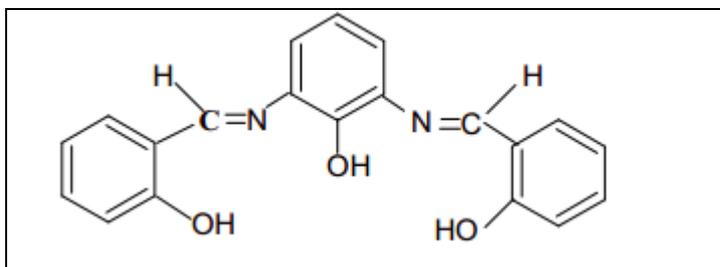


Figure 1.4. Structure d'une base de Schiff pentadentate type (N_2O_3) donneur [31]

Dans la même gamme de ligand pentadentate un autre type de ligand base de Schiff présentant trois groupements azométhine a pu être préparé et étudié son pouvoir chélatant.

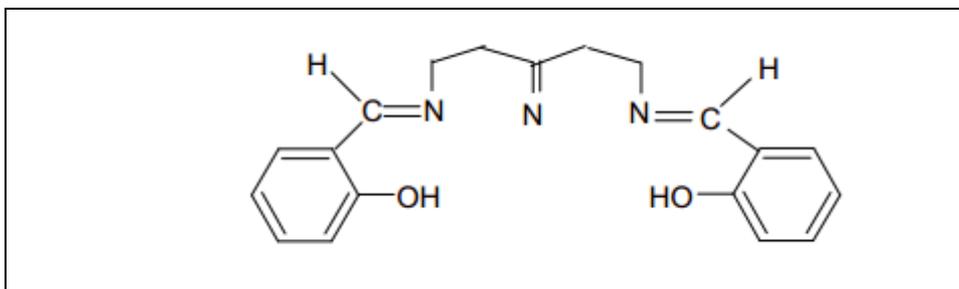


Figure 1.5. Structure d'une base de Schiff pentadentate type (N_3O_2) donneur [32]

L'importance de ces composés organique d'une manière générale réside dans leurs utilisation dans la conception de matériaux à propriétés physico-chimique intéressantes mais deviennent aussi de plus en plus importantes en tant que réactifs biochimiques, antimicrobiens, antibactérienne, anti tuberculose, antiviraux. Ces bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie analytique et industrielle, comme elles sont dotées d'un pouvoir inhibiteur important pour palier à la corrosion des métaux [33]

I.2.3. Principales activités biologiques des bases de Schiff

Depuis quelques années, on assiste à travers la littérature scientifique à un intérêt concernant les bases de Schiff qui présentent des activités biologiques spécifiques en général reliées à la présence du groupement fonctionnel azométhine. On citera ici quelques exemples récents concernant diverses pathologies et maladies majeures en relation avec des activités antibactérienne, antifongique, anti-inflammatoire, antipaludique...

I.2.3.1. Activité antipaludique

Le paludisme est une maladie négligée qui provoque encore de sérieux problèmes de santé publique. La recherche de nouveaux médicaments, des vaccins et des insecticides pour prévenir ou

de traiter cette maladie est clairement une priorité. Les bases de Schiff ont été démontrées d'être des groupements intéressants pour la conception d'agents antipaludiques. L'ancitrocladidine est un métabolite secondaire produit par les plantes de la famille ancistrocladaceae : Ce sont des lianes des régions tropicales, originaires d'Afriques et d'Asie du sud-est, présentant un groupe imine dans la structure moléculaire montré actif contre le Plasmodium Falciparum (Plasmodium falciparum : est un parasite unicellulaire à protozoaires de l'homme) comme illustré dans la figure I.6 ci-dessous [34]

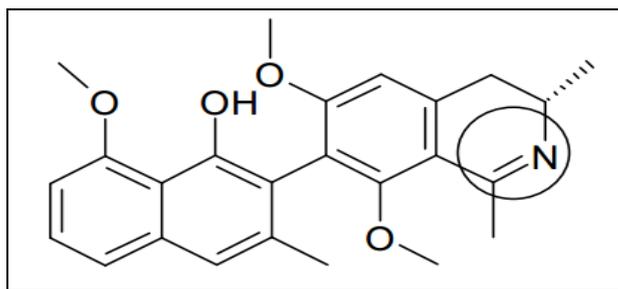


Figure I.6. Structure de l'Ancitrocladidine

I.2.3.2. Activité antibactérienne

L'augmentation du taux de mortalité associé à des maladies infectieuses est directement liée à plusieurs bactéries présentant une résistance aux antibiotiques. Le manque de traitements efficaces est la principale cause de ce problème [35]. Le développement de nouveaux agents antibactériens avec des mécanismes d'action plus efficaces est sans aucun doute un besoin médical urgent [36]. Les bases de Schiff ont été présentées comme agents antibactériens prometteurs par exemple, le N-salicylidène-2-hydroxyaniline représenté sur la figure I.7 est efficace contre le mycobactérie tuberculose [37]. D'autres molécules d'origine naturelle ou synthétiques, qui sont des structures de base pour la synthèse des imine (bases de Schiff) à activités antibactériennes tels que la condensation du 5-chloro salicylaldéhyde avec les amines primaires [38]. Les propriétés antibactériennes des composés représentatifs de cette famille ont été examinées. Cependant, les résultats obtenus montrent qu'ils ne présentent pas une activité remarquable [39].

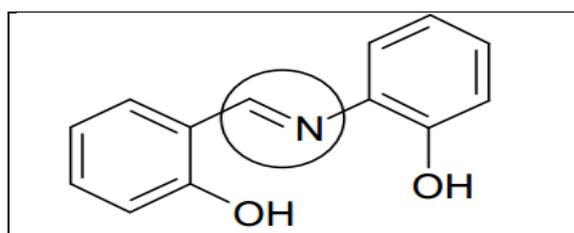


Figure I.7. Structure de N-(salicylidène)-2-hydroxyaniline

Plus récemment **Abdel-Rahman et coll** [40] ont synthétisé et étudié une base de Schiff à partir de la 2-amino-3-hydroxypyridine et du 3-methoxy salicylaldehyde. Leurs études de

l'activité antibactérienne ont montré que le 2-[(2-hydroxy-3-methoxy-benzylidene)-amino]-pyridin-3-ol a une efficacité excellente antibactérienne contre des bactéries de Gram négatives (*Escherichia coli*) et Gram positif (*Microoccus luteus* et *Staphylococcus aureus*).

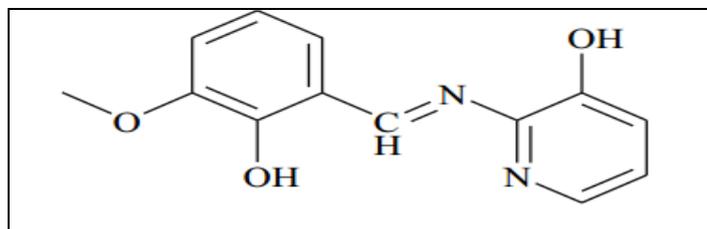


Figure I.8. Structure du 2-[(2-hydroxy-3-methoxy-benzylidene)-imino]-pyridin-3-ol

I.2.3.3. Activité antifongique

Les infections fongiques ne sont généralement pas limitées aux tissus superficiels. En effet, une augmentation significative de la vie en danger par les infections fongiques systémiques a été rapportée [41-42] et certaines des bases de Schiff décrites telle que le 4-[(E)-{4-(morpholin-4-yl)phenyl}imino}methyl]phénol, sont connues pour être des agents antifongiques prometteurs.(Fig I.9).

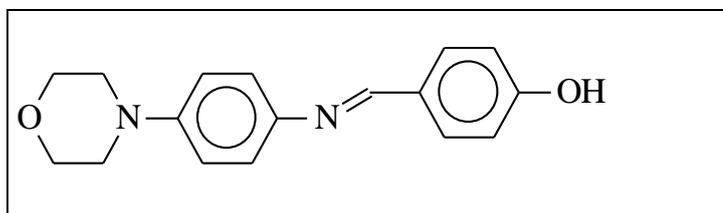


Figure I.9. Structure du 4-[(E)-{4-(morpholin-4-yl)phenyl}imino}methyl]phenol

I.2.3.4. Activité anti-inflammatoire

Une importante gamme de bases de Schiff s'est avérée caractérisée par des propriétés anti-inflammatoires intéressantes. Les réactions inflammatoires sont induites par les infections microbiennes et virales : l'exposition aux allergènes, les radiations et les produits chimiques toxiques, les maladies auto-immunes et chroniques, l'obésité, la consommation d'alcool, l'utilisation de tabac, et une alimentation riche en calories [43-44]. Plus récemment, **Rakesh et coll** [45] ont rapporté la synthèse et in vitro et étudié l'activité anti-inflammatoire de bases de Schiff dérivées de quinazolinone.

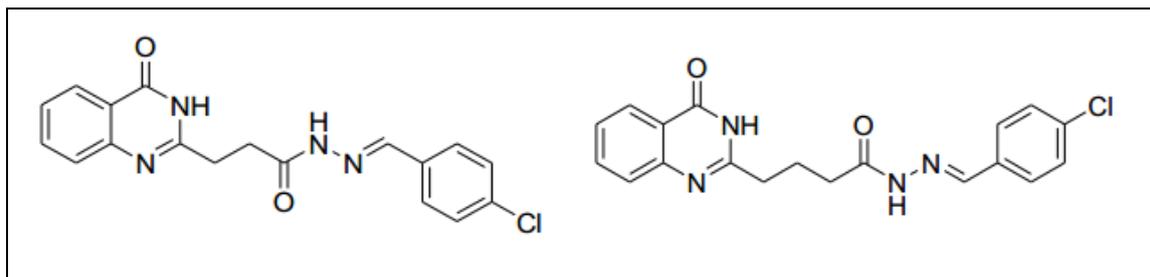


Figure I.10. Structures de bases de Schiff de dérivés de la quinazolinone

I.2.4. Les complexes bases de Schiff

En chimie, on définit un complexe comme un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métalliques) entouré(s) de plusieurs ligands, formant ainsi des liaisons chimiques cation-ligand. Cette définition a été donnée pour la première fois par l'un des pionniers fondateurs de la chimie de coordination le chimiste **Werner** [15]. Il avait conclu à la suite de ses travaux sur le chlorure hexacoordinné de cobalt : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, que le nombre de groupements liés au cation métallique central n'est pas forcément égal à son degré d'oxydation (Fig I.11).

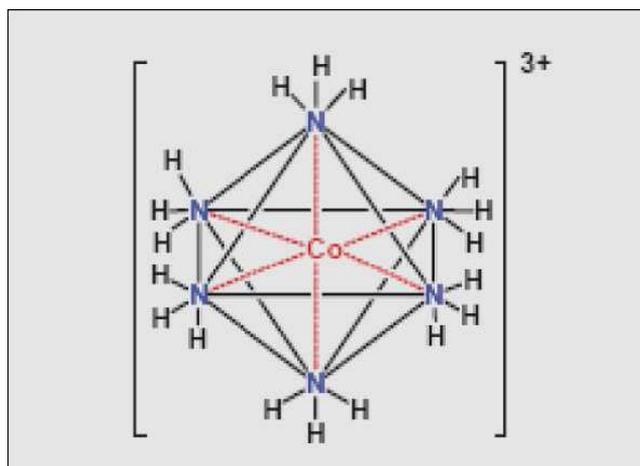


Figure I.11. Structure octaédrique du complexe : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Les complexes bases de Schiff ont pu acquérir une importance remarquable en chimie de coordination du fait qu'ils sont dotés de propriétés intéressantes. Ils sont utilisés dans différents domaines tels que l'analytique, la catalyse, la biologie et comme agents antibactériens et antifongiques. Plusieurs travaux sur la synthèse de complexes à base de ligands bases de Schiff ont été rapportés ces dernières années. Les ligands tétradentates semblent très intéressants à cause de leurs pouvoirs chélatants accrus conduisant à la stabilisation de l'ion métallique.

Parmi la panoplie de bases de Schiff tétradentate, le ligand Salen (N, N'-Bis (salicylidène) éthylène diamine) présentant un site N_2O_2 donneur, obtenu par condensation du 2-hydroxy benzaldéhyde avec de l'éthylène diamine, a été utilisé dans l'étude du mécanisme de la

complexation de divers métaux divalents. La conception de complexes à base de ce type de ligands a été réalisée par **Pfeiffer et coll [46]** selon la réaction suivante représentée ci-dessous.

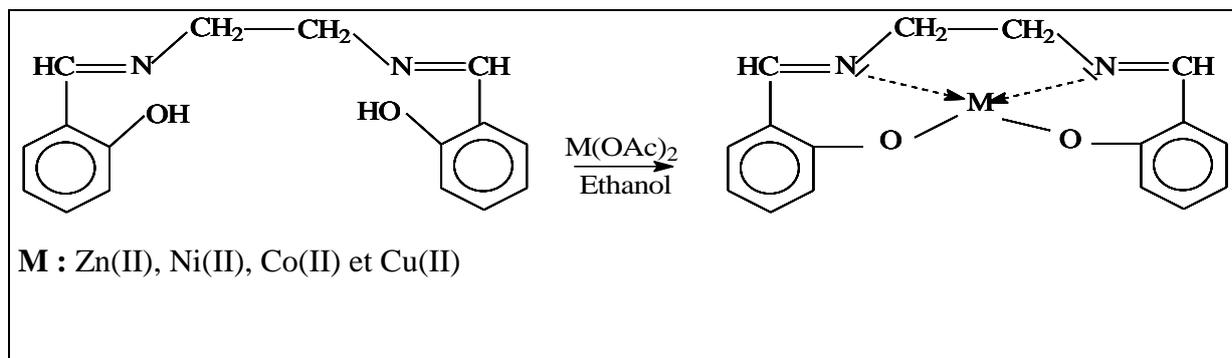


Schéma I.9. Synthèse des complexes métalliques à base de N, N'-Bis (salicylidène) éthylènediamine

D'autres types de ligands Salen obtenus à partir d'une variété d'amines et de dérivés 2-hydroxy carbonylés aromatiques, ont été largement employés dans la synthèse de complexes de métaux de transition symétriques et non symétriques selon la nature géométrique du coordinat. **Abd-Elzاهر [47]** a synthétisé une série de complexes métalliques à partir de la réaction de condensation de l'orthophénylènediamine avec le salicylaldéhyde, la 2-hydroxyacétophénone et le 2-hydroxy-naphtaldéhyde dont les structures sont représentées sur la figure I.12 ci-dessous..

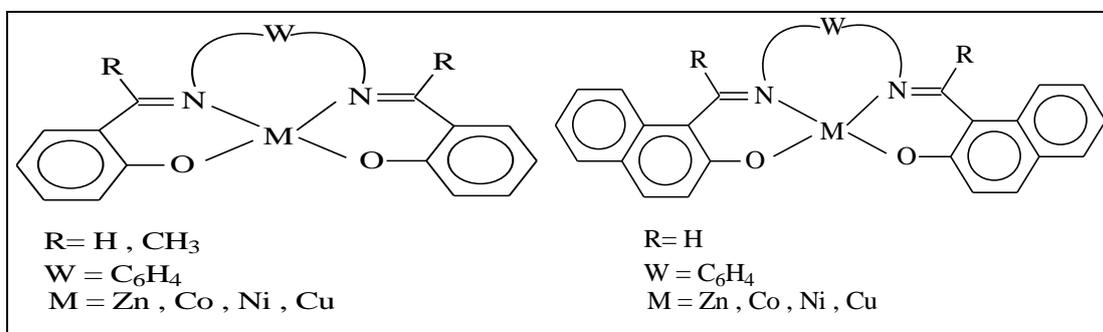


Figure I.12. Structures de complexes métalliques mononucléaires à base de ligands Salen

I.3. Bases de Schiff du type hydrazone

I.3.1. Généralité

Les hydrazones sont des composés considérées comme étant des bases de Schiff dont la structure semi développée est $R_1R_2C=N-NH_2$. Ce sont des composés organiques très faciles d'accès et très utiles en synthèse organique, obtenues par la condensation d'une hydrazine ou dérivés d'hydrazine avec une cétone ou un aldéhyde dans lesquels l'oxygène a été remplacé par le groupe $=N-NH_2$ [48]. Elles permettent et peuvent participer à un grand nombre de réactions en synthèse organique notamment en synthèse hétérocyclique. Elles sont également très utiles pour l'interconversion de groupes fonctionnels et trouvent aussi une application en biologie et en

pharmacie. Ces composés sont très convoités en chimie de coordination pour la conception de complexes de métaux de transition dotés de propriétés physico-chimiques très recherchées [49]. Elles constituent aussi une famille de composés intéressants dans la conception de médicaments à large application en qualité d'agents anticancéreux, antiviraux, antibactériens et antifongiques [50-52]. Ainsi Les travaux reportés dans la littérature montrent la grande importance accordée aux bases de Schiff hydrazones et le rôle pertinent qu'elles ont pu jouer dans le développement de la bio-inorganique du fait qu'un grand intérêt fut trouvé dans les complexes base de Schiff qui peuvent servir de modèles pour certaines espèces biologiques importantes [53].

A noter que ce type de bases hydrazones sont largement présentes dans le règne végétal.

Deux exemples sont présentés : La toxine hémolytique, gyromitrine (acétaldéhyde méthylformylhydrazone) est produite par la fausse morille (une espèce de champignon toxique) [54] et des alcaloïdes (sont des substances naturelles et organiques provenant essentiellement des plantes et qui contiennent au moins un atome d'azote dans leur structure chimique contenant une fonction hydrazone ont été isolés d'une éponge marine [55] (Fig I.13).



Fausse Morille



Eponge marine

Figure I.13. Exemples de sources naturelles d'hydrazones

I.3.2. Synthèse des hydrazones et ses dérivées

La méthode de synthèse la plus simple et la plus utilisée pour former une hydrazone consiste à condenser une hydrazine sur un aldéhyde ou une cétone comme indiqué dans le schéma I.10.

L'hydrazine non substituée peut subir une double condensation par l'intermédiaire des deux atomes libres avec un composé carbonyle en excès. L'utilisation d'hydrazines N-mono- ou N,N-disubstituées permet d'éviter cette double condensation et de synthétiser facilement les hydrazones correspondantes.

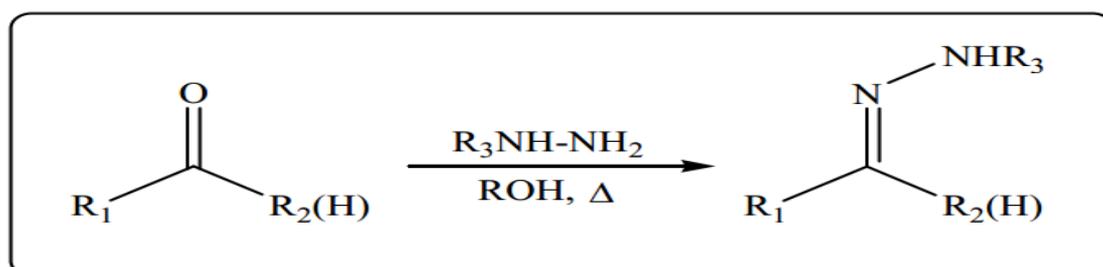
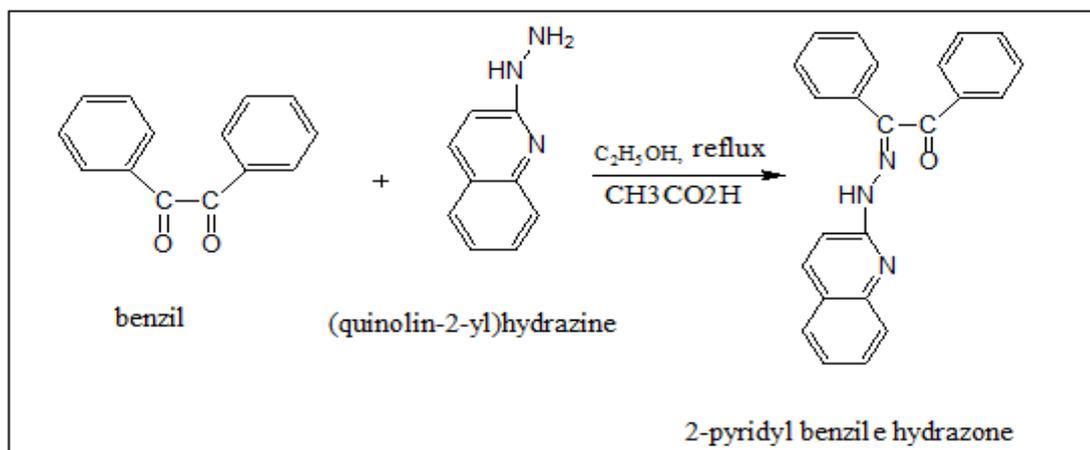
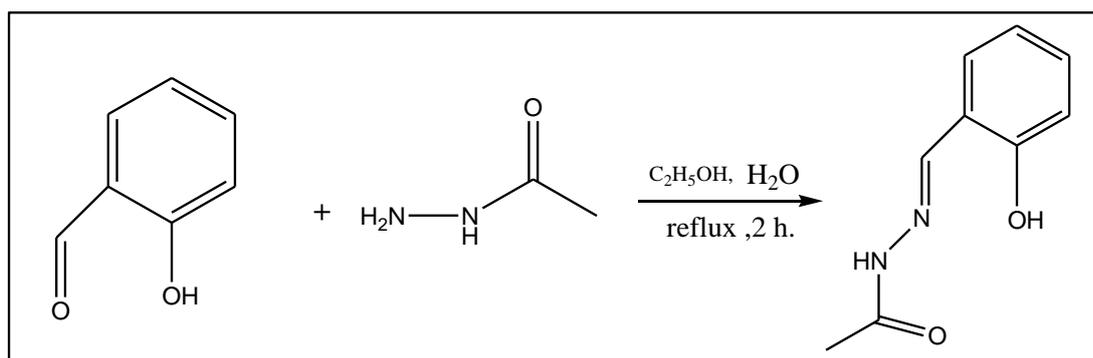


Schéma 1.10. Synthèse d'une hydrazone

Plusieurs travaux relatifs à la grande diversité des bases de Schiff type hydrazone sont rapportés dans la littérature indiquant les différentes stratégies de synthèses retenues pour leurs préparations à partir de différents composés carbonyles. **Berger et coll [6]** ont synthétisé de nouveaux ligands dérivés hydrazone en faisant réagir en quantité équimolaire le benzile et la quinolin-2-yl-hydrazine dans l'éthanol en présence d'acide acétique comme représenté sur le schéma I.11 suivant.



Dans le même contexte, la préparation de nouveaux types d'hydrazones N-acylées a été entreprise utilisant un autre dérivé d'hydrazine et de composés carbonyles. **Diouf et coll [56]** ont procédé à la synthèse de la (E)-N'-(2-hydroxybenzylidene) acétohydrazide en faisant réagir le 2-hydroxybenzaldehyde avec de l'acétohydrazide pour obtenir l'hydrazone correspondante comme représenté dans le schéma I.12 ci-dessous.



Récemment, **Andrade et coll [57]** ont rapporté la synthèse de N-acylhydrazones par réactions sous microondes. Les auteurs ont effectué la synthèse à grande échelle et en absence de solvant. Ainsi, en faisant réagir une hydrazine en présence d'un équivalent de cétone ou aldéhyde sous irradiation microondes (200W, température entre 150°C et 260°C suivant le cas, temps de

réaction quelques minutes), ils obtiennent avec de très bons rendements les hydrazones correspondantes (85-98%).

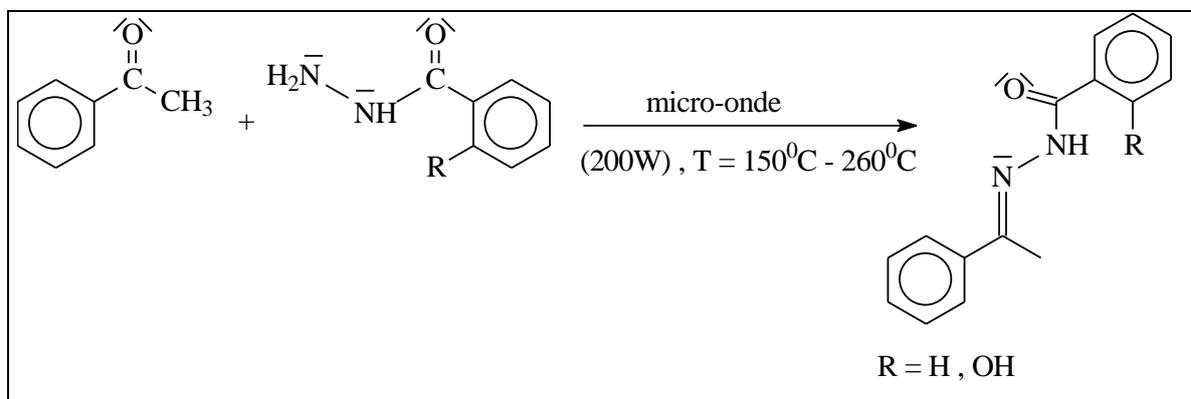


Schéma I.13. Structure de N-acylhydrazones obtenue par réactions sous micro-ondes

Cependant d'autres dérivés hydrozones plus complexes utilisés pour des fins synthétiques bien ciblés ont pu être préparés. En effet différentes méthodes particulières de synthèses d'hydrazones ont été rapportées.

Parmi elles nous citons la préparation de la N-benzothiazol-2-yl-2-hydroxybenzaldéhyde hydrazone conformément à la méthode de **Katz [58]**, en procédant à la réaction de condensation de l'aldéhyde salicylique avec la 2- hydrazinobenzothiazole, en quantités équimoléculaires, dans le méthanol et à reflux pendant 3h. Le produit intermédiaire la 2-hydrazinobenzothiazole a été obtenu en faisant réagir du 2-mercaptobenzothiazole avec de l'hydrazine hydratée dans le méthanol sous micro-onde pendant 1min [59] comme indiqué dans le schéma I.14 suivant.

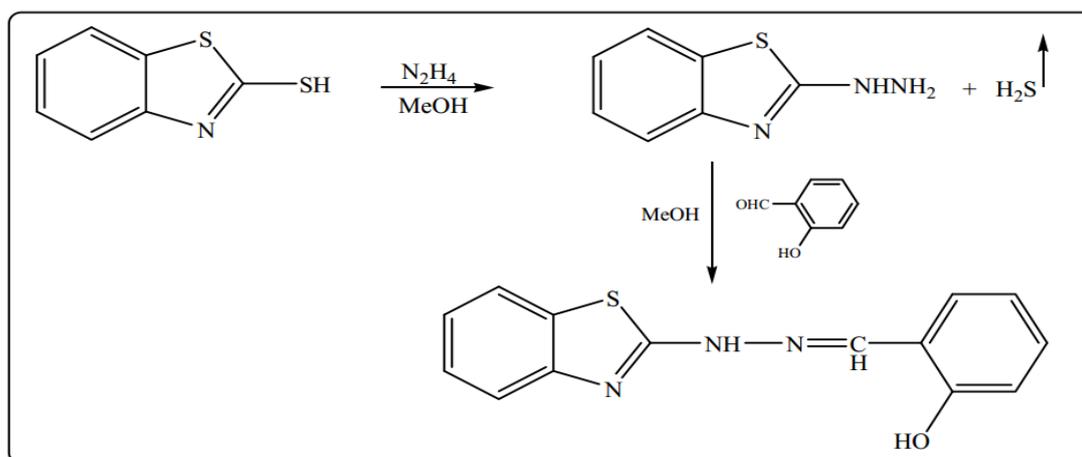


Schéma I.14. Synthèse de la N-benzothiazol-2-yl-2-hydroxybenzaldéhyde hydrazone

Il est à signaler qu'une approche différente de celles des cas précédents a été rapportée concernant la synthèse d'hydrazones substituées. Cette voie de synthèse fait réagir à la place d'un

dérivé carbonylé des oléfines aliphatiques dans des conditions particulières comme indiquées dans le schéma ci-dessous (**Schéma I.15**). Les résultats obtenus montrent que la réaction s'effectue avec une haute sélectivité et donne de bons rendements [60].

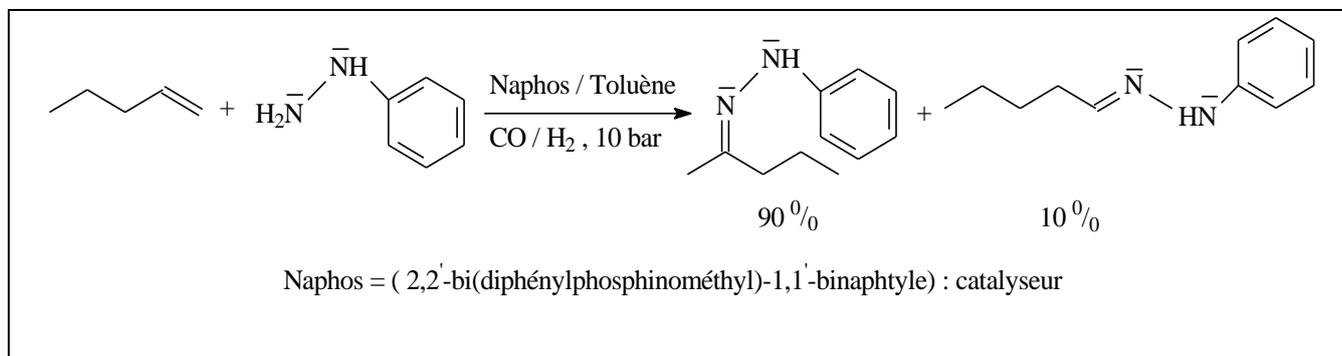


Schéma I.15. Synthèse d'hydrazone à partir d'une oléfine aliphatique et de la phénylhydrazine

I.3.3. Réactivité des hydrazones

Les hydrazones contiennent deux atomes d'azote liés de nature différente et une double liaison C=N qui est conjuguée avec la paire d'électrons de l'atome d'azote terminal. Ces fragments structuraux sont principalement responsables des propriétés physiques et chimiques des hydrazones. Les deux atomes d'azote du groupe hydrazone sont nucléophiles, bien que l'azote de type amino soit plus réactif. L'atome de carbone du groupe hydrazone est à la fois électrophile et nucléophile (Fig I.14) [61].

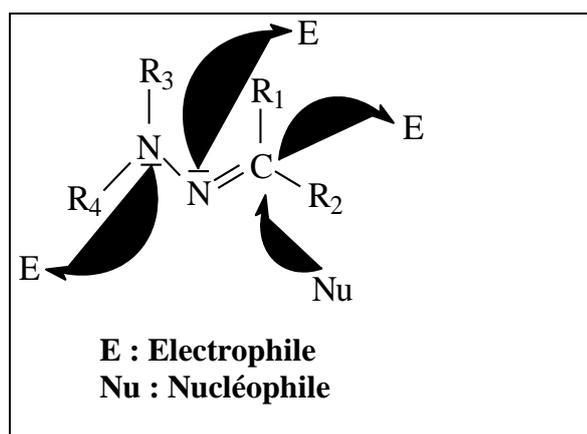


Figure I.14. Classification des centres de réactivité

La présence dans la structure d'une hydrazone, du groupement $>C=N-NR_1R_2$ confère à l'atome de carbone azométhine, à la fois un caractère électrophile, dû à la polarisation de la liaison double C=N, et nucléophile dû à la conjugaison du doublet non liant de l'azote terminal comme représenté sur le schéma I.16 [62]. Cette propriété ambivalente qui confère à la fois un caractère électrophile et nucléophile au carbone azométhine, permet d'envisager une multitude de réactions électrophiles et nucléophiles.

D'autres considérations principales doivent être prises en compte en traitant des réactions impliquant des hydrazones telles que : La tautomérie, l'auto-oxydation, l'isomérisation géométrique et la stabilité.

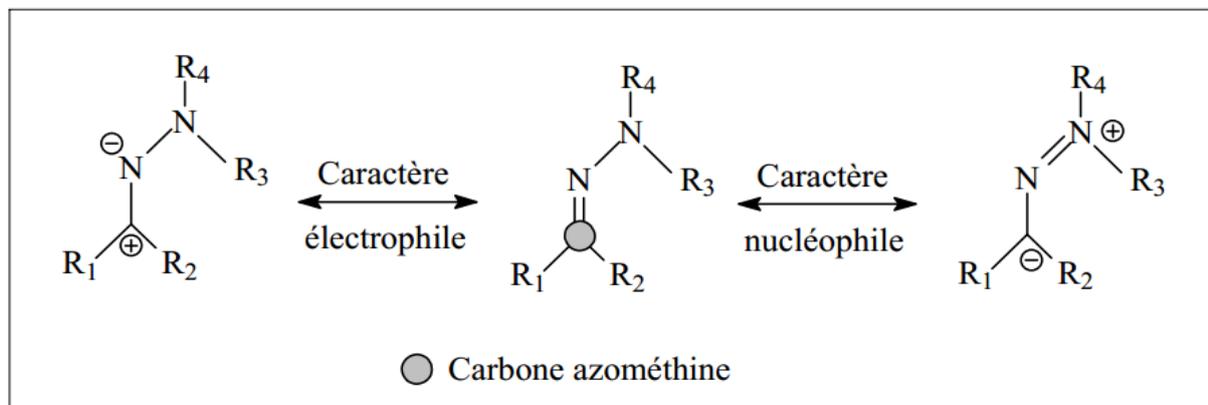


Schéma I.16. Caractères électroniques des hydrazone

I.3.3.1. Comportement électrophile

La réactivité électrophile des hydrazones est la mieux connue et la plus développée. Cette propriété électronique a permis l'accès à la préparation de composés optiquement actifs. L'une des applications la plus intéressante met en jeu des N,N dialkylhydrazones chirales, telle que la (S)-1-amino- 2- méthoxyméthylpyrrolidine ou de son énantiomère (R) qui subissent des additions nucléophiles stéréosélectives de divers composés organométalliques [63] sur le carbone azométhine. La réaction conduit à une hydrazine bis-substituée optiquement active. Le clivage réducteur subséquent de la liaison N-N des hydrazines obtenues permet d'obtenir des amines fonctionnalisées avec un très bon contrôle de la diastéréo- et de l'énantiosélectivité (schéma I.17).

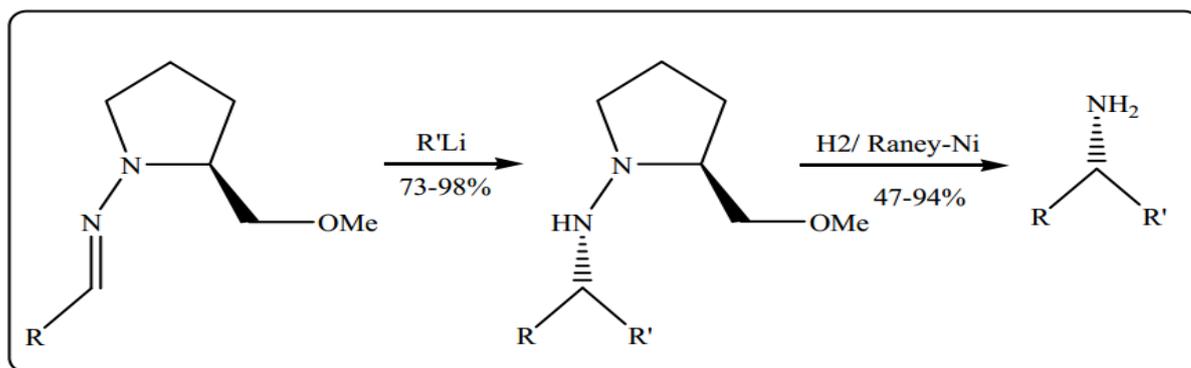


Schéma I.17. Synthèse d'amines chirales

I.3.3.2. Comportement nucléophile

Le caractère nucléophile des hydrazones est manifesté par l'atome d'azote terminal. Les hydrazones N-monosubstituées réagissent avec divers dérivés d'acide tels les halogénures d'acyles par l'intermédiaire de l'atome d'azote libre, dont le proton peut être facilement déplacé pour

conduire à des N-acylhydrazones. Il est notamment facile de réaliser la N-acylation des hydrazones par l'action d'anhydrides d'acide ou de chlorures d'acyle [64].

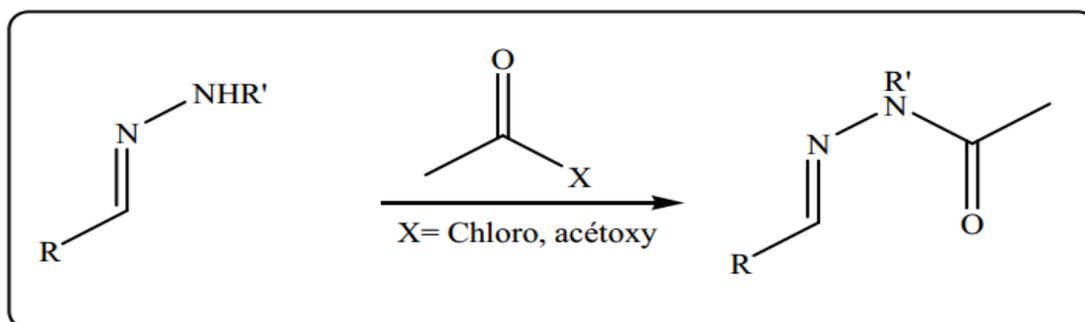


Schéma I.18. Réaction d'une N-acylation d'une hydrazone

I.3.3.3. La tautomérie

Pour les arylhydrazones primaires, il existe une possibilité de deux formes tautomères : l'isomère hydrazone (A) et l'isomère azo (B) [65]. La question de tautomérie hydrazone-azo a été le sujet de plusieurs recherches et la forme tautomère azo (B) est caractérisée par une coloration intense comparée à celle de la forme tautomère hydrazone (Fig I.15).

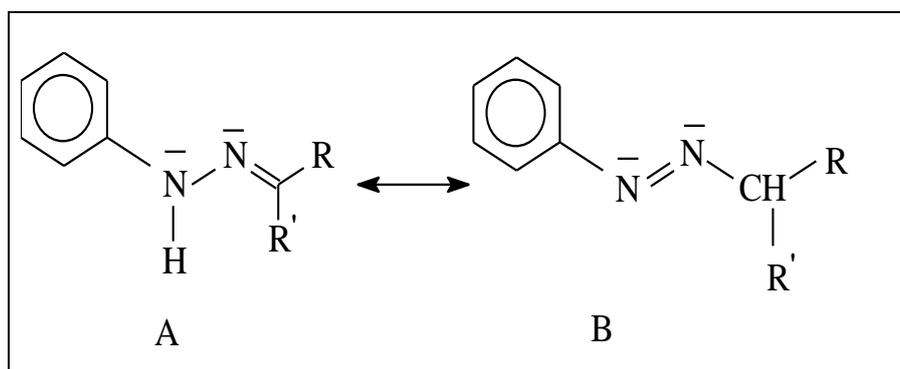


Figure I.15. Tautomérisation de l'hydrazone

Sunita et coll [66] ont synthétisés la benzil isonicotinoyl hydrazone (BINH) à partir du benzile et l'acide isonicotinique hydrazide en quantité équimolaire en présence de l'éthanol comme solvant et quelque goutte d'acide acétique glacial qui joue le rôle de catalyseur.

L'hydrazone obtenue se trouve sous forme d'un équilibre (tautomère) céto-énolique (forme céto et forme énol) (Fig I.16).

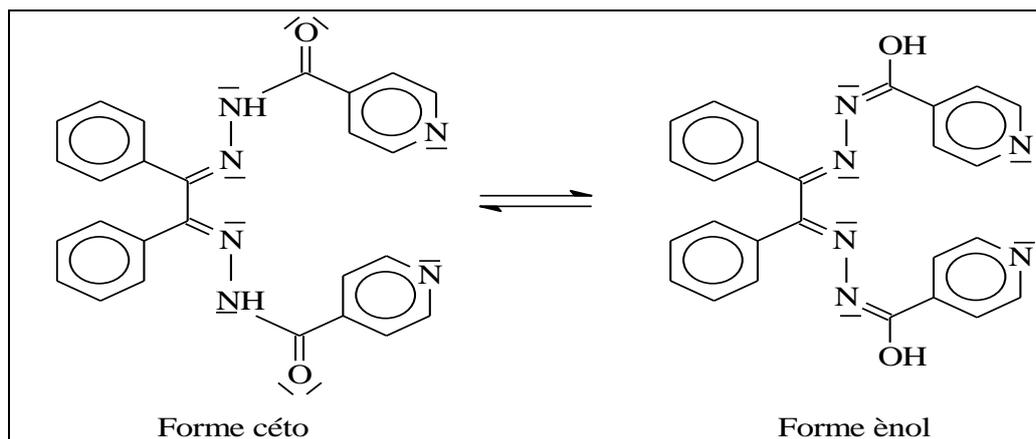


Figure I.16. Tautomérisation de la benzil isonicotinoyl hydrazone

I.3.3.4. L'auto-oxydation

La coloration jaune observée lors de la mise en solution des N-arylhydrazones a été expliquée par la présence de la forme "azo" en équilibre tautomère. Il s'est avéré que cette coloration n'est pas causée par la formation de chromophore « azo » mais plutôt due à l'auto-oxydation de l'hydrazone. Le processus de transformation du groupement " azométhine" en « azo » correspond à un processus radicalaire, suite à une exposition à la lumière [67]. Ce phénomène explique la sensibilité des hydrazones envers l'oxygène, et elles seront oxydées en peroxydes comme indiqué sur le schéma I.19 ci-dessous.

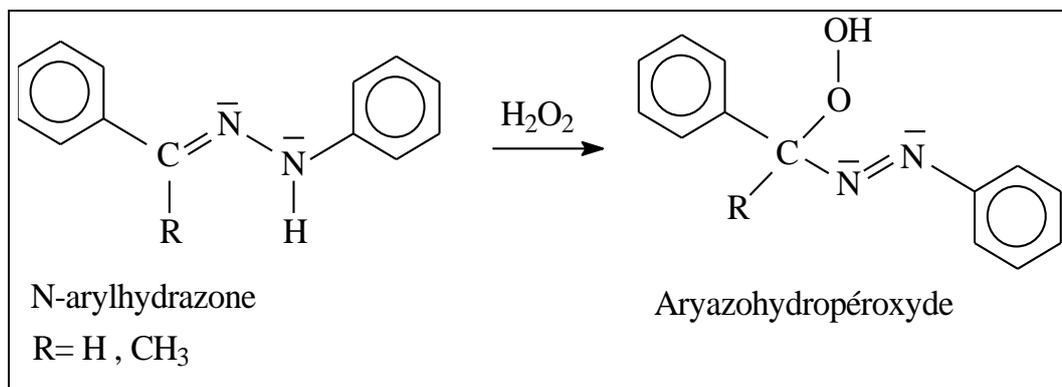


Schéma I.19. Auto-oxydation de l'hydrazone

I.3.3.5. L'isomérisation géométrique

L'exposition des hydrazones à la lumière peut provoquer un bris homolytique de la liaison π C=N. Il existe une possibilité d'isomérisation géométrique (cis-trans ou Z-E), à partir de la forme radicalaire intermédiaire résultat de l'irradiation. La spectroscopie RMN peut être utilisée pour différencier entre ces deux formes configurationnelles. Cette transformation est illustrée par les structures de la N-arylhydrazone dans la figure suivante (Fig I.17) [68].

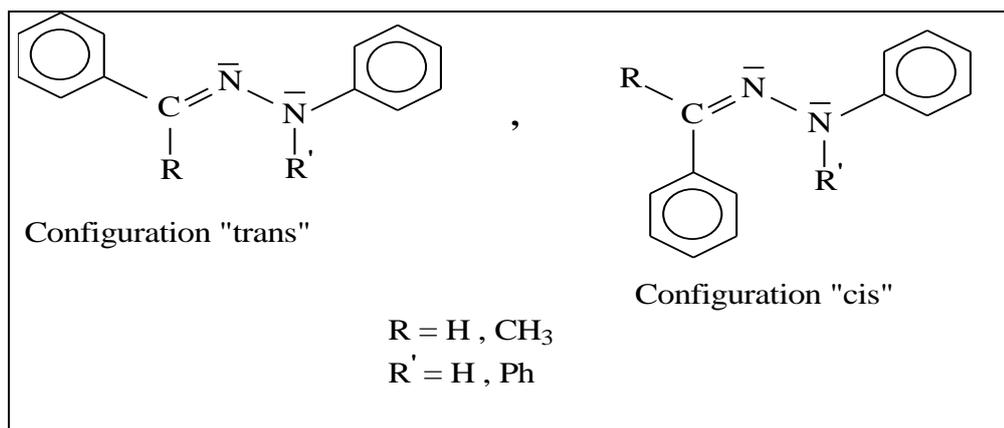


Figure I.17. Isomères configurationnels d'une N-arylhydrazone

I.3.4. La stabilité des hydrazones

Les molécules possédant une double liaison carbone-azote sont d'une importance capitale tant dans un contexte purement chimique que biologique. Les études ayant été portées sur la formation et l'hydrolyse des liaisons C=N se trouvent détaillées des travaux rapportés de **Bartlett et coll [68]**. Les études et les analyses cinétiques approfondies [69] ont également permis la connaissance des mécanismes mis en jeu lors de la formation et de l'hydrolyse de composés possédant des liaisons C=N. Les hydrazones, tout comme les oximes possèdent une plus grande stabilité intrinsèque que les imines qui pourrait être expliquée par une participation de l'hétéroatome (X=O ou N-R₃) dans la délocalisation électronique.

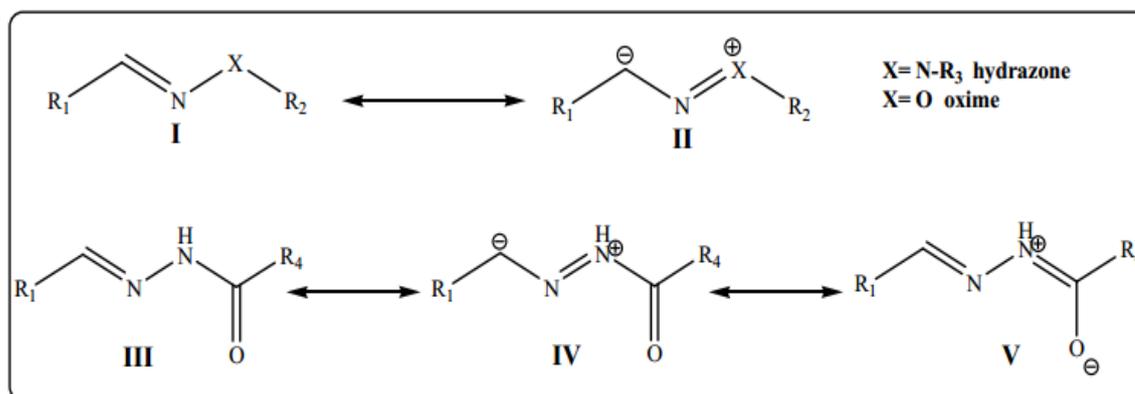


Schéma I.20. Principales formes mésomère de résonance d'une hydrazone

La contribution de la forme de résonance **II** pour les alkyldiazones et de la forme **IV** pour les acylhydrazones augmente la densité de charge négative sur l'atome de carbone, réduisant ainsi son électrophilie et par conséquent sa sensibilité à l'hydrolyse. Les hydrazones sont ainsi plus stables en général que les imines.

I.3.5. Activités biologiques des hydrazones et leurs complexes

Depuis quelques années, on assiste à travers la littérature scientifique à un intérêt concernant les familles d'hydrazones qui présentent des activités biologiques spécifiques en général reliées à la présence du groupement fonctionnel (=N-NR₂).

Beaucoup de travaux de recherche se sont focalisés sur cette classe de bases de Schiff en raison de leurs propriétés biologiques et thérapeutiques, ainsi que leurs complexes de métaux qui peuvent influencer ces activités biologiques et thérapeutiques. Nous citerons quelques exemples récents concernant diverses pathologies et maladies majeures en relation avec des activités antiparasitaires, anti-inflammatoires et anti-tumorales. Concernant l'activité antiparasitaire, **Richardson et coll [70]** ont rapportés en 2004 la synthèse et les activités antiplasmodiales d'une nouvelle famille de N-aryldiazones. Parmi les composés synthétisés la 1-naphthylaldéhyde-4-méthyl-3-thiosemicarbazone (FigI.18) présente la meilleure activité in vitro.

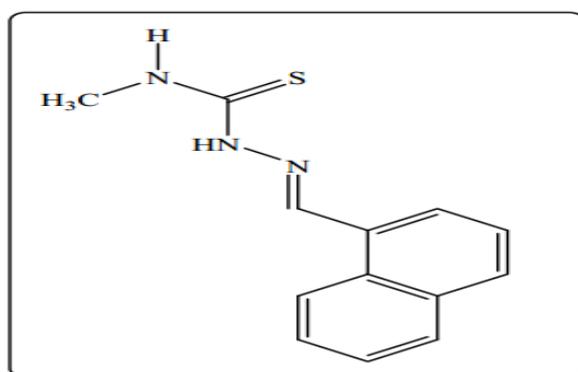


Figure I.18. Structure de la 1-naphthylaldéhyde-4-méthyl-3-thiosemicarbazone

De nouvelles hydrazones dérivés de composés stéroïdes ont manifestés des activités biologiques pertinentes. Récemment, **Navarro et coll [71]** ont rapporté la synthèse, la caractérisation de deux stéroïdes hydrazones **I** et **II** (Fig I.19), ainsi que leur activité biologique contre le *Leishmaniamexicana* un parasite responsable de la leishmaniose, une maladie non contrôlée causant une grande morbidité parmi les populations en Afrique, Asie et Amérique Latine.

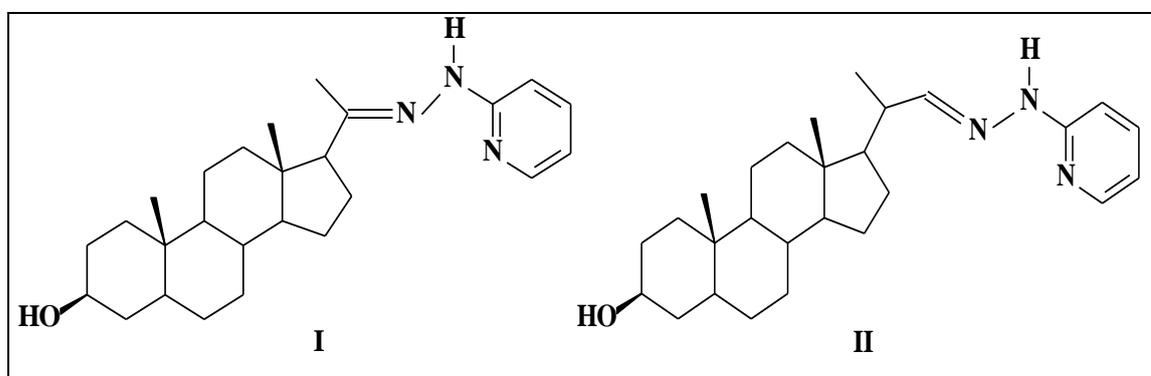


Figure I.19. Structure de deux stéroïdhydrazones I et II

Des hydrazones N-acylés plus complexes ont pu être synthétisées, caractérisées et étudiées leurs propriétés biologiques. Une nouvelle série d'hydrazonoquinolines a été préparée et a été évaluée pour son activité antimicrobienne in vitro contre le *Staphylococcus aureus* comme un

exemple pour les bactéries à Gram positif, l'Escherichia coli comme exemple pour les bactéries Gram négatif. Le composé hydrazonoquinoline a montré une activité antifongique aussi bien qu'une activité antibactérienne contre l'Escherichia Coli (FigI.20) [72].

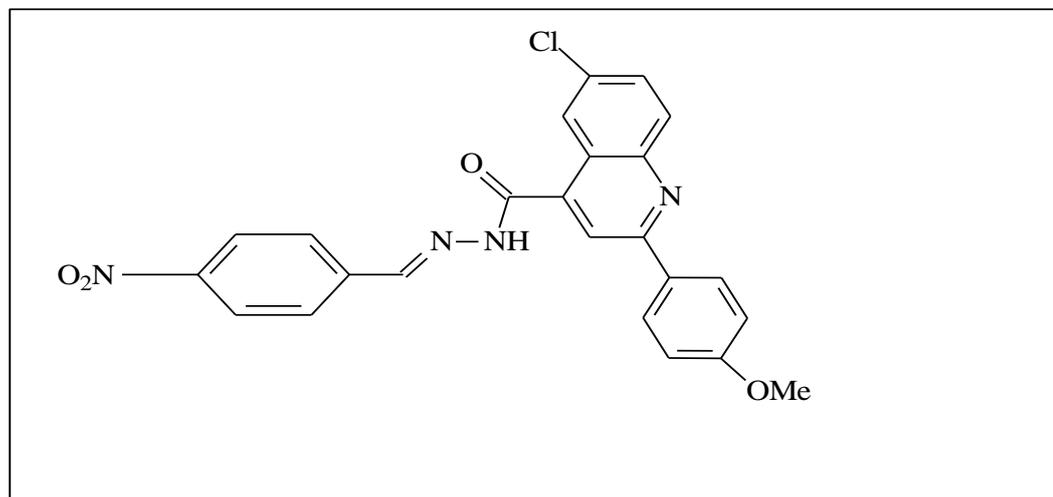


Figure I.20. Structure d'une hydrazonoquinoline

Les dérivés d'isonicotinohydrazide se sont avérés des inhibiteurs efficaces du mycobacterium tuberculosis (**H37Rv**). Ces composés diminuent la charge bactérienne dans les tissus pulmonaires (Fig I.21) [73].

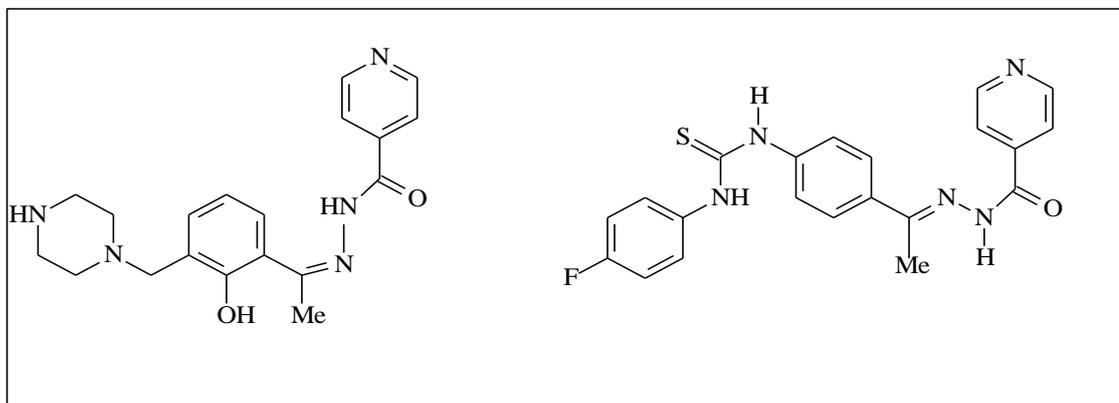


Figure I.21. Structures de deux dérivés d'isonicotinohydrazide

Les complexes de type $[M(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$, où $M = \text{Co(II)}$, Ni(II) et Cu(II) (Fig I.22) ont été synthétisés par **Kumar et coll** [74] à partir de 4-chloro-N'-(4-méthoxy benzyldène) benzohydrazide (**HL**) montrent une activité bactérienne plus élevée contre les bactéries à Gram positif *S. aureus* et à Gram-négatif par rapport au champignon. Il est intéressant de noter que le complexe mononucléaire **Co(II)** présente une inhibition approximativement égale à l'antibiotique standard qui révèle l'efficacité biologique de ces complexes et a montré la possibilité d'être utile en tant que nouveau médicament.

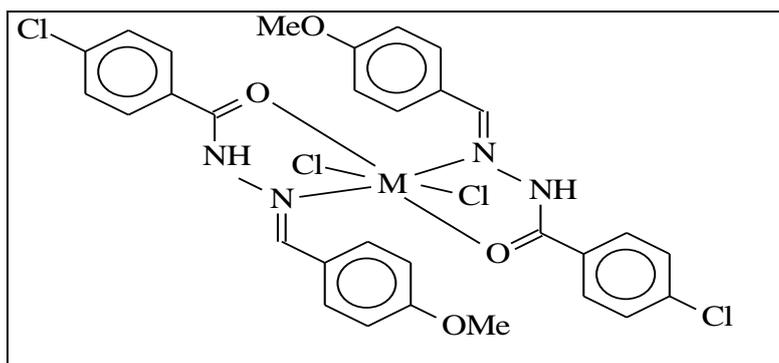


Figure I.22. Structures de complexe type $[M(HL)_2Cl_2]$

Bhaskar et coll [75] ont préparé les Complexes mononucléaires $[M(L)Cl(H_2O)_2]$ de métaux de transition $M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ (**Fig I.23**) à partir d'hydrazone dérivé de pyrazine-2-carbo-hydrazide et de 2- l'hydroxyacétophénone (L). Ils présentent une activité significative contre toutes les souches bactériennes *S.aureus*, *E. coli*. La présence du groupe N-H sur le ligand joue un rôle important dans l'activité. De plus, ces complexes contiennent également des ions chlorure à l'intérieur de la structure, ce qui peut également être responsable de l'activité supérieure. Le complexe de $Cu(II)$ montre la plus forte activité contre la bactérie *S. aureus*.

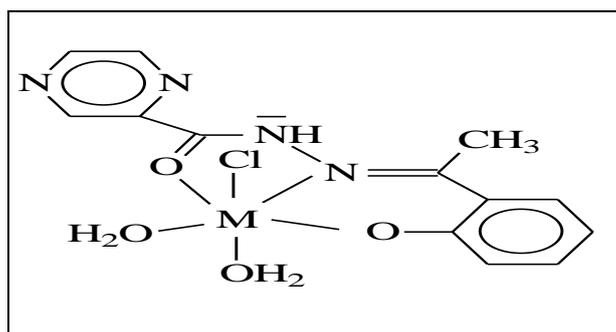


Figure I.23. Structures de complexe type $[M(L)Cl(H_2O)_2]$

Les activités antimicrobiennes du ligand (L) obtenu à partir de 2-hydroxyarylcétones et 2-imidazolylmercaptoacétohydrazide et ses complexes Oxovanadium (IV) (**Fig I.24**) de formule générale $[VO(L)H_2O]$ ont été étudiées à différente concentration. La zone d'inhibition observée pour le ligand (L)(13-18mm), montre moins d'activité que ses complexes d'oxovanadium (IV) $[VO(L)H_2O]$ (18-26 mm) contre les bactéries *E. coli* et *S. aureus* et contre les champignons. **Patil et coll [76]** observent que l'activité des complexes augmente généralement avec l'augmentation de la concentration de ses composés.

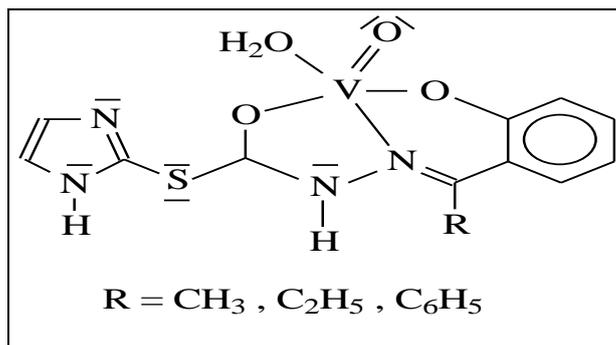


Figure I.24. Structures de complexes $[\text{VO}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]$

I.4. Bases de Schiff du type azine

I.4.1. Généralité

Les azines sont une classe de composés qui subissent une grande variété de processus chimiques et ont des propriétés chimiques intéressantes. Les deux fragments constituant l'azine sont généralement des systèmes hautement conjugués identiques ou différents et peuvent être considérés comme des groupes accepteurs polaires orientés dans des directions opposées, parce qu'ils sont reliés par une liaison N-N. La présence de ce pont entre les deux systèmes conjugués empêche la délocalisation électronique qui peut se produire par l'effet de la conjugaison entre ces derniers et les azines sont donc considérées comme des «bouchons de conjugaison». [3]. En outre, la rotation libre autour de la liaison simple N-N permet à la molécule d'adopter différentes formes spatiales dont les plus remarquables correspondent à la conformation "s-trans" thermodynamiquement stable, d'une formation gauche, et adopte aussi la conformation "s-cis" moins stable. Ces dispositions spatiales indiquent la flexibilité de ces molécules.[77].

Les azines présentent des propriétés chimiques et physiques relativement importantes en raison de leurs structures constituées par deux parties identiques ou différentes aryliques ou hétérocycliques [78] et sont dites symétriques ou non symétriques. Chacune de deux unités peut porter un autre groupement fonctionnel ou un hétéroatome en relation -1,3 avec le groupement azométhine $-\text{C}=\text{N}$. Cette disposition fonctionnelle est à l'origine de grandes constatations chimiques, biologiques et physiques. Elles peuvent alors jouer le rôle de ligands polydentates ayant la capacité de se coordonner avec des centres métalliques. En outre, la liaison N-N reliant deux unités iminiques identiques ou différentes confère une différence de réactivité importante entre ces types de ligands organiques, dans la conception d'édifices moléculaires à structures variées [79]. Les systèmes symétriques sont aisément synthétisés comparés à leurs homologues non symétriques qui imposent dans certains cas des conditions particulières. Toutefois des conditions plus dures sont souvent nécessaires dans la deuxième étape [80-81].

I.4.2. Synthèse des azines

La synthèse d'une azine procède par une réaction de condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone avec de l'hydrazine. Il existe deux types de molécules azines symétriques et non symétriques selon la nature des deux unités liées par le pont $>C=N-N=C<$. Les systèmes symétriques sont facilement synthétisés par la réaction de l'hydrazine avec un excès d'un aldéhyde ou d'une cétone, alors que la préparation de leurs homologues non symétriques est plus difficile faisant réagir dans ce cas deux dérivés aldéhydiques ou/et cétoniques différents avec de l'hydrazine. Les voies de synthèses rapportées des deux types d'azines montrent en général, qu'elles ont en commun la formation initiale d'une hydrazone [82].

Dans le travail que nous avons réalisé, nous nous sommes intéressés à la préparation de nouvelles azines en faisant réagir des dérivés carbonylés aromatiques bêta hydroxylés et des composés hétérocycliques alpha carbonylés avec de l'hydrazine hydratée. Ces dernières seront utilisées en qualité de ligands bis-bidentates dans le but d'étudier leur pouvoir complexant vis à vis de quelques métaux divalents, d'étudier le comportement électrochimiques des matériaux obtenus à base de ces ligands et enfin la mise en évidence de leur activité biologique.

I.4.2.1. Synthèse des azines symétriques

La synthèse des azines symétriques comme il a été signalé, se fait généralement en une seule étape par la réaction de l'hydrazine avec un excès de l'aldéhyde ou d'une cétone [3].

Elles présentent l'avantage de s'effectuer en une seule étape avec un rendement quantitatif et sous forme de produits solides facile à purifier par recristallisation dans des solvants adéquats (schéma I.21) [83]

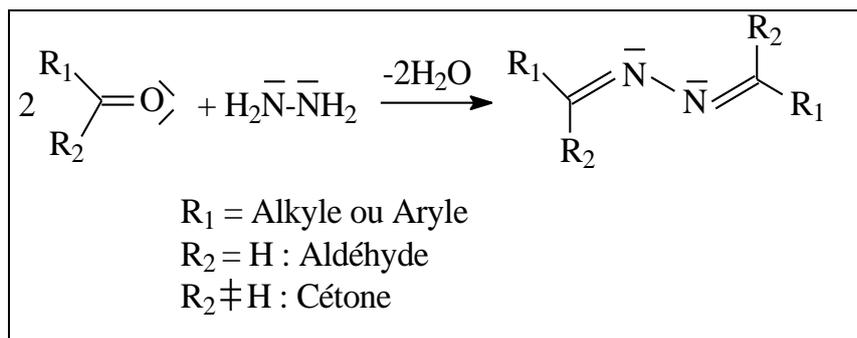


Schéma I.21. Synthèse d'une azine symétrique

La salicylaldehyde azine est la plus petite azine base de Schiff aromatique symétrique ayant fait l'objet de nombreuses études (Fig I.25) [84]. Sa préparation se fait aisément en mettant en commun du salicylaldehyde et de l'hydrazine en proportions moléculaires 2/1 respectivement en milieu alcool.

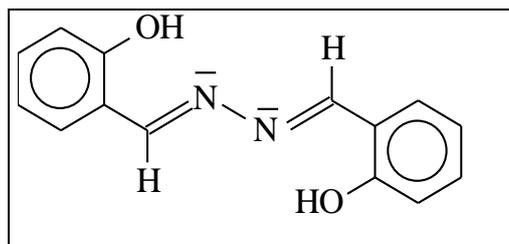


Figure I.25. Structure moléculaire de la salicylaldehyde azine

Différentes stratégies de synthèses de dérivés d'azines symétriques ont été décrites dans la littérature. **Habashy et coll [77]** ont pu préparer ce type de composés symétriques par la condensation de l'hydrazine hydratée avec un excès d'aldéhyde aromatiques fonctionnalisés en position bêta, dans de l'éthanol, comme représenté sur le schéma I.22 suivant. L'azine obtenue présente une structure de stéréochimie **E,E** dans laquelle chaque unité comporte deux groupements électro-donneurs.

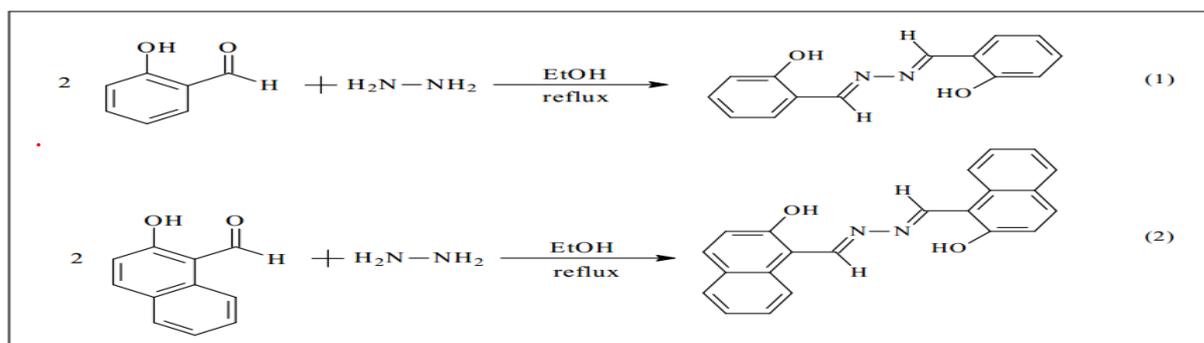


Schéma I.22. Structures d'azines symétriques (1) et (2)

D'autres travaux relatifs à la recherche de nouvelles synthèses d'azines symétriques en deux étapes plus complexes ont été rapportés. **Rossello et coll [85]** ont synthétisé une azine symétrique en faisant passer un lent flux de gaz H_2S dans une solution au reflux de 1,5-diphényl-1,4-pentadiène-3-one et d'acétate de sodium dans l'éthanol pendant sept heures. La thiopyrane-4-one formé, sous traitement avec de l'hydrazine monohydrate dans un milieu contenant de l'éthanol donne la 4-thiopyranhydrazone qui après traitement avec la thiopyrane-4-one donne le produit de réaction qui est une azine symétrique comme indiqué dans le schéma I.23 ci-dessous.

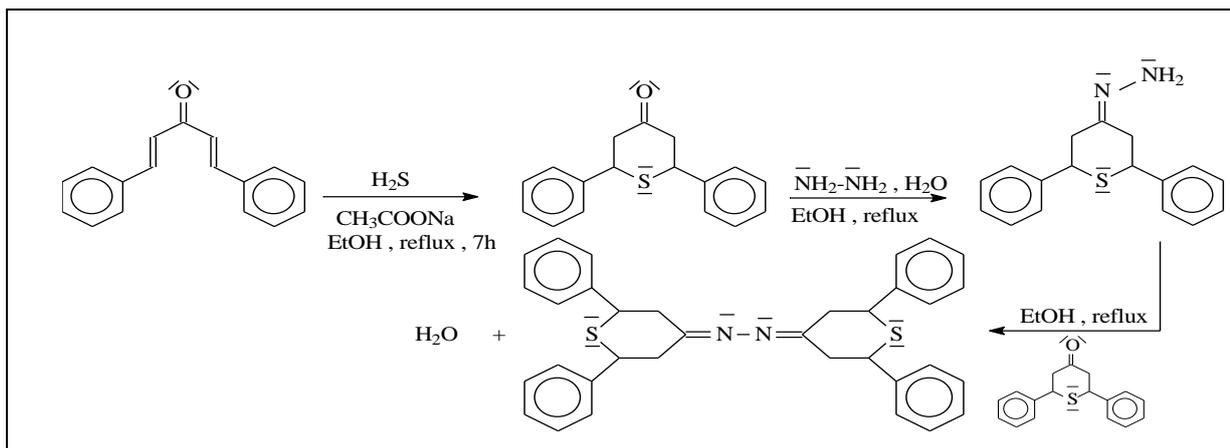


Schéma I.23. Méthode de synthèse de l'azine symétrique en deux étapes

Des stratégies de synthèses ont pu être développées pour la préparation de nouvelles hydrazones bien ciblées. **Abu-El-Wafa et coll [86]** ont procédé à la synthèse de l'azine symétrique 1,3-bis{4-((1E)-1-((2E)-(2-hydroxybenzène-2-ylméthylidène)hydrazonylidène)éthyle)phénoxy}propane (H_2L) en deux étapes en faisant réagir la 4-hydroxyacétophénone avec le 1,3-dichloropropane pour obtenir le 1,3-bis(4-acétylphénoxy)propane lequel réagit avec de l'hydrazine pour préparer l'hydrazone en premier lieu. Dans une deuxième étape on ajoute à l'hydrazone préparée du salicylaldehyde en solution éthanolique pour conduire à l'azine nommée ci-dessus comme présenté dans le schéma I.24 suivant.

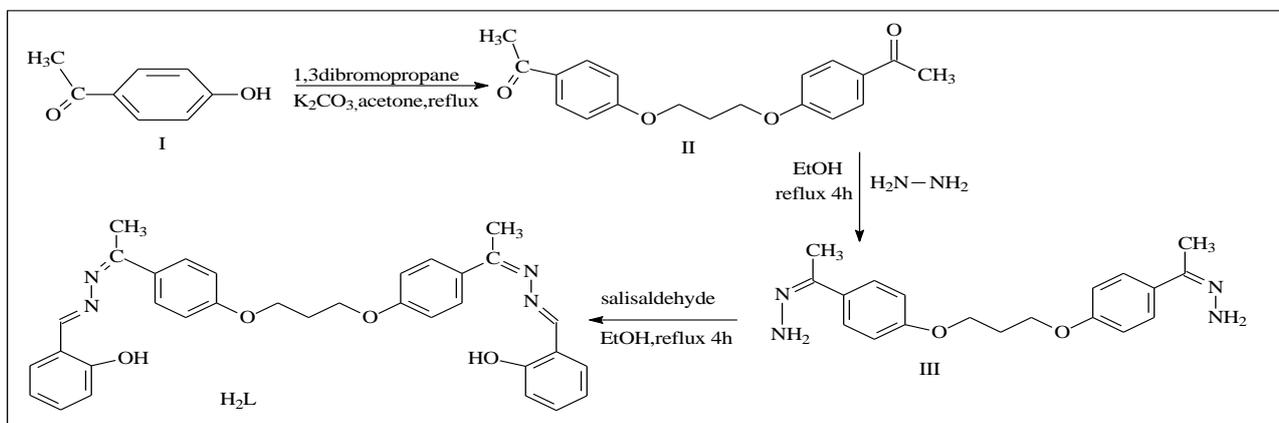


Schéma I.24. Synthèse d'une azine symétrique en deux étapes H_2L

L'accès à ce type de bases de Schiff a pu être réalisé en adaptant des méthodes synthétiques inhabituelles à partir d'alcools primaires et secondaires à la place d'un aldéhyde ou cétone.

Bauer et coll [87] ont procédé à la synthèse du bis (4-méthoxyphényl)-2,3-diazabuta-1,3-diene à partir d'un alcool le 4-méthoxyphényl méthanol et de l'hydrazine hydratée en présence d'un complexe de Ruthénium comme catalyseur. Cette stratégie a permis d'aboutir de façon quantitative et sélective à l'azine symétrique de stéréochimie (E,E) thermodynamiquement la plus stable.

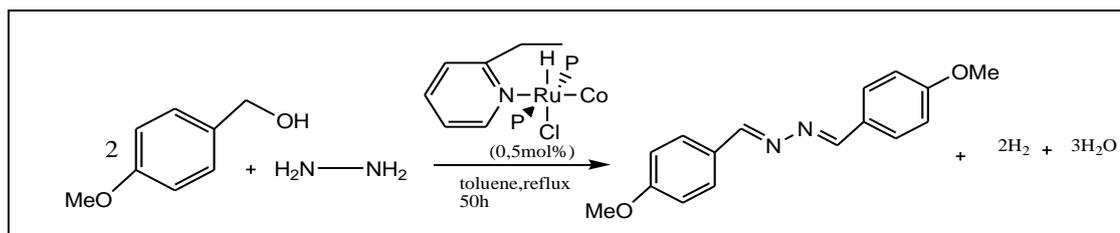


Schéma I.25. Synthèse d'azine symétrique à partir d'un alcool

Les conditions opératoires peuvent différer d'une azine à une autre selon la nature et la structure de l'aldéhyde ou la cétone. **Torres et coll [88]** ont utilisé comme dérivé carbonyle le 3-hydroxy-2-pyridinecarbaldéhyde dans un milieu chloroformique comme indiqué dans le schéma I.26 ci-dessous. L'azine symétrique obtenue de configuration (**E,E**) contient dans chacun de ses deux fragments trois hétéroatomes potentiellement donneurs de doublets électroniques. Elle peut adopter plusieurs dispositions spatiales lui conférant certaines propriétés.

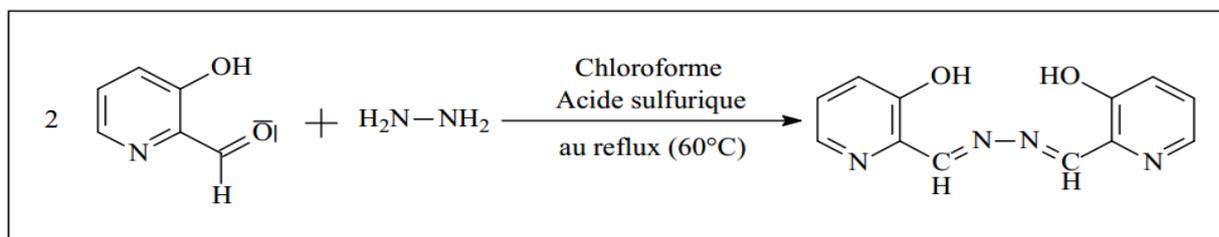


Schéma I.26. Synthèse de la bis-3-hydroxy-2-pyridinecarbaldéhyde azine

Il est de même pour **Shao-Ming Chi et coll [89]** qui ont synthétisé la (E,E)-7-acetamido-4-méthyl-1,8-naphthyridin-2-carbaldéhyde azine en faisant réagir l'aldéhyde correspondant avec de l'hydrazine dans des conditions opératoires un peu différentes comme indiqué ci-dessous.

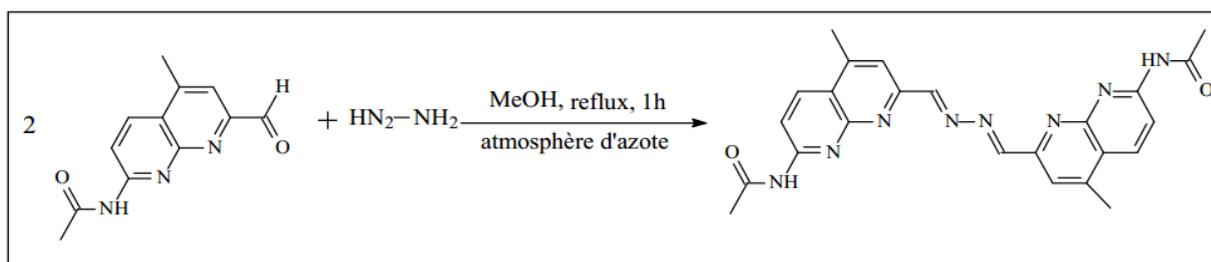


Schéma I.27. Synthèse de la (E,E)-7-acetamido-4-méthyl-1,8-naphthyridin-2-carbaldéhyde azine

I.4.2.2. Synthèse des azines non symétriques

Les azines non symétriques sont moins étudiées que celles précédemment citées en raison de leurs préparations plus difficiles. Elles constituent une classe de composés qui font l'objet d'un large éventail de processus chimiques et ont des propriétés intéressantes [14]. Les Azines non symétriques sont particulièrement intéressantes en raison de leurs structures constituée de deux unités différentes liées par la liaison N-N, qui ont la capacité de réagir de manière différente et

permettant alors des applications importantes dans divers domaines scientifiques. Les résultats obtenus suggèrent que de nouvelles méthodes de synthèses d'azines non symétriques est grandement nécessaire pour le développement d'autres applications pertinentes [79].

D'une manière générale la préparation d'une azine non symétrique se produit en deux étapes et dans des conditions différentes de celles requises pour leurs homologues symétriques. Parmi les différentes procédures publiées pour la synthèse d'azines non symétriques, on décrit un procédé en deux étapes qui comprend :

- 1- La préparation d'hydrazone par condensation d'hydrazine avec le dérivé carbonyle.
- 2- La réaction de l'hydrazone résultante avec d'autres dérivés d'aldéhyde [90].

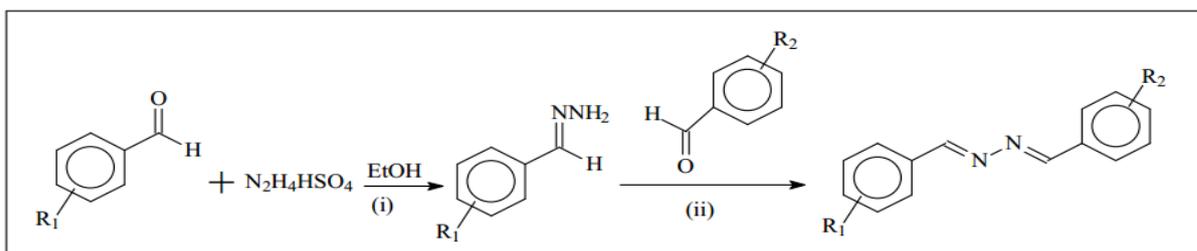


Schéma I.28. Synthèse d'azine non symétrique en deux étapes

Dans le même contexte, **Arulmani et coll [14]** ont réalisé la synthèse de la (1E, 2E) -1-benzylidène-2 (biphényl-4-ylméthylidène) Hydrazine en deux étapes en faisant réagir dans un premier temps mole à mole le 4-biphénylcarboxaldéhyde avec de l'hydrazine hydratée pour obtenir l'hydrazone correspondante. Dans une seconde étape, ils ont fait réagir cette dernière avec des dérivés de benzaldéhyde substitué en position 4 comme représenté dans le schéma suivant.

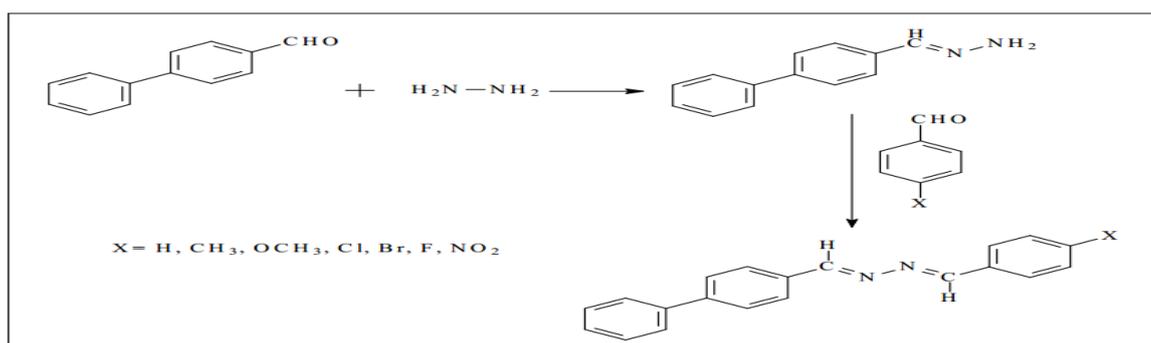
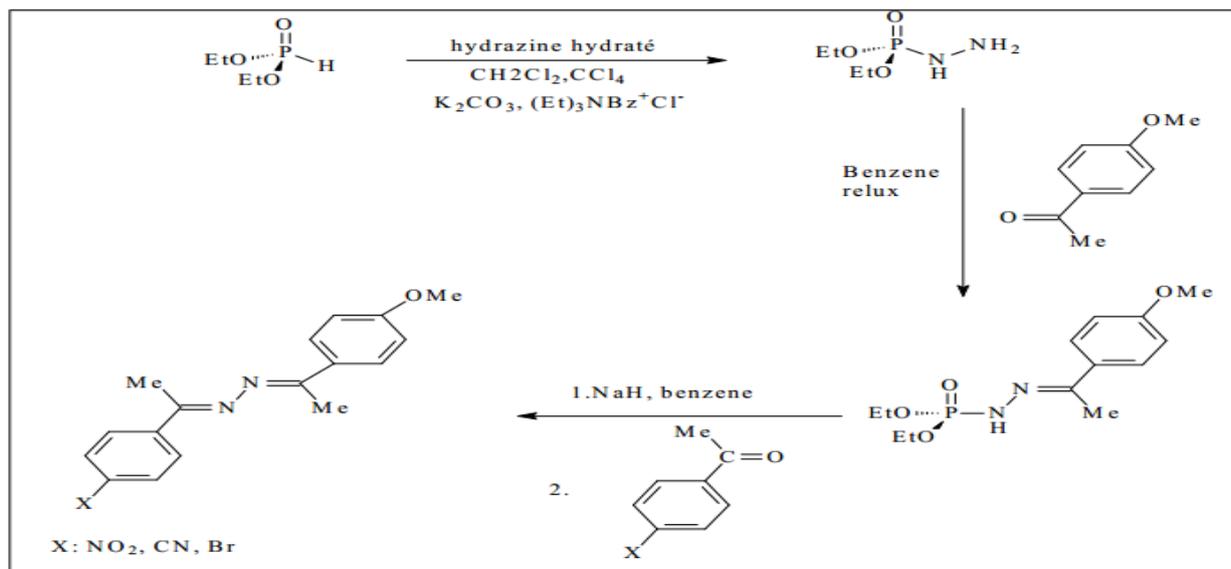
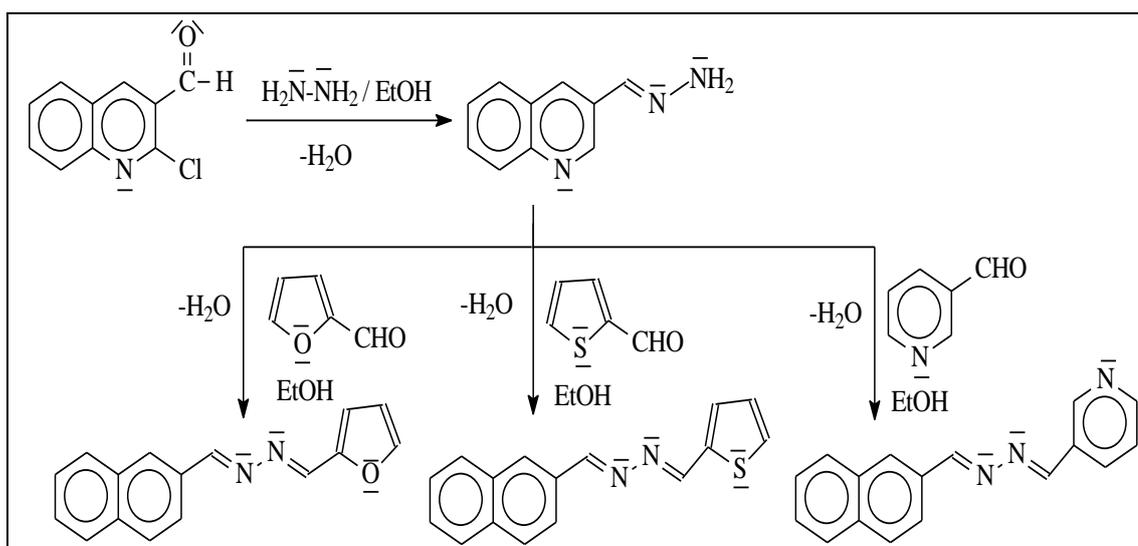


Schéma I.29. Synthèse d'azine non symétrique en deux étapes

D'autres nouvelles stratégies de synthèses ont été développées par l'usage de réactifs spécifiques préparés à partir de phosphonates d'alkyle et l'hydrazine qu'on fait réagir sur des composés carbonylés aromatiques différemment substitués. [91]. Cette nouvelle approche consiste à protéger temporairement l'un des deux atomes d'azote de l'hydrazine, afin d'éviter la formation d'un système symétrique à partir du composé carbonyle utilisé dans la première étape comme représenté ci-dessous.



Ainsi une diversité d'azines non symétriques ont pu être synthétisées en deux étapes faisant réagir une variété d'hydrazones avec différents aldéhydes hétérocycliques [3].



Cependant de nouvelles approches de synthèses d'azines non symétriques en une seule étape ont été développées. **Safari et coll [90]** ont rapporté pour la première fois une méthode simple de la préparation d'azines non symétriques par condensation de dérivés aldéhydiques aromatiques avec du sulfate d'hydrazine dans une solution de triéthylamine et d'éthanol absolu.

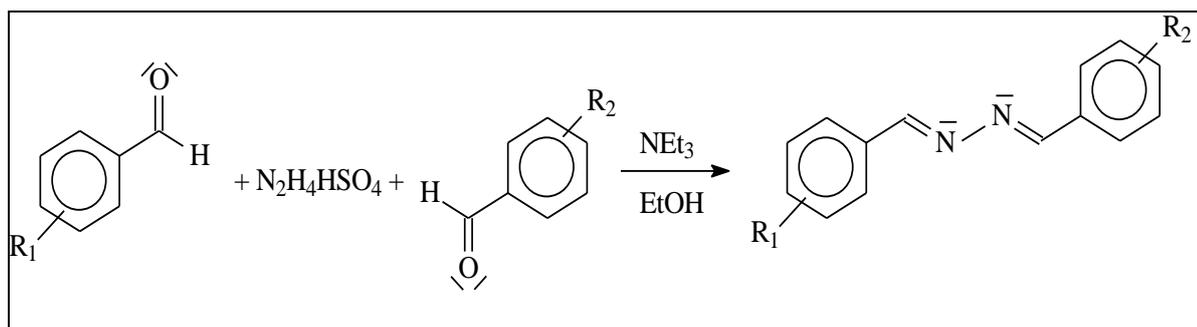


Schéma I.32. Synthèse d'azine non symétrique en une seule étape

I.4.3. Propriétés des azines

Une caractéristique commune de la structure moléculaire des azines symétriques et non symétriques est la présence de deux doubles liaisons fortes carbone-azote conjuguées et certains de ces composés ont déjà été étudiés par spectroscopie vibrationnelle [92]. On sait que de nombreuses propriétés physiques et chimiques des composés organiques sont en rapport avec les transitions de phases structurelles ou des réactions chimiques, qu'ils peuvent subir dans des conditions bien définies [93]. Elles ont également été largement utilisés comme ligands en chimie de coordination, car la flexibilité de ces composés autour de la liaison N–N offre plusieurs modes possibles de mononucléation et de binucléation et peut donner lieu à des complexes ayant des géométries différentes [94]. D'autres considérations principales doivent être prises en compte en traitant des réactions impliquant des azines.

I.4.3.1. Délocalisation des doublets électroniques

La délocalisation se produit dans des composés sensés contenir des orbitales moléculaires liantes qui ne sont pas localisées entre deux atomes mais plutôt réparties sur trois ou plus d'atomes constituant des systèmes conjugués. L'ampleur de la délocalisation des doublets électroniques dans les azines est le sujet sur lequel beaucoup d'études ont été entreprises [95]. Glaser et coll [96] ont examiné la longueur des liaisons dans une étude pour essayer d'expliquer les conséquences de la conjugaison. L'examen de la délocalisation a été porté sur des structures d'azines symétriques et non symétriques d'acétophénonnes qui devraient exhiber une résonance significative. Cependant, il s'avère lors d'une 'étude théorique des propriétés conformationnelles en considérant la liaison N-N et Ar-C, que les longueurs de liaisons obtenues sont contradictoires avec une conjugaison étendue dans toute la molécule concluant que l'unité de l'azine constitue en fait un "bouchon de la conjugaison". De récents travaux analogues montrent que les azines d'une façon générale adoptent des formes stéréochimiques "gauche" autour de la liaison >C=N–N=C < et aucune liaison ayant un caractère -N=N- due au phénomène de délocalisation n'a pu être remarquée (Fig I.26) [97].

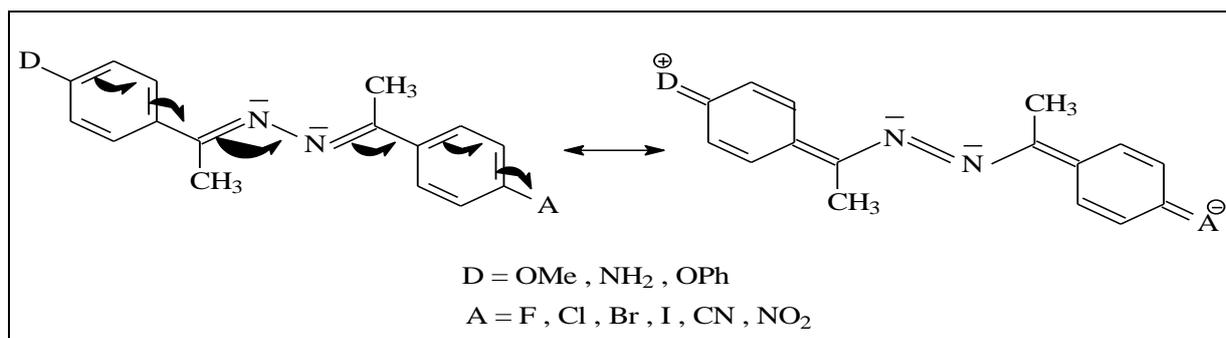


Figure I.26. Délocalisation des doublets électroniques

I.4.3.2. Isomérisation

Les azines peuvent se présenter sous forme de trois isomères configurationnels à savoir les diastéréoisomères : (E,E) ; (E,Z) et (Z,Z) comme indiqué dans la figure I.27 ci-dessous pour une azine symétrique où le groupe **R'** est prioritaire sur le groupe **R** [98]. Elles peuvent subir une isomérisation suite à un bris homolytique sous l'effet d'une énergie photochimique, de la liaison azométhine C=N pour produire à deux isomères de configuration (E/Z) et (Z/Z) moins stables présentant des interactions et un troisième thermodynamiquement plus stable de configuration (E/E) [99].

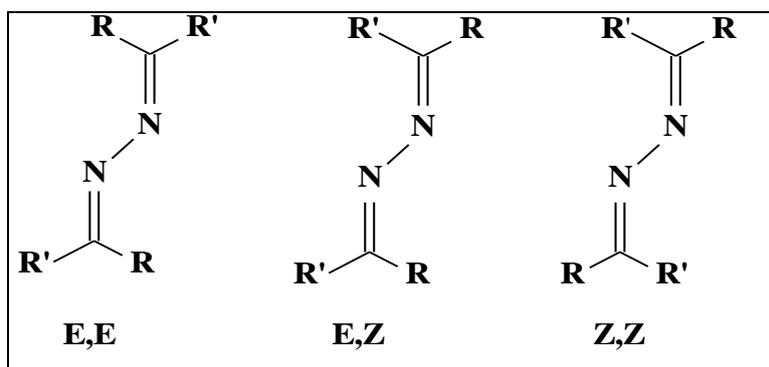


Figure I.27. Structures générale des différents isomères d'azine

Pour chacun des différents isomères configurationnels, la molécule d'azine peut adopter aussi des formes spatiales à travers la libre rotation autour de la liaison simple de la chaîne de quatre atomes C=N-N=C. Les études menées sur différentes azines montrent que dans la majorité de ces composés les deux groupements liés aux liaisons C=N existent sous forme de plusieurs conformations dont deux remarquables la conformation "s-cis" la plus énergétique et la conformation "s-trans" la plus stable, sans oublier la forme gauche dans les deux cas de figure [100]. Les azines aromatiques de configuration préférentielles (E,E) se présentent sous forme de conformères s-trans par rapport à la liaison N-N minimisant ainsi les interactions entre les deux unités identiques ou différentes de l'azine. La stéréochimie de la liaison simple N-N dans chaque disposition spatiale est déterminée par la mesure de l'angle θ (Fig I.28). Pour la conformation

"s-trans" la valeur de θ est de l'ordre de 180° alors que pour la conformation gauche la valeur de θ est différente de 180° . Il s'avère que le cas des azines aromatiques, la conjugaison dans chacun des deux unités est maximale dans le conformère s-trans pour la valeur $\theta=180^\circ$ [101].

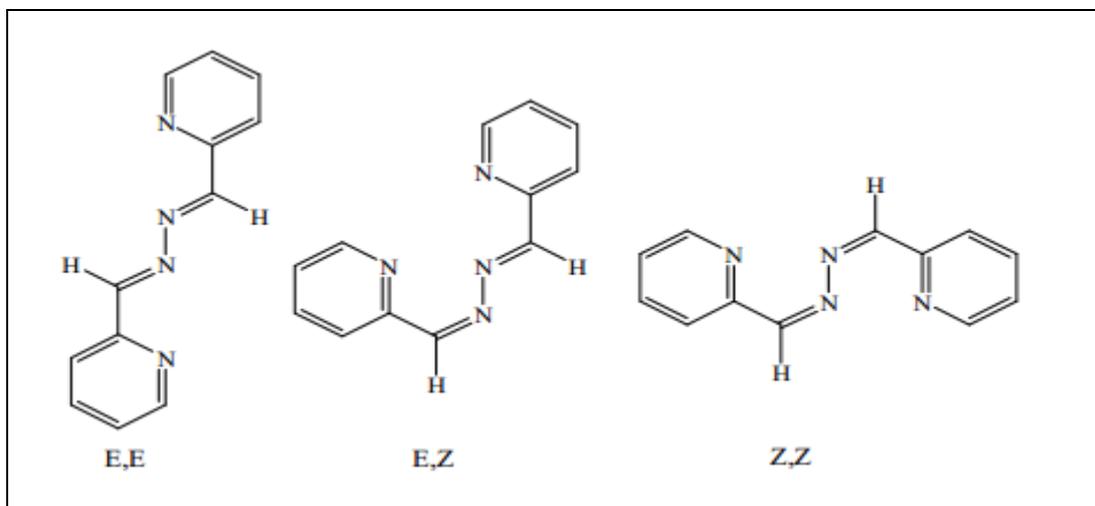


Figure I.28. Différents diastéréoisomères de la (s-trans) 2,2'-[hydrazine-1,2-diylidenediméthylidène]dipyridine

Il est à noter que des formes spatiales sont aussi possibles en considérant cette fois la liaison simple Ar-C=N.

I.4.4. Application des azines

Les azines sont de bons syntones en synthèse hétérocyclique [102], peuvent être employées dans certaines transformations synthétiques utiles, et sont importantes dans la génération de matériaux conducteurs [103], lasers et matériaux d'enregistrement d'images [104]. Ces bases de Schiff ont été évaluées pour une utilisation possible en chimie analytique, ont des propriétés antibactériennes, certaines sont utilisées comme molécules organiques luminophores et d'autres dans la synthèse de molécules difficiles à préparer par des réactions habituelles [80].

Parmi d'autres propriétés les dérivés d'azine avec des substituants aromatiques et hétérocycliques aromatiques, sont photochromiques et peuvent être utilisées pour fabriquer des dosimètres de rayonnement ultraviolet, écrans pour protéger les yeux, et dispositifs optiques [105]

I.5. Les complexes bases de Schiff de types hydrazones et azines

I.5.1. Généralité

Les ligands bases de Schiff par la contenance dans leurs structures des groupements fonctionnels potentiellement donneurs de doublets électroniques peuvent réagir avec les métaux de transition pour former des adduits ou des chélates selon les conditions de réactions utilisées.

De nombreux complexes à base de ce type de composés présentent de larges domaines d'application tels que l'activité catalytique, synthèse organique sélective, activité biologique, optique, magnétisme...etc. [18].

La classification des complexes base de Schiff se fait selon la nature du ligand. Ils présentent deux formes géométriques, des espèces totalement symétriques et d'autres non symétriques suivant leurs structures moléculaires. Il devient alors possible d'accéder à la conception de deux catégories de complexes présentant des propriétés différentes :

- Les complexes à géométrie symétrique.
- Les complexes à géométrie non symétrique.

Parmi la diversité de bases de Schiff mono, di... et polydentates, utilisées dans la synthèse de complexes métalliques, on cite les hydrazones, les azines symétriques et non symétriques particulièrement les bidentates et bis-bidentates auxquelles nous nous sommes intéressées dans notre travail.

I.5.2. Les complexes de métaux à base de ligands hydrazone

Les hydrazones sont des composés organiques caractérisés par la présence du groupe $>N=N<$ dans leur molécule. Ce type de composés en plus du groupement caractéristique, peuvent contenir d'autres sites donneurs d'électrons. Par réaction avec de sels de métaux de transition, les hydrazones peuvent se coordonner à des ions métalliques, à travers les atomes d'azote de l'azométhine et d'autres hétéroatomes présents dans la structure du ligand tel l'oxygène d'un carbonyle, d'un hydroxyle ou un autre hétéroatome. Ces complexes métalliques montrent une grande importance dans les domaines biologiques, pharmaceutiques, analytique, industriel... [106].

Ramakrishna et coll [107] ont réussi à synthétiser des complexes à base d'hydrazones comportant des sites donneurs supplémentaires. Ils ont fait réagir le ligand hydrazone tridentate approprié avec le complexe de cuivre de triphénylphosphine $[CuCl_2(PPh_3)_2]$ en milieu éthanolique comme représenté sur le schéma I.31 suivant.

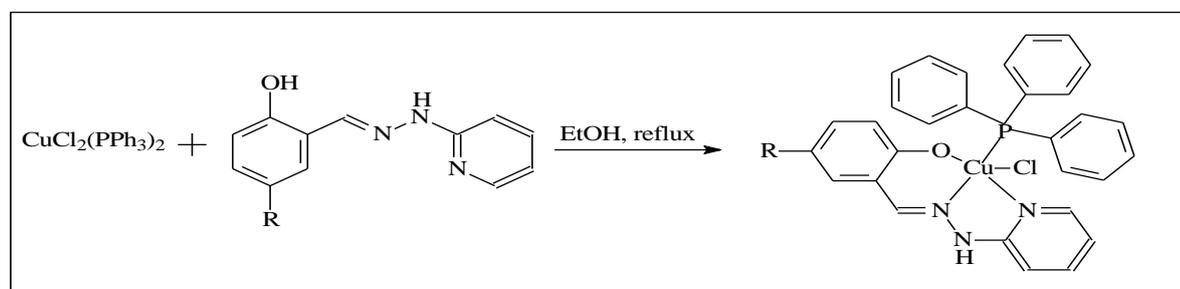


Schéma I.33. Synthèse de complexes de cuivre à base d'hydrazone tridentate (R= H, Cl, Br)

Parmi la diversité des travaux cités dans la littérature relatifs aux complexes des hydrazones, la stratégie de synthèse générale retenue est de faire réagir le ligand hydrazone en différentes

proportions avec un sel métallique. **Raman et coll [108]** ont procédé à l'élaboration d'une série de complexes métalliques en faisant réagir une monohydrazone la N-(2,4-dinitrophényl)hydrazone) benzile sur le Cu (II), Co (II), Ni (II) et Zn (II) en présence de l'aniline comme indiqué dans la séquence réactionnelle suivante .

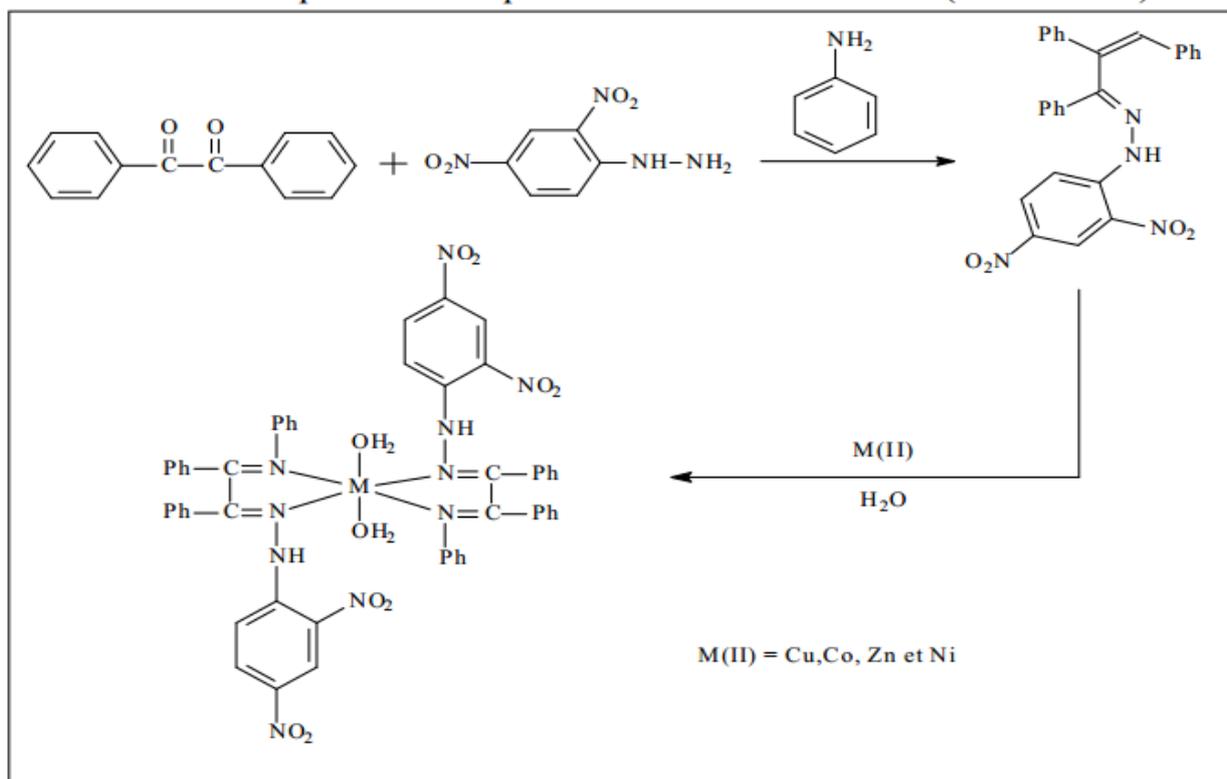


Schéma I.34. Synthèse de complexe à partir d'une monohydrazone

D'autres types de ligands hydrazone ont été requis dans le but de former des métallacycles avec les groupements donneurs de doublets électroniques présents dans leurs structures. Ainsi **Ozbeket coll [109]** ont réussi à synthétiser des complexes d'hydrazone, en faisant réagir le ligand approprié avec un chlorure métallique (MCl_2) dans l'acétonitrile comme représenté sur le schéma I.35 suivant.

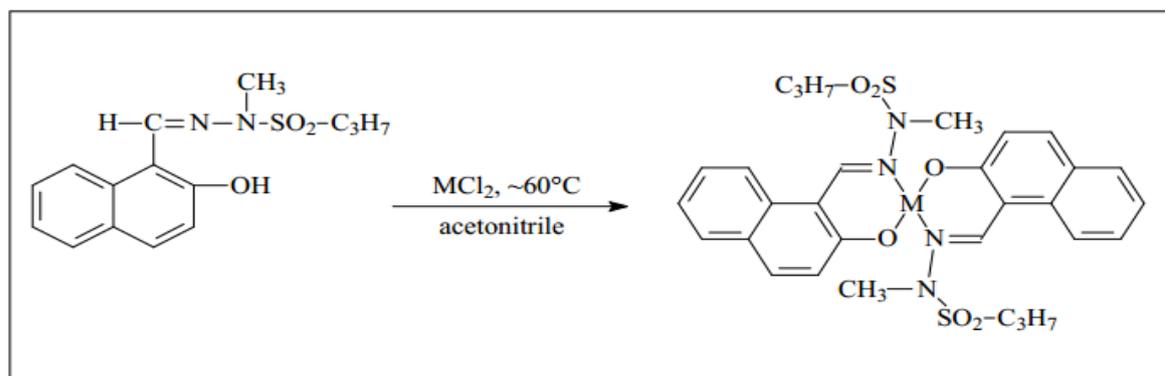


Schéma I.35. Synthèse de complexes à base de ligand hydrazone. $M = Pd(II), Pt(II), Ni(II), Cu(II)$

Parmi les sels métalliques utilisés, l'oxyde de vanadium VO a été utilisé dans la synthèse d'une grande variété de complexes à base de ligands hydrazones. **Jai Devi et coll [110]** ont synthétisés des complexes d'hydrazone, en faisant réagir des ligands N-acylhydrazones tridentates renfermant des composés hétérocycliques tels que le thiophène, avec le sulfate d'oxyde de vanadium (VOSO_4) en milieu méthanolique comme représenté ci-dessous (schéma I.36).

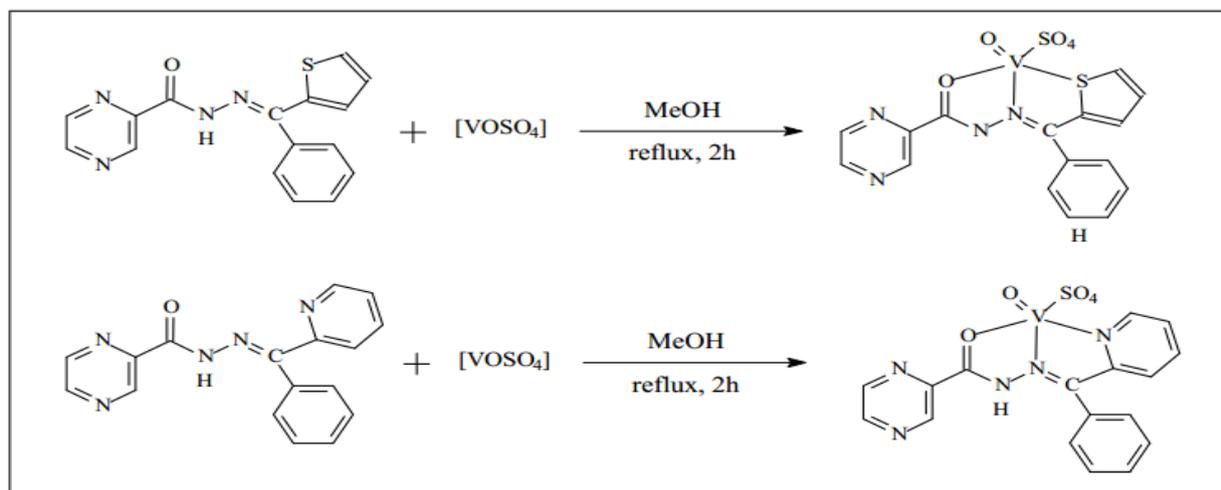


Schéma I.36. Structure proposée pour $[\text{VO}(\text{L}_4)\text{SO}_4(\text{I})]$ et $[\text{VO}(\text{L}_2)\text{SO}_4(\text{II})]$

Ray et coll [111] ont rapporté la synthèse de deux nouveaux complexes de Zn (II) en utilisant deux ligands hydrazone tridentate (NNO), la BFPH (N-Benzoyl-2-FormylPyridineHydrazone) et la BAPH (N-Benzoyl-2-AcétylPyridine Hydrazone) respectivement. Les complexes $(\text{Zn}(\text{BFPH})_2)$ et $(\text{Zn}(\text{BAPH})_2)$ ont été synthétisés en faisant réagir respectivement $(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ avec les ligands hydrazone BFPH et BAPH qui ont été préparés au préalable en condensant la 2-formyl pyridine et la 2-acétylpyridine respectivement avec la N-benzoylhydrazine. Les deux complexes présentent une structure octaédrique comme montré dans le schéma I.37.

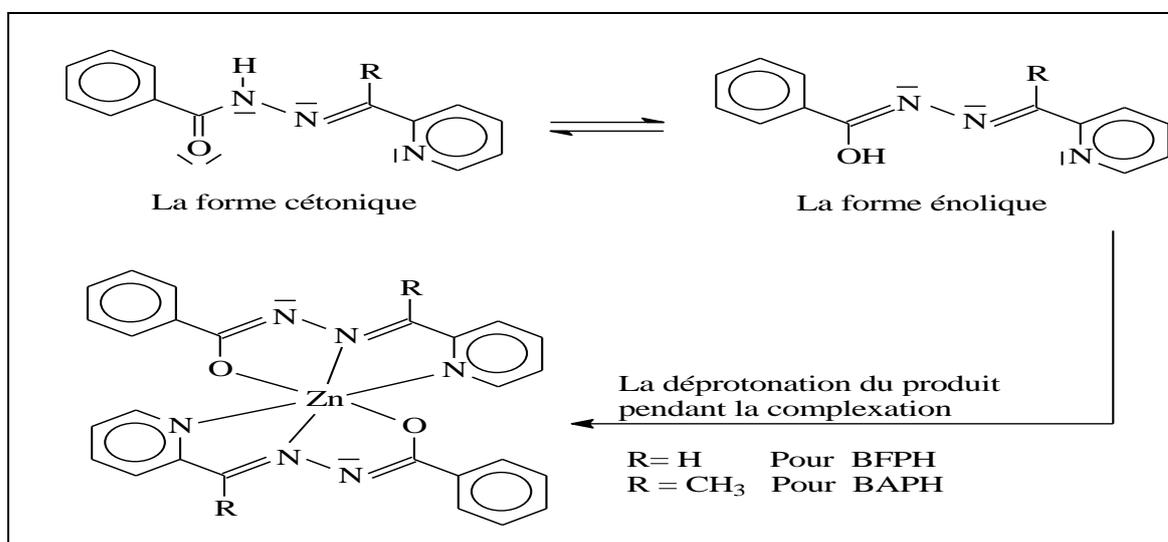


Schéma I.37. Synthèse des complexes $(\text{Zn}(\text{BFPH})_2)$ et $(\text{Zn}(\text{BAPH})_2)$

Parmi les travaux cités dans la littérature relatifs aux complexes des hydrazones, la stratégie de synthèse générale retenue est de faire réagir le ligand hydrazone en différentes proportions avec un sel métallique. En utilisant des hydrazones N-acylées. **Diouf et coll [56]** ont procédé à l'élaboration d'un complexe métallique binucléaire en faisant réagir le ligand laN-acétyl-3-méthoxysalicylaldéhyde hydrazone $C_{10}H_{12}N_2O_3$ sur le sel métallique $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ en proportion 2/1 respectivement dans l'éthanol comme indiqué dans la séquence réactionnelle suivante.

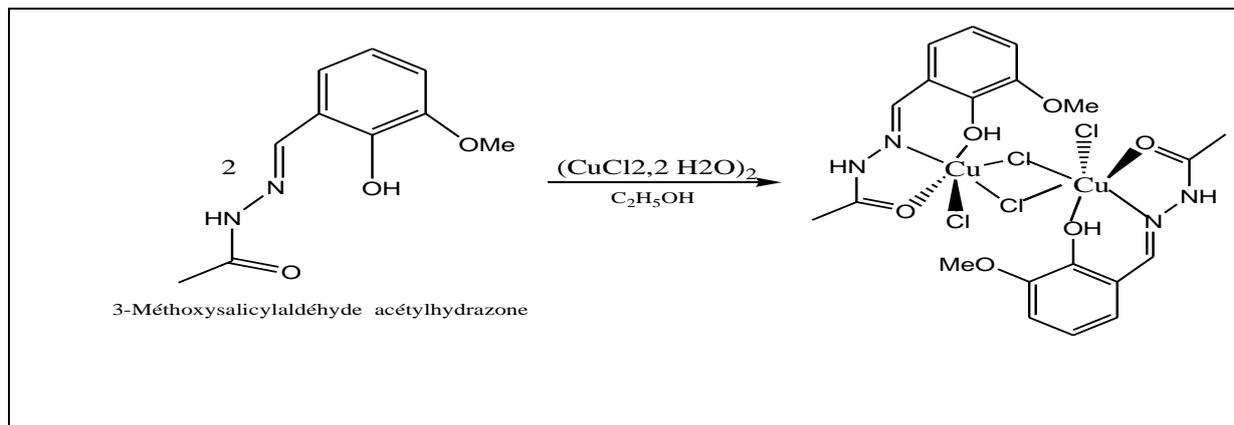


Schéma I.38. Complexe de cuivre à base de laN-acétyl-3-méthoxysalicylaldéhyde hydrazone

De nouvelles synthèses de matériaux moléculaires à base d'hydrazone polydentates ont été développées. **Annigeriet coll [112]** sont réus à synthétiser une série de complexes binucléaires, en faisant réagir un ligand bis-hydrazone pentadentate avec différents sels métalliques : Cu (II), Co (II), Ni (II) et Zn (II) en milieu éthanolique comme représenté dans le schéma I.39 suivant.

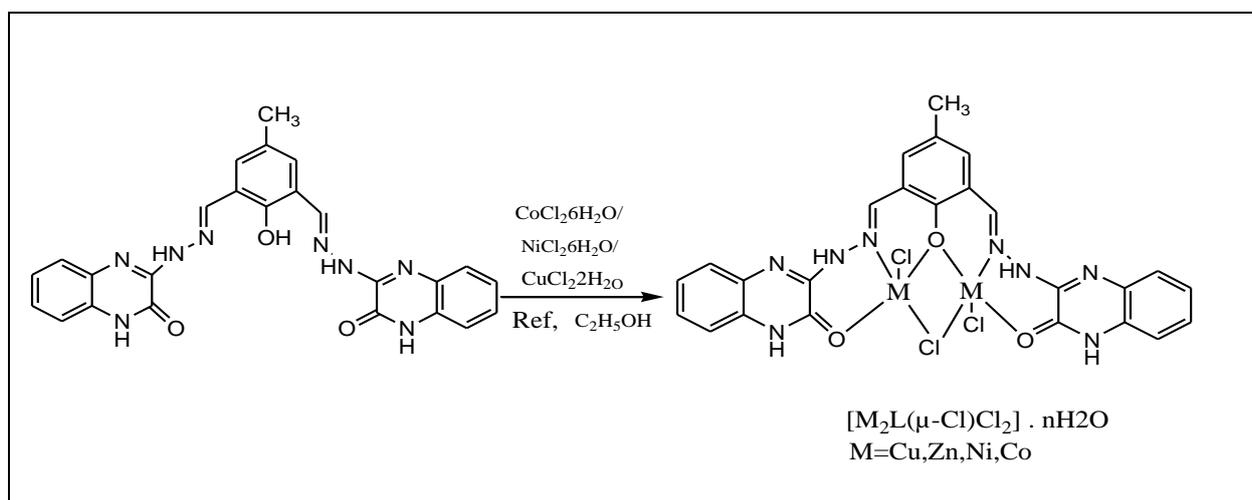


Schéma I.39. Synthèse de complexes binucléaires à bases d'hydrazone pentadentate

La synthèse de complexes macrocycliques a pu être réalisée à partir de ligands aussi bis-hydrazones. Nous citons les travaux effectués par **Singh et coll [113]** pour l'élaboration de ce type de matériaux moléculaires. La méthode retenue consiste à faire réagir deux macroligands bis-hydrazone sur un sel métallique de $(SnCl_2)$ suivie d'une condensation provoquée par l'azote non coordonné au métal avec des dérivés d'acides comme indiqué dans la figure suivante (FigI.29).

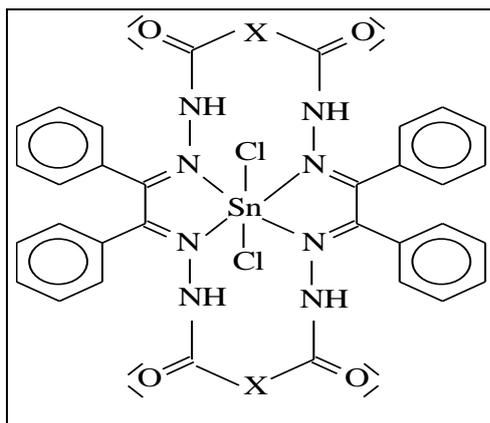


Figure I.29 .Structure de complexe macrocyclique à base de ligands bis-hydrazone

I.5.3. Les complexes de métaux à base de ligands azine

Les ligands de base de Schiff de type azine montrent une grande importance en raison de la présence de sites donneurs potentiels de doublets électroniques et de leur flexibilité due à la rotation libre autour du pont N-N permettant la possibilité d'accéder à la conception de complexes mono et binucléaires. Il a été constaté que de nombreux travaux furent consacrés à l'étude de la structure et des différentes propriétés des complexes de base de schiff, mais peu d'études ont été consacrées aux complexes d'azine symétriques et non symétriques [114].

I.5.3.1. Complexes d'azine symétrique

Les azines symétriques étant facilement préparées, réagissent aisément avec des métaux de transition pour conduire à des matériaux moléculaires mono et binucléaires caractérisés par des propriétés importantes.

Différents travaux relatifs à la synthèse de complexes métalliques à base d'azines symétriques, sont rapportés, indiquant les différentes stratégies de synthèses retenues pour leurs préparations.

Des synthèses sélectives ont pu être réalisées par emploi de réactifs spécifiques en vue d'accéder à la conception de matériaux souhaités. **Iwan et coll [115]** ont synthétisé la phase moléculaire mononucléaire $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ en faisant réagir le ligand de N-[4(alcoxy)-2-hydroxybenzylidène]-N'-(4-alcoxybenzylidène) avec le sel $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en proportion moléculaire 2/1 respectivement comme représenté dans le schéma I.40 suivant.

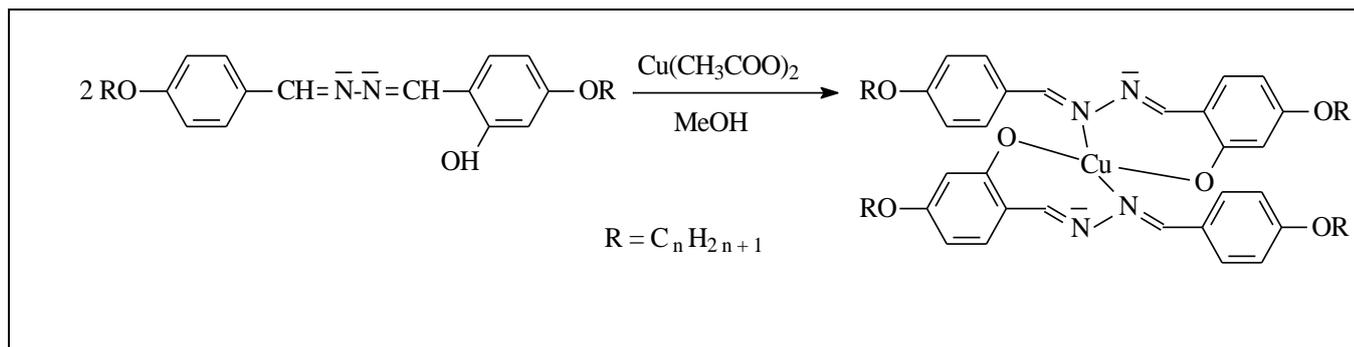


Schéma I.40. Synthèse d'un complexe mononucléaire de Cu à base d'azine symétrique

Des travaux relatifs à la synthèse de complexes binucléaires à base de ligands symétriques bis-bibentates, ont pu être menés. Nous citons celui de **El-Sayed et coll [116]** qui ont obtenu ce type de matériaux en faisant réagir une solution d'acétate de cobalt $Co(AcO)_2$ avec une solution du ligand (L) la bis- 2-hydroxyacétophénoneazine en proportion moléculaire ligand/métal:1/2en présence de DMF comme solvant. La réaction de l'obtention du matériau binucléaire est représentée comme suit.

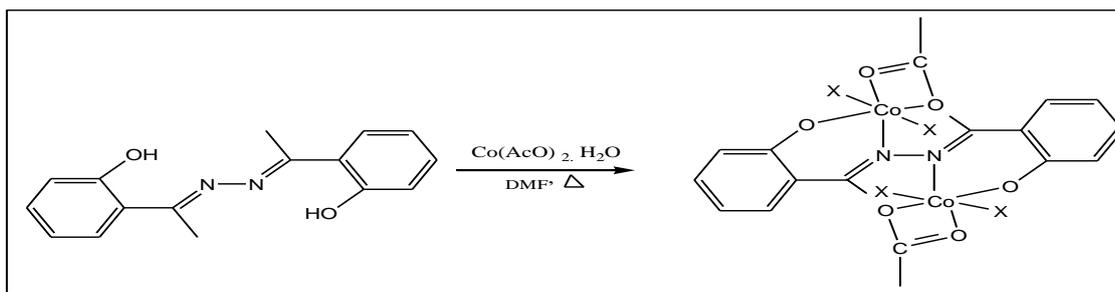


Schéma I.41. Structure proposée pour le Complexe binucléaire d'azine symétrique $[Co_2L(CH_3COO)_2.4H_2O]$

Iwona et coll [117] ont pu préparer des complexes binucléaires de cuivre(II) (1) et de fer(II) (2) en procédant à la condensation du ligand hétérocyclique aromatique le 1,2-bis [(1H-pyrrol-2-yl) méthylène] azine avec une solution méthanolique de chlorure de cuivre (II) ou de fer (II), en proportions molaires métal/ligand : 2/1 .

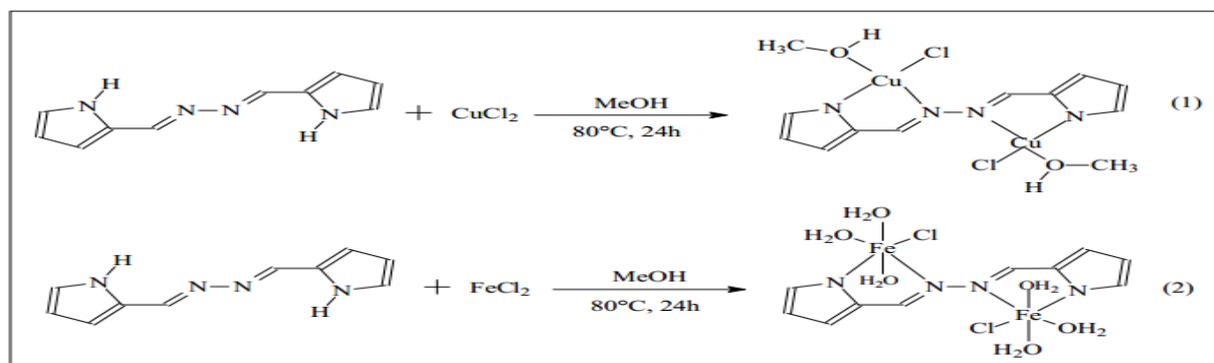


Schéma.I.42. Synthèses et structures des complexes binucléaires Cu(1) et Fe (2)

Des complexes binucléaires différents ont été obtenus par **Iwona et coll**, en utilisant le même ligand. Dans ce cas, chacun des deux centres métalliques est coordonné à la fois avec des atomes donneurs du pyrrole et d'azote des deux ligands distincts créant un environnement N₂. Ceci s'explique par les proportions molaires métal / ligand (2/2) différentes utilisées lors de la synthèse de ces complexes.

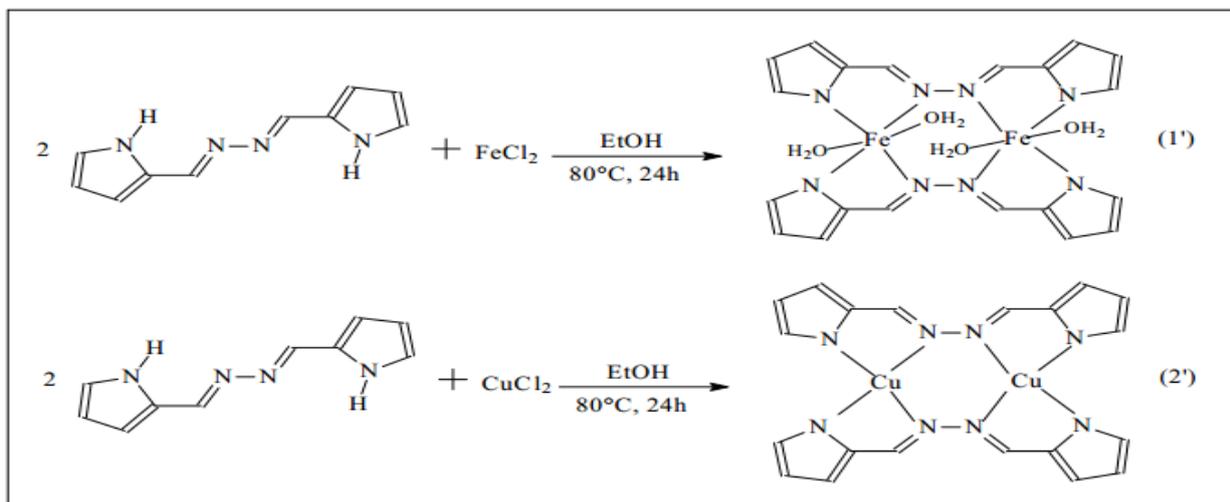


Schéma I.43. Structure générale des complexes binucléaires Fe (1') et Cu (2')

Dans le même contexte, **Chi et coll [89]** en utilisant des azines symétriques plus complexes ont pu synthétiser des phases moléculaires binucléaires de cuivre(II). Ils ont procédé à la condensation du ligand la (E,E)-7-acetamido-4-méthyl-1,8-naphthyridin-2-carbaldehyde azine avec une solution méthanolique de complexe cuivre (II), en proportions molaires métal/ligand :2/1 et en présence d'un co-ligand bidentate le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (dppe), comme représenté ci-dessous.

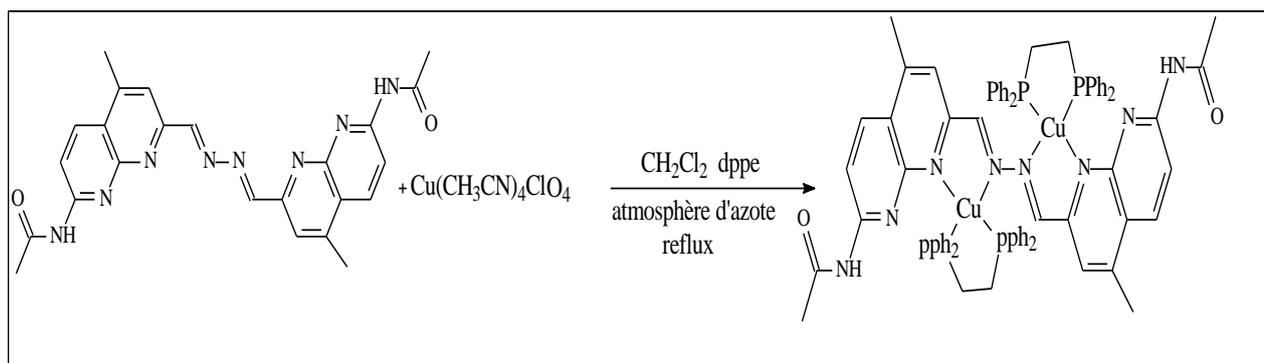


Schéma I.44. Synthèse d'un complexe binucléaire de Cuivre à base d'azine symétrique

D'autres synthèses de complexes d'azines symétriques ont été décrites dans la littérature en utilisant des ligands azine macrocycliques polydentates. **Lakshmi et coll [118]** ont pu préparer des complexes binucléaires de Cu (II), Co (II), Ni (II) et Zn (II) en procédant à la condensation d'un ligand hexadentate en proportions molaires métal/ligand : 2/1 .

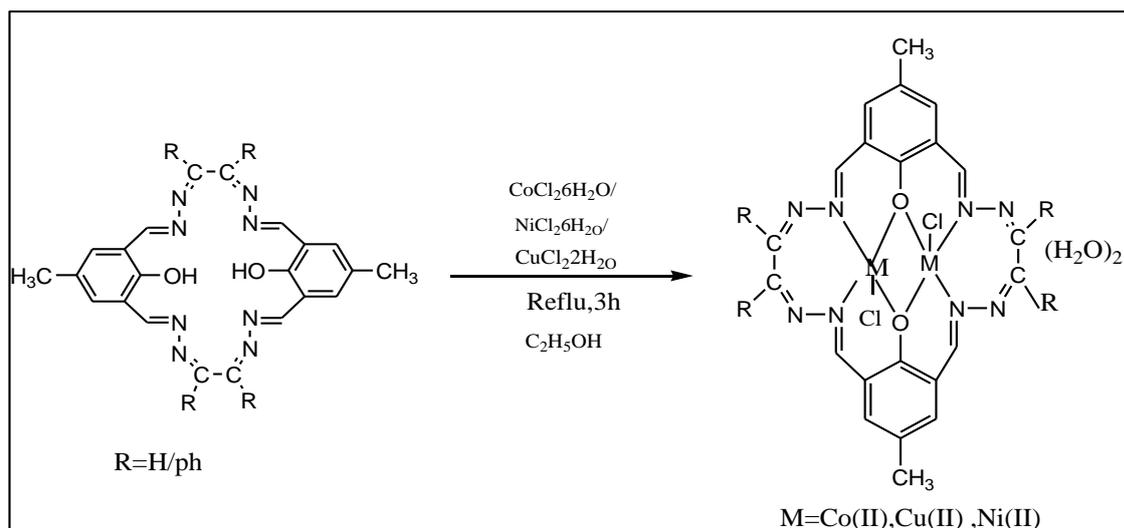


Schéma I.45. Structure de complexe d'azine symétrique polydentate

I.5.3.2. Complexes d'azine non symétrique

Les ligands azines non symétriques dont la synthèse requiert des conditions plus difficiles que celles de leurs homologues symétriques, attirent beaucoup d'attentions pour différentes applications en chimie organique, analytique et de coordination. Différents travaux relatifs à la synthèse de complexes métalliques à base d'azines non symétriques, sont rapportés, indiquant les différentes stratégies de synthèses retenues pour leurs préparations.

Des synthèses sélectives ont pu être réalisées par emploi de réactifs spécifiques en vue d'accéder à la conception de matériaux souhaités. **Krishnamoorthy et coll [119]** ont synthétisé la phase moléculaire $[\text{Cu}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$ en faisant réagir le ligand L : N-[(1E)-2-furylméthylène] acide benzèncarboxylique hydrazone avec le complexe $[\text{CuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ comme représenté dans le schéma I.46 suivant

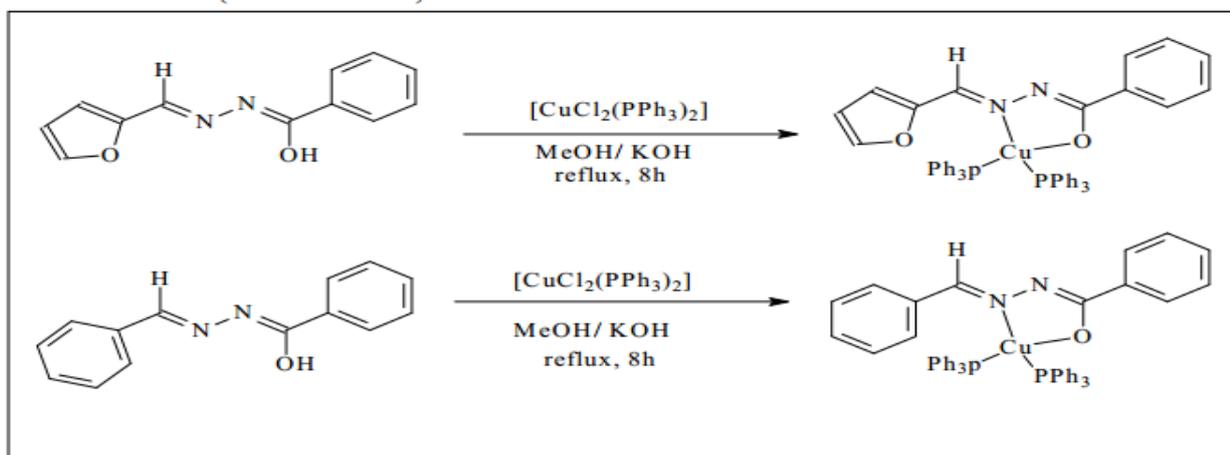


Schéma I.46. Synthèse de complexes mononucléaires de Cu à base d'azine non symétrique

Singh et coll [120] ont synthétisés une série de complexes d'azine non symétrique mononucléaire à partir d'un mélange du ligand du 2-acétylpyridine salicyaldéhyde azine avec l'acétate de Mn, Co, Ni, Cu, Zn en proportion molaire ligand-métal : 2/1. La synthèse du complexe $M(aps)_2(H_2O)_2$ est représentée ci-dessous.

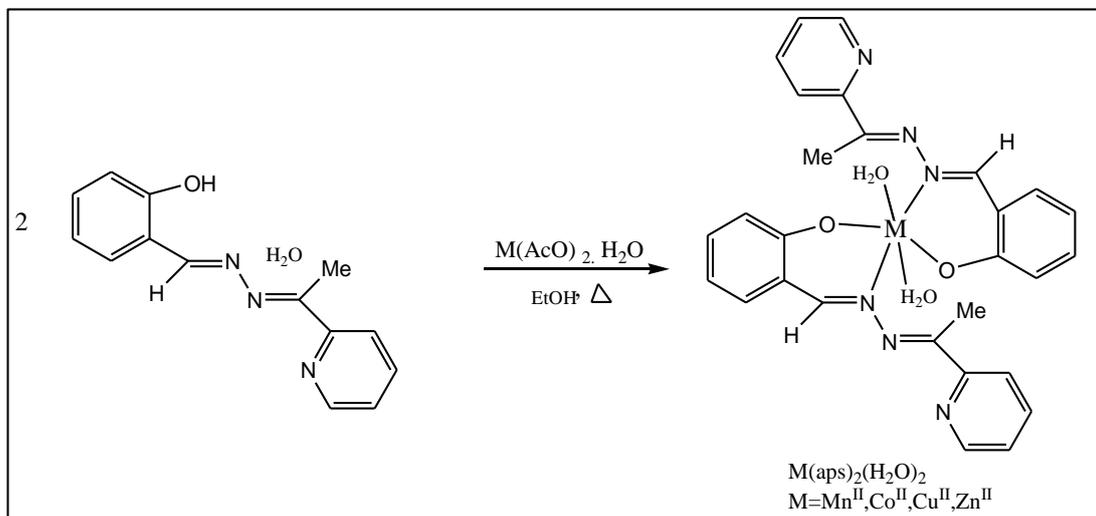


Schéma I.47. Complexes d'azine non symétrique mononucléaire

Le même ligand a permis la conception de nouveaux complexes homo et hétéro binucléaires de Mn, Co, Ni, Cu, Zn à partir d'un mélange molaire 2/2 : ligand /métal. La structure des complexes de formule $[MCl_2Zn(aps)_2(H_2O)_2]$ est représentée dans le schéma I.48 suivant.

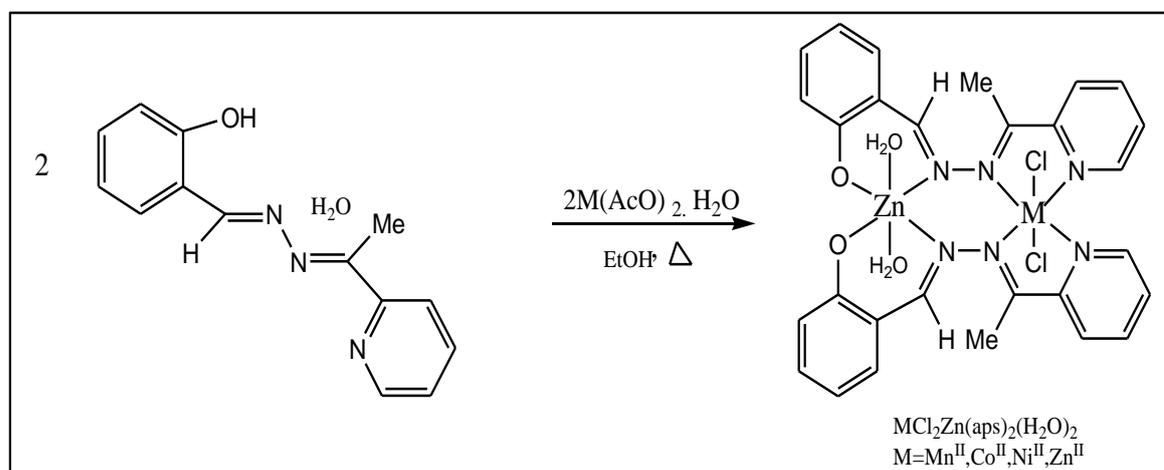


Schéma I.48. Complexe d'azine non symétrique binucléaire

I.5.4. Activités biologiques des azines et leurs complexes

Les azines et leurs complexes sont bien connus et constituent une classe utile de composés organiques. Ces composés présentent des propriétés biologiques très importantes. Le rôle spécifique de ces azines en font de bons candidats pour le développement de médicaments [121]. Ces dernières années, la conception et la synthèse de ligands azines combinant des propriétés biologiques [122] en tant qu'agents antibactérienne, antifongiques, antidépresseurs,

anti-inflammatoires, antiviraux ou antitumoraux [123]. Une connaissance approfondie de la structure chimique et des propriétés biologiques des composés médicamenteux actifs des métaux est un préalable à la recherche de leur activité pharmacologique. Pour cette raison, et dans le but d'élargir cette famille de produits chimiques d'intérêt thérapeutique potentiel, nous rapportons l'activités de quelques nouveaux d'azines et leurs complexes. **Brandet coll [124]** ont été raportés une activité biologique de certains nouveaux de dérivés d'azines de N (1) -arylidène-N (2) -cis-2,6-diphényltétrahydrothiopyranne-4-one qui sont bien connus de leurs activités antibactériennes contre *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* (Fig I.30).

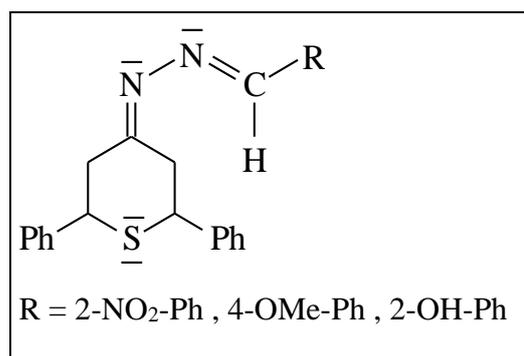


Figure I.30. Structure de N (1) - arylidène-N (2) -cis-2,6-diphényltétrahydrothiopyranne-4-one

Le complexe $[\text{Cu}(\text{HBBH})(\text{H}_2\text{O})_3]$ dérivé du ligand (E) -N'-[2-hydroxy benzylidène] benzohydrazide (HBBH) présente une activité inhibitrice contre les bactéries gram-négatives *E. coli* et les champignons respectivement. La concentration du complexe de Cu(II)-HBBH augmente cette activité (Fig.I.31) [125].

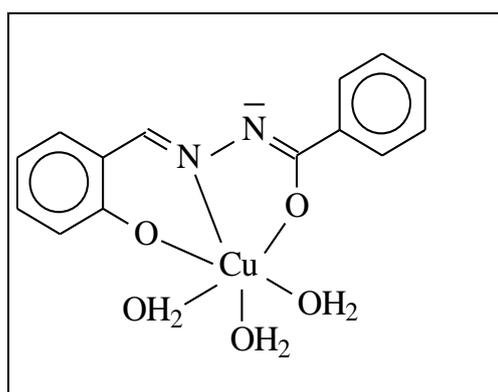


Figure I.31. Structure de complexe $[\text{Cu}(\text{HBBH})(\text{H}_2\text{O})_3]$

L'activité antimicrobienne de complexes d'azine o-méthoxybenzaldéhyde benzoylazine $[\text{M}(\text{MBBA})_2]$ avec $\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$ et $\text{Ni}(\text{II})$. Ces complexes $[(\text{MBBA})_2\text{M}]$ ont été utilisés contre les bactéries à Gram positif, (*S. aureus*) et à Gram négatif. bactéries (*E. coli*) et les champignons (*Aspergillus fumigates*, *Penicillium italicum*) par une méthode de diffusion sur disque. L'ordre d'activité de ligand synthétisé et ses complexes métalliques pouvant être représenté par

$[(\text{MBBA})_2\text{Cu}] > [(\text{MBBA})_2\text{Ni}] >$ Ligand MBBA. Les activités biologiques du ligand et de ses complexes métalliques sont dues à leurs structures qui sont similaires à de nombreux systèmes biologiques. (Fig.I.32) [126].

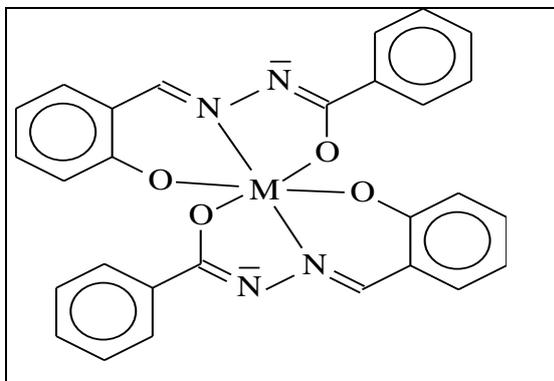


Figure I.32. Structures de complexes $[\text{M}(\text{MBBA})_2]$

Shelke et coll [127] ont synthétisés les complexes métalliques $[\text{MH}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec ($\text{M} = \text{Co}$ (II), Mn (II), et Cu (II)) à partir d'une base de Schiff bidentée la N-benzylidène-2-hydroxylebenzohydrazide (**H**). Ces complexes ont été testés contre des bactéries telles que *S.aureus* et *E. coli*. Ces complexes a donné les résultats suivants: Cu (II) (85-93%) > Co (II) (85-92%) > Mn (II) (84-89%) qui montrent que l'activité anti-bactériennes et anti- fongiques des chélates sont plus meilleurs que celle des ligand (Fig I.33).

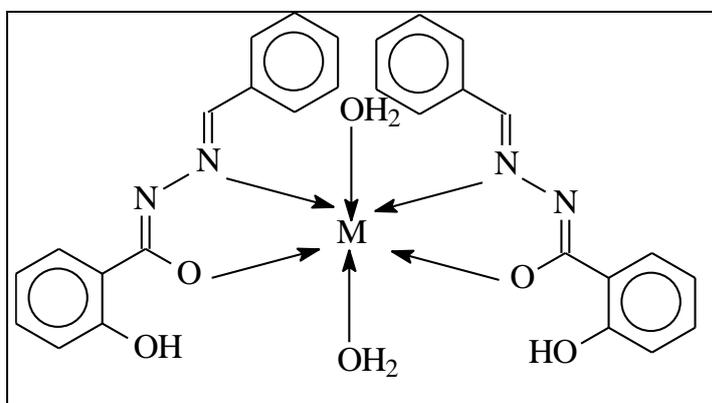


Figure I.33. Structures de complexes $[\text{MH}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Références bibliographiques

- [1] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari, B. Ebrahimi, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 153
- [2] A.M. Abu-Dief, I.M.A. Mohamed, *J. Appl. Sci.* 4 (2) (2015) 119
- [3] S. Bondock, H. Gieman, A. El-Shafei, *J. Saudi. Chem. Soc.* 20 (2016) 695
- [4] G. Uppal, S. Bala, S. Kamboj, M. Saini, *Der. Pharma Chem.* 3 (2011) 250
- [5] I.Q. Yousif, M.F. Alias, *J. Univ Al-Nahrain.* 13 (4) (2010) 1
- [6] a) S.A. Berger, *Mikrochim Acta.* 71 (1979) 311
b) Wei-Xiao Hua, Duan-Jun Xub, *Acta Crystallo.* E59 (2003) o1886
c) A Bouchama, A Bendaas, S Bouacida, M.Yahiaoui, P B.Rocherulle, A. Djedouani
*Acta Crystallo.*E63 (2007) o1990
- [7] A.S. Fouda, M.M. Gouda, S.I.A. EL-Rahman, B. Korean, *Chem. Soc.* 21 (2000) 1085
- [8] a) M.Bakir, C.Gryles, *J. Mol. Struct.* 35 (2005) 753
b) R.B. Singh, P.Jain, R.P. Singh, *J. Mol. Struct.* 29 (1982) 77
- [9] a) N. Gruskos, V. Likodimos, S. Glenis, J. Typek, M. Wabia, *Mag. Mater.* 1067 (2004) 272
b) N.R. Sumita, D.O. Mishra, R.V. Maurya, A.N. Nageswara, *Polyhedron.* 16 (1997) 1825.
- [10] V.M. Kolb, A.C. Kuffel, H.L. Spiwek, T.E. Janota, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 2771
- [11] D.S. Dudis, A.T. Yeates, D. Kost, D.A. Smith, J. Medrano, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8770
- [12] Z.H. Chohan, M. Arif, Z. Shafiq, M. Yaqub, C.T. Supuran, *J. Enzy. Inhib. Med. Chem.* 21 (2006) 95
- [13] a) D. Bradley, *Sciences.* 261 (1993) 1272
b) Y. Sunatsuki, R. Kawamoto, K. Fujita, H. Maruyama, T. Suzuki, H. Ishida, M. Kojima, S. Iijima, N. Matsumoto, *Coord Chem Rev.* 254 (2010) 1871
- [14] R. Arulmani, K.R. Sankaran, *Mol. Biomol. Spectro.* 129 (2014) 491
- [15] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* 3 (1893) 267
- [16] S. Meenachi, S. Chitra, *Int. J. Scien Res. Rev.* 3 (2014) 08
- [17] S. Kumar, D. Nath Dhar, P.N. Saxena, *J. Sci. Indust. Res.* 68 (2009) 181
- [18] R. Kumar, Z. Ravikant, *Res. J. Chem. Environ Sci.* 2 (2) (2014) 1
- [19] H. Schiff, *Ann chem.* 131 (1864) 118
- [20] P.Y. Sollenberger, R.B. Martin, *Chem Funct. Gr.* 10 (1968) 1002
- [21] H. Tazoki, K. Miyano, *J. Chem. Soc.* 22 (1959) 9769
- [22] R.J. Burt, Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Com.* 940 (1996)
- [23] M. Kuzmina, D. Ponge, D. Raabe, *Acta Mater.* 86 (2015) 182

- [24] S. Dutta , A. Chakratvorty , Poly .13 (1994) 1811
- [25] C.Y.Wong , R.M.Donald, Inorg. Chem. 35 (1996) 325
- [26] Y. Liu, W. Buo, J. Guo , Y.Wang , Chem . Com . 155 (2000)
- [27] V. Barda, J. Varquez, F. Lopez, R. Santillan, N.Farfan , J. Org. Chem.23 (2005) 690
- [28] R. Manchauda, Coord. Chem. Rev. 1 (1995) 144
- [29] T.L. Sidall, N. Miyaura, J.C.Huffman , J.K.Kochi , J. Chem. Soc. Chem.Com. 1185 (1983)
- [30] M.S. Ray, R.B. Hacharya, S. Chaudhuri, L.Rigi, G.Bocelli, G.Mukhopadhyay, A.Ghsosh, Poly. 22 (2003) 617
- [31] M. Mikuriya , A. Kawamori , Chem.Lett. 1095 (1995)
- [32] M. Amirnasr, K.J. Schenk,S. Meghdani , M. Morshedi , Polyhedron (2005)
- [33] P. E. Aranha , M. P. Dos-Santos, S. Romera , E. R. Dockal , Polyhedron. 26 (2007) 1373
- [34] O. Kayser, A.F. Kiderlen, S.L. Croft , Parasit . Res . 90 (2) (2003) 55
- [35] R. Cantón ,A. Novais , A. Valverde , E. Machado , L. Peixe , F. Baquero , T.M. Coque , Clin . Microbiol . Infect. 14 (2008) 53
- [36] L.B. Rice , Biochem Pharmacol. 71(7) (2006) 5
- [37] A.O. Souza , F.C.S. Galetti , C.L.Silva , B. Bicalho , M.M. Parma, S.F. Fonseca , Quin. Nova 30 (7) (2007) 6
- [38] L.Shi, H. M.Ge , S.H. Tan , H. Q.Li , Y.C. Song, H.L. Zhu , Eur.J.Med.Chem.42 (4) (2007) 558
- [39] a) S. Baluja ,A. Solanki , N. Kachhadia , Iran Chem. Soc. 3(4) (2006) 7
b) K.N. Venugopala ,B.S. Jayashree , Indian Pharm Sci. 70 (2008) 88
c) S.M. Abdallah ,G.G. Mohamed ,M.A Zayed , Spectrochim .Biomole .73 (5) (2009) 40
- [40] L.H. Abdel-Rahman, A.M. Abu-Dief , R.M. El-Khatib, S.M. Abdel-Fatah , Bioorg Chem . 69 (2016) 140
- [41] S. Sundriyal ,R.K. Sharma , R.J ain , Curr. Med. Chem. 13 (11) (2006) 35
- [42] M. Nucci, A.K. Marr , Clin Infect Dis. 41 (4) (2005) 6
- [43] A.J. Schetter , N.H. Heegaard, C.C. Harris, Carcinogenesis .31 (2010) 37
- [44] B.B. Aggarwal, R. Vijayalekshmi, B.Sung, Clin Canc Res. 15 (2) (2009) 425
- [45] K. Rakesh , H. Manukumar , D.C.Gowda , Bioorg med chem lett , 25(5) (2015) 1072
- [46] V.P. Pfeiffer, T. Tsumaki , J. Prakt . Chem. 84 (1933) 503
- [47] M.M. Abd-Elzaher , Synth. React Org Chem. 30 (9) (2000) 1805
- [48] G. Verma, A. Marella, M. Shaquiquzzaman, M. Akhtar, M. R. Ali, M. M. Alam, J. Pharm. Bioallied Sci. 6 (2014) 69
- [49] P.B. Sreeja ,M R Prathapachandra Kurup ,A. Kishore,C.Jasmin , Polyhedron. 23 (2004) 575
- [50] A. S Pedrares , N. Camina , J. Romero, M.L..Duran, J.G. Vazquez, A. Sousa , Polyhedron. 27 (2008) 3391

- [51] M. Sonmez ,M. Celebi, I. Berber , Eur . J. Med . Chem. 45 (2010) 1935
- [52] S.G. Teoh , G.Y.Yeap ,C.C. Loah, L.W. Foong, Polyhedron. 16 (1997) 2213
- [53] a) Z.H. Chohan, S.K.A. Sheazi, Synth. React.Org. Chem. 105 (1999) 29
b) M. El-Behery, H. El-Twigry , Spectrochimica . Acta Part A. 66 (2007) 28
- [54] D. Michelot, J. Toxicol , Clin. Exp. 9 (1989) 83
- [55] H. Shimogawa, S. Kuribayashi , T. Teruya , K. Suenaga , H. Kigoshi , Tetrahedron Lett. 47 (2006) 1409.
- [56] O. Diouf, D.S. Gningue, M.L. Gaye ,Compt . Rendus. Chim. 10 (2007) 473
- [57] M.M. Andrade, T.B. Maria, J. Comb. Chem. 12 (2010) 245
- [58] L. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 4007
- [59] W.A. Boggust,W. Cocker, J. Chem. Soc. (1949) 355
- [60] A. Mobaligh,R. Jackstell, A. Seayad, H.. Klein, M.. Beller, Tetrahedron.Lett. 45 (2004) 869
- [61] P. Nataliya , B.Wim Dehaen , A.V. Bakulev, Arkivoc. 2010 (2010) 275
- [62] R. Lazny, A. Nodzevska , Chem. Rev. 110 (2010) 1386
- [63] S.E. Denmark, T. Weber, D.W. .Piotrowski, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 2224
- [64] H. El Khadem, Z.M. El-Shafei, M.M. Mohammed-Ali, J.Org.Chem. 29 (1964) 1565
- [65] Y.P. Kitaev , A.J. Bellamy, R.D. Guthrie , J. Chem. Soc. 2788 (1965)
- [66] O. Sunita Devi , A.K. Manihar Singh ,India.J.Chem. Pharm.Res. 3 (6) (2011) 1055
- [67] H. Pausacker, J. Chem. Soc. 3478 (1950)
- [68] a) J.B. Conant, P.D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 2881
b) F.H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 1962
c) E.G.R. Ardagh, F.C. Rutherford, J.Am. Chem. Soc. 57 (1935) 1085
- [69] E.H. Cordes, W.P. Jencks, J.Am. Chem. Soc. 85 (1963) 2843
- [70] A. Walcourt, M. Loyevsky, D.B. Lovejoy, V.R. Gordeuk, D.R. Richardson, Int. J.Biochem. Cell.Bio. 36 (2004) 401
- [71] G. Visbal, E. Marchan, A. Maldonado, Z. Simoni, M. Navarro, J. Inorg. Biochem. 102 (2008) 547
- [72] K.A. Metwally , L. M. Abdel-Aziz , S.M. Lashine , M.I. Husseiny , R.H. Badawya, Bio. Med. Chem.14 (2006) 8675
- [73] D. Sriram , P. Yogeeswari , K. Madhu, Bio.Med. Chem . Lett. 15 (2005) 4502
- [74] P. Kumar , K. Shivakumer , Experiment . 11 (2013) 476
- [75] R. Bhaskar , N. Salunkhe , A.Yaul , A. Aswar , Spectrochim . Acta Part A. 6 (2015) 121
- [76] S.K. Patil , V. M.Naik ,N.B. Mallur ,Der.Pharma. Chem. 4(5) (2012) 1812
- [77] M.M. Habashy, M.S. Antonious, B.A. El-sayed , M.S. A.Abdel-Mottaleb, J. Lumin 36 (1986) 173
- [78] R. Centore , C. Garzillo ,J. Chem. Soc. 2 (1997) 79

- [79] J. Safari, S. Gandomi-Ravandi , RSC Adv. 4 (2014) 46224
- [80] I. Timtcheva, A. Pentchev, S.T. Metsov, S.N. Bakalova , V. Kolevab , P. Nikolov , Dyes . Pigm 28 (1995) 131
- [81] J.C. Justo , P. John , A. Soderquist, Tetrahedron Lett. 41 (2000) 3285
- [82] H. Loghmani-Khouzani, A.Minaeifar, R. Gawinecki , J. Mole . Struct. 1032 (2013) 138
- [83] J. Ardaraviciene ,B. Barvainiene , T. Malinauskas, V. Jankauskas, React Funct. Poly. 71 (2011) 1016
- [84] M. El Amane , Y. Kennouche , J. Chem. Sci. 4(2014) 72
- [85] A. Rossello ,S. Bertini , A. Lapucci , M. Macchia , A. Martinelli , S. Rapposelli , E. Herreros , B. Macchia , J .Med.Chem.45 (22) (2002) 4903
- [86] S. M.Abu-El-Wafa, R.M. Issa , M.C. Auliffe, Inorg Chim Acta . 99 (1985) 103
- [87] J.O. Bauer ,G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein ,ACS Catalys . 6 (2016) 8415
- [88] A.G.Torres , M. Valcarcel , F. Pino , Talanta .20 (9) (1973) 919
- [89] Shao-MingChi ,Yu-Fei Wang, Xin Gan, De-Hui Wang, Wen-Fu Fu, Cent. Eur. J. Chem. 7(4) (2009) 923
- [90] J. Safari , S. Gandomi-Ravandi ,M. Monemi , Monatsh Chem. 144 (2013)1375
- [91] G.Shiahuy Chen,J. K. Wilbur, C.L. Barnes , R.Glaser , J. Chem . Soci. 12 (1995) 2311
- [92] V. M. Kolb, D. H. Hua, W. L. Duax, J. Org. Chem. 52 (14) (1987) 3003
- [93] C. J. Abelt, J. M.Pleier, J. Am. Chem. Soc. 111(55) (1989) 1795
- [94] S. Satsumabayashi , S. Motoki , H. Nakano, J. Org. Chem. 41 (1976) 156
- [95] M. Lewis , C.L. Barnes , R. Glaser, Canal. J. Chem. 76 (10) (1998) 1371
- [96] R. Glaser , G.S. Chen, J. Comput. Chem. 19 (10) (1998) 1130
- [97] V. A. Sauro, M. S. Workentin, J. Org. Chem. 66(3) (2001) 831
- [98] I. Alkorta , F. Blanco, J. Elguero, Arkivoc. (2008) 48
- [99] Q. Wei , L. Shi , H. Cao , L. Wang , H. Yang , Y. Wang, Liq. Crystallo. 35 (2008) 581
- [100] R. Karmakar, C. R. Choudhury, S. R. Batten, S. Mitra, J . Mole.Struct. 826 (2007) 75
- [101] J. Grzegorzec, Z. Mielke, A. Filarowski, J. Mole. Struct. 976 (1-3) (2010) 371
- [102] H. Zachova, S. Man , J. Taraba , Tetrahedron. 65 (2009)792
- [103] E.C. Kessler, W.B. Euler , Chem Mater. 11 (1999) 336
- [104] J. Hai-zhen , R. Zhong-jiao , W. Wen , S. Long-gang , J.Shanghai Univ. 9 (2005)369.
- [105] A.B. El-Sayed, S.M. Abdelwahab ,A.M. El-Refae , J. Mater Scien Lett. 15 (1996) 561
- [106] M. Veronica Angelusiu ,T. Felicia Barbuceanu, C. Draghici, G. Laura Almajan , Eur.J. Med.Chem. 45 (2010) 2055
- [107] D. Ramakrishna, B. Ramachandra ,Inorg Chem Comm. 14 (2011) 690
- [108] N Raman, S. Ravichandran ,A.C. Thangaranja , J.Chem.Sci.116 (4) (2004) 215

- [109] N. Ozbek, O. Celik, O. Afacan, Spectrochim Acta Part A : Mole Biomole Spectro. 108 (2013) 123
- [110] Jai Devi ,Nisha Batra, Der . Pharma . Chem .5 (2013) 167
- [111] A. Ray, W.G. VanNaters ,T. Shiraiwa,J.R. Carlson, J.Neuron . 53 (3) (2006) 69
- [112] S.M. Annigeri, M.P. Sathisha , Transit . Met . Chem. 32 (2007) 81
- [113] R.V. Singh, N. Fahmi, M. Swami, S. Chauhan, J. Macromole . Scien .45 (2008) 159
- [114] A. Espinosa Ferao, R. García,J . Mol. Model. 23 (2017) 124.
- [115] A. Iwan, P. Rannou, H. Janeczek, M. Palewicz, A. Hreniak, P. Bilski, F. Oswald, D. Pocięcha,Synthet. Met. 160 (9-10) (2010) 85
- [116] A.B. EL-Sayed, M.M. AboAly, Vibr . Spectro. 30 (2002) 93
- [117] K.B. Iwona , K. Biernacka , Microporo . Mesoporo . Mater. 227 (2016) 272
- [118] B. Lakshmi, Prakash Gouda Avaji, K.N. Shivananda, Praveen Nagella, S.H. Manohar, K.N. Mahendra, Polyhedron . 30 (2011) 1507
- [119] P. Krishnamoorthy, P. Sathyadevi, K. Senthilkumar, Inorg . Chem . Comm. 14 (2011) 1318
- [120] B. Singh, A.K. Srivastav , Transit . Met. Chem. 21 (1996) 413
- [121] A. Koman, V. M. Kolb, L. Terenius, Pharm. Res. 3 (1986) 56
- [122] A. I. Khodair, P. Bertrand , Tetrahedron. 54 (19) (1998) 4859
- [123] J. Easmon, G. Pürstinger, G. Heinisch, T. Roth, H. H. Fiebig, W. Holzer , W. Jäger, M. Jenny, J. Hofmann, J. Med. Chem. 44 (13) (2001) 2164
- [124] T. Von Brand, B. Mehlman, M. O. Nolan, J. Parasit . 35 (5) (1949) 475
- [125] A. Padmaja , K. Laximi , R.R.Patreddy , C.S.Devi , J. Appl . Chem .7 (12) (2014) 12
- [126] H. Abd El-Wahab, M. Abd El-Fattah , A.H.Ahmed ,A.A. Elhenaway,N.A. Alian , J.Organometal Chem.10 (2015) 1016
- [127] V.A. Shelke , S.M.Jadhav, S.G.Shankarwar , A.S.Munde ,T.K.Chondhekar ,Bull. Chem. Soc. Ethiop. 25 (3) (2011) 381

II.1. Techniques de caractérisation des ligands et leurs complexes

Le but de ce chapitre est de présenter les résultats expérimentaux concernant la synthèse des ligands bases de Schiff dérivés d'hydrazone et d'azines symétriques et non symétriques et l'étude de leur potentialité de coordination en tant que ligands organiques.

Dans un premier temps nous présentons la synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands base de Schiff type hydrazone, à partir de dérivés carbonylés et de l'hydrazine puis celles de nouveaux ligands type azine obtenus à partir de dérivés d'hydrazone préalablement préparés qu'on fait réagir avec des composés carbonylés. Nous avons choisi comme substrat carbonylé le benzile et le 2-hydroxy naphthaldéhyde pour la préparation de deux bases hydrazones (H1, H2) et une seule azine symétrique (As1) comme réactif l'hydrazine hydratée dans un rapport stœchiométrique (1:1) et (2:1) respectivement.

Quant à la synthèse de nouvelles azines non symétriques (L1, L2, L3), la stratégie retenue est la condensation d'hydrazones synthétisées auparavant avec des composés carbonylés aromatiques ou hétérocycliques aromatiques, en l'occurrence le benzaldéhyde, la 2-hydroxyacétophénone et le 2-thiophène carbaldéhyde, dans un rapport stœchiométrique de (1:1).

Dans une seconde partie nous présentons la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes de Cu(II) et Ni(II) à base des ligands hydrazones et azines symétriques et non symétriques.

La préparation des ligands et des complexes se fait par une dissolution des réactifs dans un solvant organique convenable, généralement l'éthanol absolu à 98% et le DMSO. L'avancement des réactions est suivi par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques de gel de silice 60 F254 (Merck) (40-63 μm), le dichlorométhane comme éluant et la révélation par des radiations UV (250nm). Les spectres d'absorption dans l'infrarouge (IR) des différents ligands et complexes, ont été enregistrés au moyen d'un Spectromètre Shimadzu FT-IR-8300, muni d'un système d'acquisition à transformée de Fourier. Le KBr est le support utilisé pour la préparation des échantillons sous forme de pastilles, les spectres sont tracés entre 450 et 4000 cm^{-1} et seules les bandes caractéristiques des principaux groupements sont mentionnées " ν_{max} en cm^{-1} ".

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. L'étude par absorption UV-Vis des ligands et des complexes base de Schiff a été conduite sur un spectrophotomètre Unicam UV-300. La cellule d'étude, en quartz, est de 1 cm d'épaisseur, le solvant adéquat pour mener cette étude est le diméthylsulfoxyde (DMSO). Les spectres électroniques ont été tracés dans l'intervalle de 200 à 800 nm.

Enfin les points de fusion (P.F) ont été mesurés à l'aide d'un fusiomètre Bushi M-560.

II.2. Méthodes générales de synthèse et caractérisation des ligands et leurs complexes**II.2.1. Synthèse et caractérisation des ligands base de Schiff**

Nous décrivons dans cette première partie la synthèse et la caractérisation spectroscopique des différents ligands hydrazones et azines symétriques et non symétriques.

Plusieurs méthodes décrites permettent l'accès facile à ces deux types de bases de Schiff .

II.2.1.1. Synthèse des ligands type hydrazone**a. Synthèse du ligand : 2-hydrazono-1,2-diphényléthanone (H1)**

La préparation du premier ligand d'hydrazone est réalisée en utilisant comme dérivé carbonyle le benzile (1,2-diphényl éthanedione) non disponible au laboratoire .Nous étions contraint de synthétiser ce composé en procédant à la condensation benzoinique suivie d'une oxydation du produit de réaction pour obtenir le composé souhaité le benzile.

➤ Principe

L'action équimoléculaire de l'Hydrazine sur le benzile selon des conditions bien connues [1] aboutit à l'obtention de l'hydrazone correspondante, selon un processus de condensation d'une amine primaire (l'hydrazine) avec le benzile (α -dicétone)..La réaction globale s'écrit comme suit : (Schéma II.1)

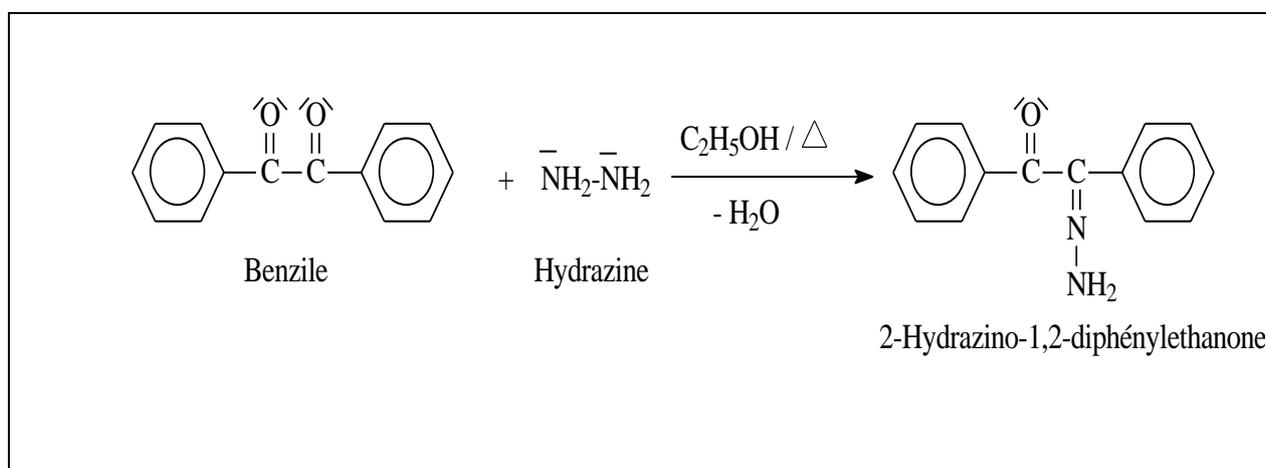


Schéma II.1. Procédure générale de la synthèse du H1

➤ Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml, surmonté d'un réfrigérant on dissout 1,05g (0,005mol) de benzile dans de l'éthanol. Après la dissolution totale on ajoute 0,24 ml (0,005mol) d'hydrazine monohydratée puis 0,1ml d'acide acétique comme catalyseur et on laisse réagir à reflux pendant 2h. Par refroidissement on obtient un précipité jaune qu'on sépare de la phase liquide par filtration .Le produit est recristallisé dans l'éthanol.

P_f = 137 °C (Fusiomètre M-560)

Rdt = 72,32%

R_f = 0,74 (Eluant : CH₂Cl₂)

Révélation : UV 250 nm

➤ Mécanisme réactionnel

Le mécanisme proposé correspond à une attaque nucléophile du doublet de l'un des deux atomes d'azote de la molécule d'hydrazine sur l'une de deux fonctions carbonylées du benzile pour donner une hydrazone avec élimination d'une molécule d'eau. Il peut être représenté par l'ensemble des étapes suivantes (schéma II.2)

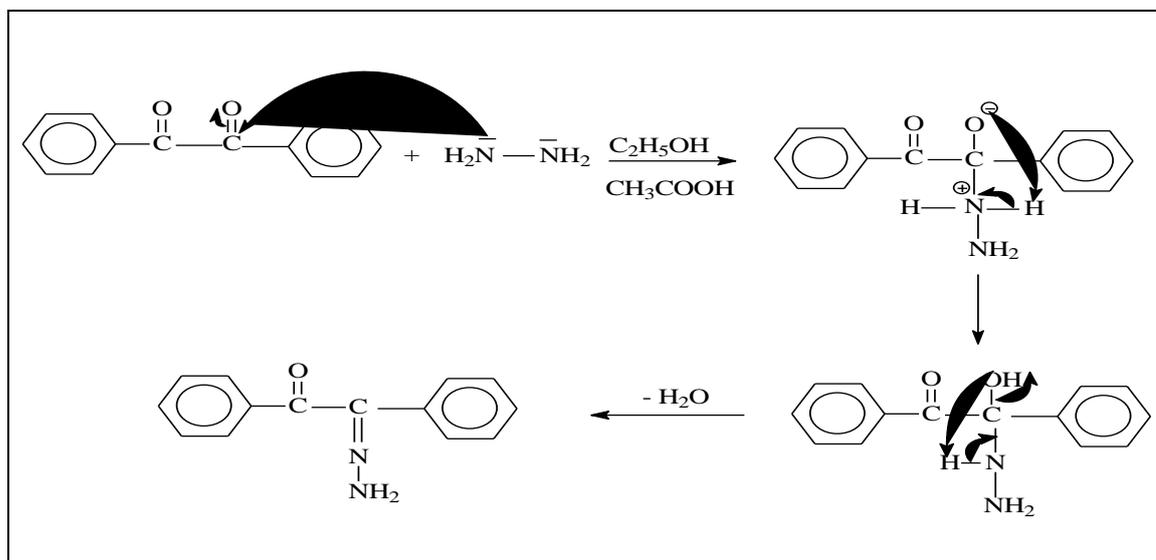


Schéma II.2. Mécanisme réactionnel du benzile monohydrazone (H1)

b. Synthèse du ligand : 2-hydroxy-1-naphthaldehyde hydrazone (H2)

Pour la préparation de ce ligand dérivé d'hydrazone, nous avons utilisé un substrat aromatique : le 2-hydroxynaphtaldéhyde.

✓ Principe

C'est une réaction de condensation équimoléculaire de l'hydrazine hydratée avec le 2-hydroxy naphthaldehyde à température ambiante et sous agitation magnétique, selon une réaction d'addition nucléophile effectuée sur le groupement carbonyle. La réaction globale s'écrit comme suit (Schéma II.3).

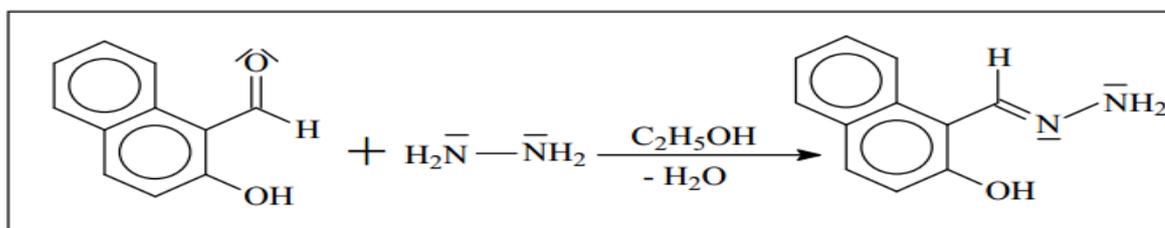


Schéma II.3. Synthèse du ligand la 2-hydroxy-1-naphthaldehyde hydrazone (H2)

✓ Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml, on introduit 0,86g (5 mmole) de 2-hydroxy naphthaldehyde dissout dans 20 ml d'éthanol, auquel on ajoute 0,24 ml (5 mmole) d'hydrazine hydratée, puis on laisse le mélange sous

agitation magnétique à température ambiante pendant 20 mn. L'avancement de la réaction est suivi par CCM en utilisant comme éluant le dichlorométhane (CH_2Cl_2). On obtient un précipité jaune qu'on filtre sur buchner et qu'on lave plusieurs fois avec de l'éthanol froid jusqu'à ce qu'il n'y a plus de traces d'hydrazine.

$P_f = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fusiomètre M-560)

Rdt = 73,55 %

$R_f = 0,7$ (Eluant : CH_2Cl_2) Révélation : UV 250nm

✓ Mécanisme réactionnel

La réaction consiste à condenser de l'hydrazine sur un aldéhyde en milieu alcoolique. La première étape de la réaction est une attaque nucléophile du doublet de l'atome d'azote sur le carbonyle de l'aldéhyde. L'alcoolate hydrazine résultant se réarrange par transfert de proton intramoléculaire pour conduire à un amino-alcool instable qui se déshydrate spontanément pour conduire au produit final la 2-hydroxy-1-naphthalaldehyde hydrazone. Le mécanisme détaillé est représenté par l'ensemble des réactions suivantes (Schéma II.4) :

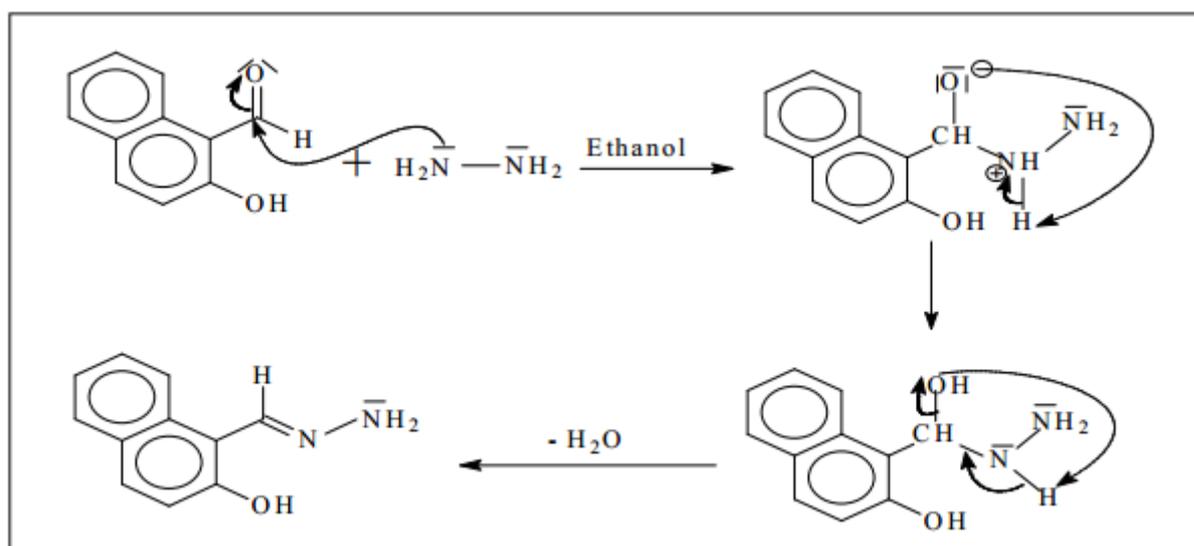


Schéma II.4. Mécanisme réactionnel de la synthèse du ligand la 2-hydroxy-1-naphthalaldehyde hydrazone

II.2.1.2. Caractérisations vibrationnelles des ligands type hydrazones

II.2.1.2.1. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge

Généralement la spectroscopie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Ces interactions sont nombreuses, les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'absorption, celui-ci peut être défini par sa fréquence, sa longueur d'onde et son nombre

d'onde [2], les méthodes spectroscopiques utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques sont basées sur l'émission et l'absorption des rayonnements UV- Visible et infrarouge par espèces atomique et moléculaire [3]. L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule et chaque molécule produit un spectre d'absorption que lui est caractéristique [4].

Les spectres IR ont été effectués avec un spectromètre Shimadzu FTIR-8300 . Les composés solides ont été pastillés dans le bromure de potassium (KBr) et les fréquences d'absorption (ν) sont données en cm^{-1} .

a) Etude spectroscopique infrarouge du ligand H1

On relève du spectre infrarouge du ligand H1 (Fig II.1) dans du KBr une bande qui apparaît à 333 cm^{-1} due à la vibration d'élongation ν (N-H) du groupement amine primaire (N-NH₂), alors que celle à 3063 cm^{-1} , elle est caractéristique des liaisons (C-H_{arom}). La bande forte observée à 1682 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du groupement carbonyle (C=O). Le groupement imine (C=N) apparaît dans le spectre enregistré sous forme d'une bande forte à 1587 cm^{-1} [5-6]

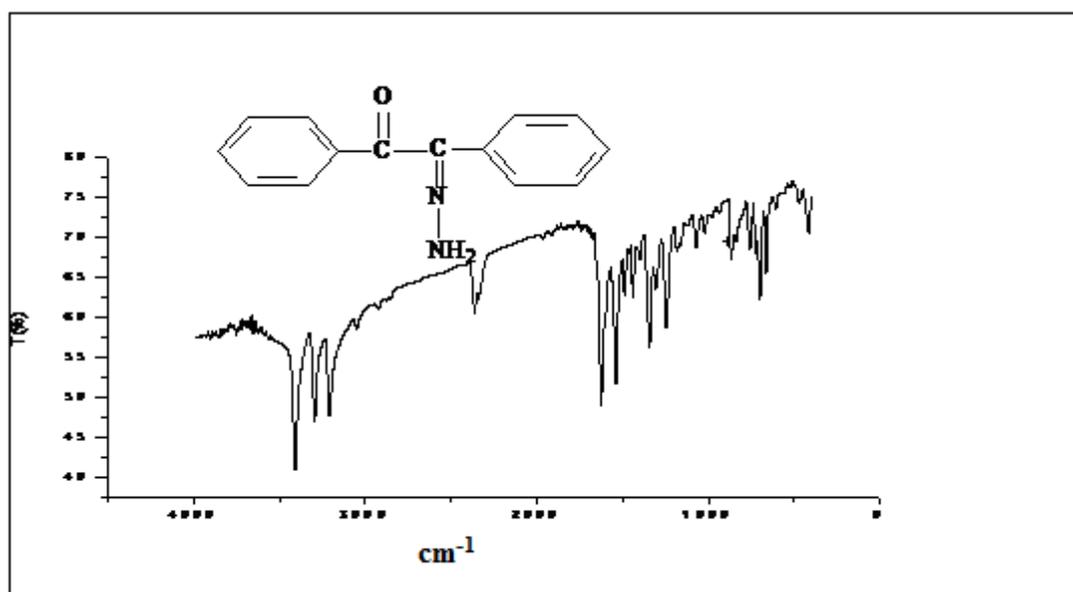


Figure II.1. Spectre infrarouge du ligand H1 dans KBr

La totalité des valeurs des principales bandes de vibration caractéristiques des groupements fonctionnels du ligand H1 sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tab II.1).

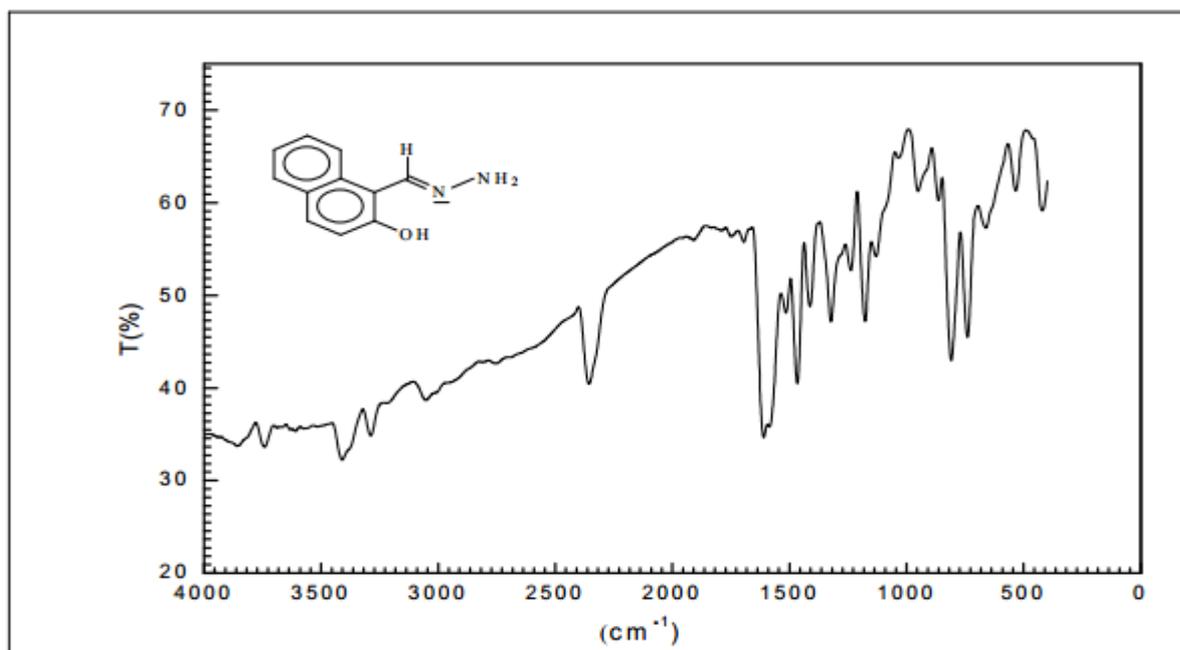
Tableau II.1. Principales bandes de vibration en IR caractéristiques du ligand H1

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité d'absorbtion
v N-H	3330	Moyenne
v C=O	1682	Forte
v C=N	1587	Forte
v C=C aromatique	1446	Forte
v C-H aromatique	3036	Moyenne

(v : vibration d'élongation)

b) Etude spectroscopique infrarouge du ligand H2

Le spectre infrarouge représenté sur la figure (Fig II.2) correspondant au ligand H2, montre la présence d'une bande d'élongation moyenne correspondant au groupe amine (N-H) à 3284 cm⁻¹[7] et deux autres bandes d'élongations dont l'une à 1172 cm⁻¹ (moyenne) correspondant au groupe (N-N) [8], et l'autre à 1609 cm⁻¹ (Forte) correspondant au groupe iminique (C=N)[9].

**Figure II.2.** Spectre infrarouge du ligand H2

Les principales bandes caractéristiques du ligand H2 sont rassemblées dans le tableau suivant (Tab II.2)

Tableau II.2. Bandes caractéristiques du ligand H2

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de la bande
v C=N	1609	Forte
v N-N	1172	Moyenne
v O-H δ O-H	3410 1411	Moyenne Moyenne
v N-H	3284	Moyenne
v C-O	1320	Moyenne
v CH-Ar	3054	Faible

(v : vibration d'élongation , δ : vibration de déformation)

II.2.1.2.2. Caractérisation d'absorption par UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-vis) est une technique ancienne encore très utilisée dans des laboratoires et dans l'industrie pour la caractérisation de composés et matériaux. Elle a bénéficié de récents progrès technologiques tels que la miniaturisation, les fibres optiques et des moyens de calcul apportés par l'outil informatique. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettent de produire des données de qualité reconnue et quantifiée. Un spectre ultraviolet est une courbe, précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise au rayonnement ultraviolet : Le tracé de cette courbe représente, en effet l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde λ ou de la fréquence.

a) Etude spectroscopique UV-vis du ligand H1

Le spectre UV- visible de l'hydrazone H1 réalisé dans le DMSO comme solvant, fait apparaître deux bandes d'absorption à $\lambda = 358$ nm qui peut être attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupe azométhine C=N qui caractérise le ligand H1 d'une absorbance $A = 0,65$ [10] et une deuxième bande à $\lambda = 296$ nm qui signale une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ pour le groupement phényle avec $A = 1,18$ [11], ce qui est montré dans la figure (Fig II.3).

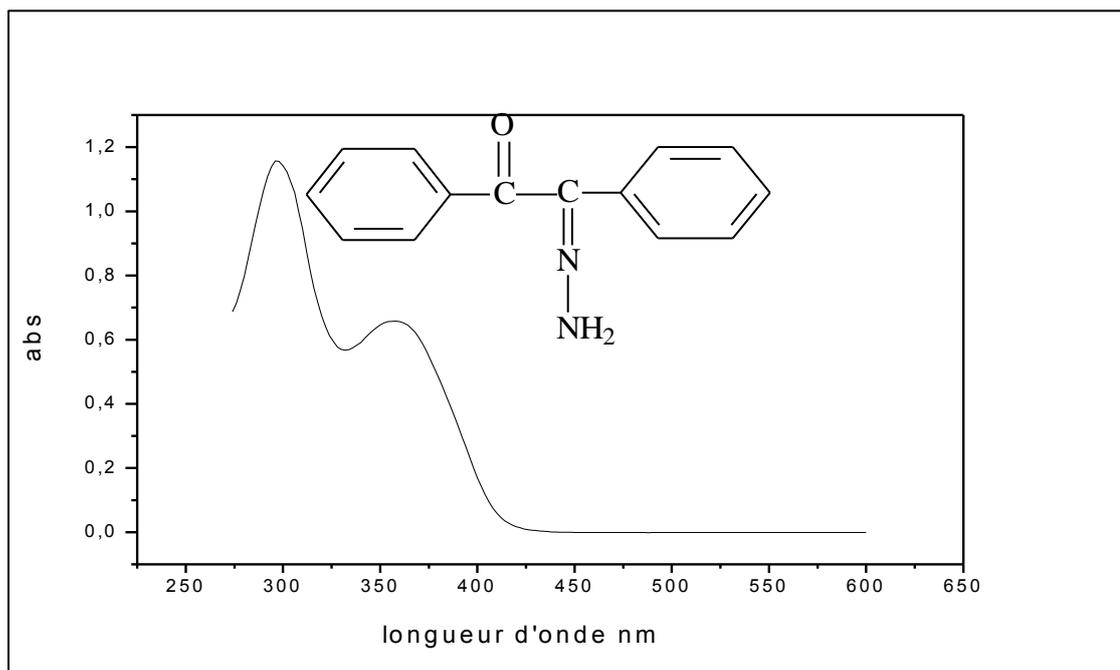


Figure II.3. Spectre UV-vis du ligand H1

b) Etude spectroscopique UV-vis du ligand H2

Le spectre UV de H2 (Fig II.4) présente différentes bandes d'absorption. Le dérivé hydrazone affiche principalement trois catégories de bandes [7-11]. Les bandes UV les plus courtes, $\lambda=318$ nm avec une absorbance de $A=0,3$ et $\lambda=351$ nm avec une absorbance de $A=0,3$, qui sont probablement dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et une bande UV moins intense à $\lambda=410$ nm attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupe azométhine $C=N$ qui caractérise le ligand H2 dont l'absorbance $A=0,2$. La bande UV large qui apparaît $\lambda=519$ nm, serait due un phénomène reflétant un transfert de charge.

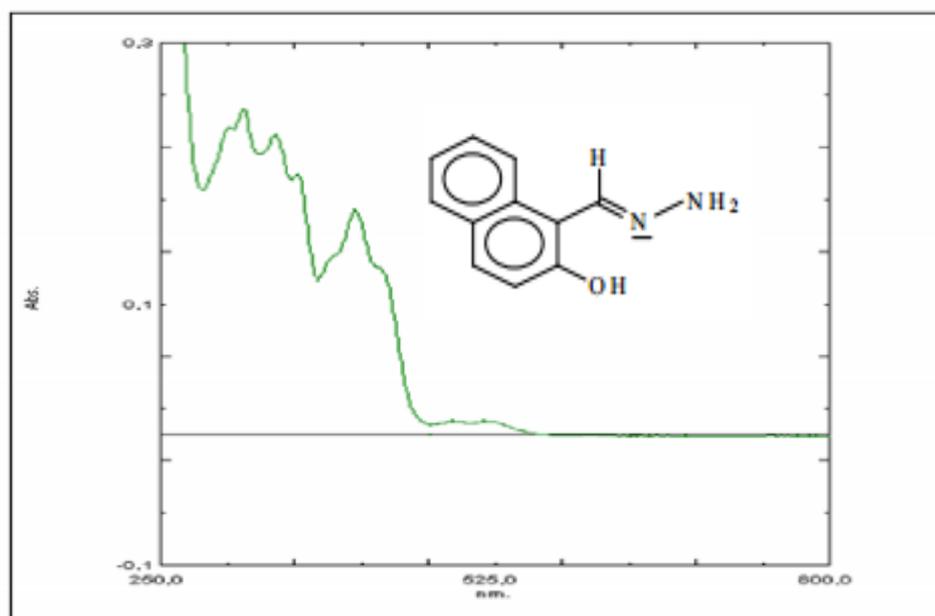


Figure II.4. Spectre UV-vis du ligand H2

II.2.1.3. Synthèse des ligands type azines

Les azines sont des composés organiques issus de la condensation de deux composés carbonylés avec de l'hydrazine [12]. Elles se séparent en deux sous-familles, les cétazines et les aldazines, respectivement quand les deux composés carbonyles sont soit des cétones, soit des aldéhydes.

Elles peuvent être soit en chaîne linéaire soit en chaîne cyclique ainsi qu'arylique de formule générale $R_1R_2C=N-N=CR_3R_4$. Leurs préparations se font selon la séquence réactionnelle suivante (Schéma II.5):

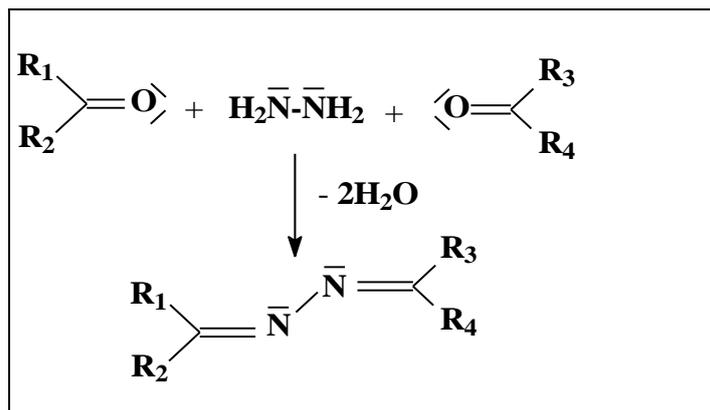


Schéma II.5. Procédure générale de formation d'une azine

Elles sont classées en deux types d'azines : azines symétriques et non symétriques.

II.2.1.3.1. Synthèse des azines symétriques

La synthèse d'une azine symétrique, se fait d'une manière générale dans des conditions réactionnelles normales comme indiqué dans la littérature [13]. Elle correspond à la condensation d'une molécule d'hydrazine sur deux molécules identiques comportant une fonction carbonylée, sous l'effet de la chaleur et l'agitation magnétique avec l'élimination de deux molécules d'eau.

a) Synthèse de l'azine symétrique : (E,E)-2-hydroxy acétophénone azine (As1)**- Principe**

La synthèse de cette base de Schiff, l'azine symétrique correspond à une condensation de deux moles de 2-hydroxy acétophénone en présence d'une amine primaire l'hydrazine. Il s'agit d'une réaction d'addition nucléophile effectuée sur les deux groupements carbonyle. L'attaque nucléophile se fait par les deux doublets non liants portés par les deux azotes selon un protocole rapporté dans la littérature [14]. La réaction globale s'écrit comme suit (schéma II.6)

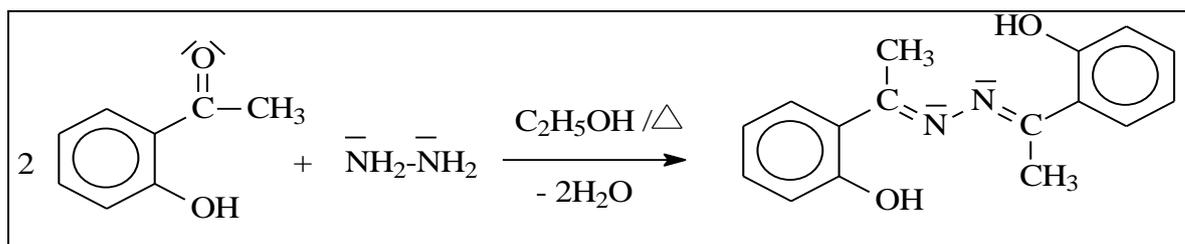


Schéma II.6. Synthèse de l'azine symétrique : (E,E)-2-hydroxy acétophénone azine (As1)

- Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml contenant 20 ml de l'éthanol on introduit 0,5ml (10 mmol) d'hydrazine monohydrate puis on additionne 2,4 ml (20 mmol) de 2-hydroxy acétophénone. Le mélange réactionnel auquel on ajoute quelques gouttes de l'acide acétique comme catalyseur, est maintenu à une température ambiante et sous agitation moyenne pendant. Au début de la synthèse on observe une couleur marron et après un certain temps elle se transforme en une couleur jaune. La réaction est suivie par CCM (éluant CH_2Cl_2) et après 2h on obtient un précipité jaune. Après refroidissement du mélange réactionnel au bain de glace, le produit solide obtenu est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'éthanol froid. On recristallise dans l'éthanol et on obtient des cristaux de couleur jaune, caractérisés par :

$T_f = 198^\circ\text{C}$ (Fusiomètre M-560)

Rdt = 70 %

$R_f = 0,69$ (Eluant : CH_2Cl_2) Révélation : UV 250 nm

- Mécanisme réactionnel

Il est à noter que la synthèse de cette azine peut être réalisée à partir de l'acétophénone hydrazone préparée au préalable dans des conditions réactionnelles différentes [15] et qu'on fait réagir ensuite avec une deuxième molécule d'acétophénone.

Le détail du mécanisme probable dans notre cas correspondra dans une première étape à l'attaque nucléophile de l'hydrazine sur le carbonyle de la cétone pour donner un hydrazino-alcool qui à son tour réagit avec une autre molécule de cétone par attaque nucléophile du groupement libre $-\text{NH}_2$ de l'hydrazone. Le mécanisme peut être représenté dans ce cas par l'ensemble des réactions suivantes (schéma II.7).

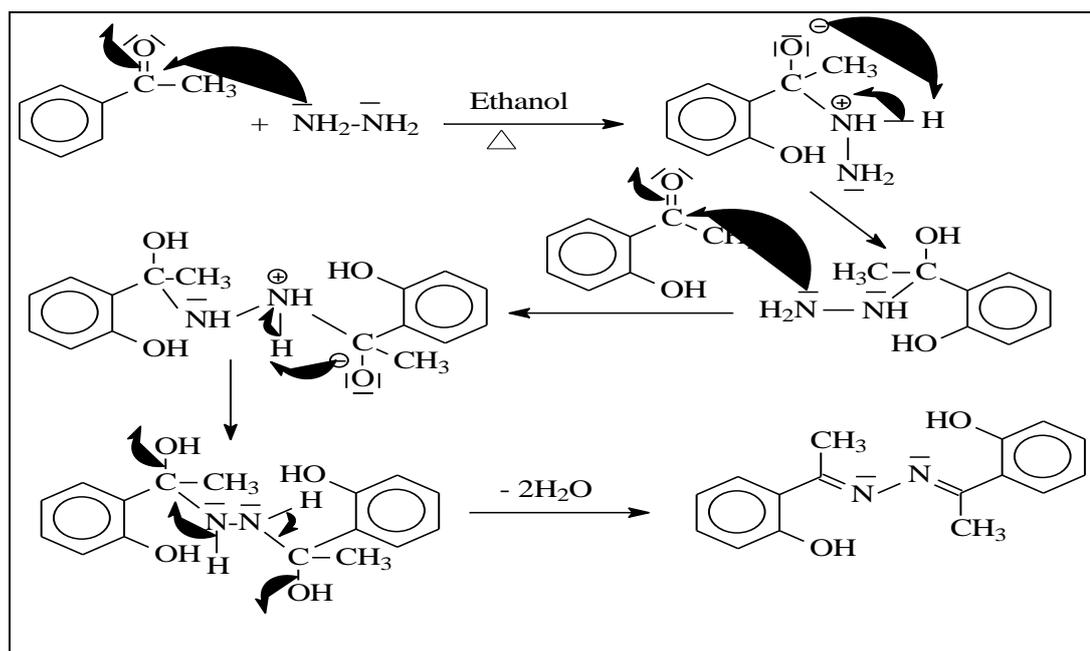


Schéma II.7. Mécanisme réactionnel de la synthèse du ligand As1

II.2.1.3.2. Synthèse des azines non symétriques

La synthèse des azines non symétriques est réalisée par la condensation d'une molécule d'hydrazine sur deux molécules différentes comportant chacune un groupement carbonyle, sous l'effet de la chaleur et l'agitation magnétique avec élimination de deux molécules d'eau. Plusieurs méthodes de synthèses des azines non symétriques sont rapportées dans les littératures montrant qu'elles se produisent d'une manière générale en deux étapes dont la première correspond à la formation initiale d'une hydrazone qui réagit dans une seconde étape avec le deuxième dérivé carbonyle [16-17]. Il est à noter aussi que leur préparation se produit dans des conditions différentes de celles requises pour leurs homologues symétriques. Cependant dans notre cas nous nous sommes inspirés du travail rapporté dans la littérature [15], qui indique la possibilité de préparer des azines non symétriques en une seule étape en faisant réagir deux dérivés carbonyles différents simultanément avec du sulfate d'hydrazine en présence d'une base dans les proportions moléculaires :1/1/1, sans prendre compte de la différence de réactivité entre les groupements C=O. Nous avons alors emprunté cette nouvelle méthode qui s'avère performante et pratique, sur laquelle nous avons apporté une légère modification des conditions réactionnelles comme indiqué dans la partie expérimentale.

a) Synthèse de l'azine non symétrique : (E)-2-hydroxynaphtalene-1-carbaldehyde [(1E)-2-thienylmethylene]hydrazine(L1)

-Principe

La molécule azine non symétrique est constituée de deux unités dérivant de deux composés carbonyles différents. La réaction se fait par une condensation de trois réactifs ensemble en l'occurrence ; l'hydrazine et 2-hydroxy naphthaldéhyde et 2-thiophène carboxaldéhyde par une méthode template dans un rapport équimolaire. La réaction globale s'écrit comme suit (Schéma II.8):

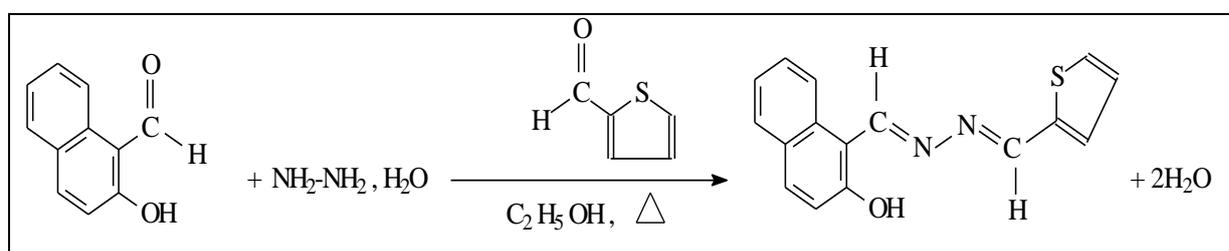


Schéma II.8. Procédure générale de la synthèse du ligand L1

- Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant à reflux, contenant 20 ml de DMSO, on introduit 0,17g (0,01mole) de 2-hydroxy naphthalencarboxaldéhyde, et on laisse sous chauffage et agitation jusqu'à la dissolution totale de ce dernier puis on additionne 0,5 ml (0,01 mole) de l'hydrazine hydraté, puis 0,92ml (0,01mole) de 2-thiophencarboxaldéhyde. On porte le mélange jusqu'au reflux et laisse sous chauffage pendant 2h tout en contrôlant la réaction par CCM (éluant CH₂Cl₂). En fin de la réaction et

après refroidissement du mélange réactionnel, on obtient un précipité brun qu'on filtre sur bûchner et qu'on lave plusieurs fois avec du DMSO froid. Le produit est recristallisé dans le DMSO.

$P_f = 315\text{ }^\circ\text{C}$ (Fusiomètre M-560)

Rdt = 69,21 %

$R_f = 0,7$ (Eluant : CH_2Cl_2)

Révélation : UV 254nm

- Mécanisme réactionnel

Le mécanisme probable serait la condensation dans un premier temps du composé carbonyle le 2-hydroxy naphthalèncarboxaldéhyde avec une molécule d'hydrazine pour former de l'hydrazone H2 qui à son tour se condense avec la deuxième molécule carbonyle hétérocyclique le 2-thiophèncarboxaldéhyde

Ce processus mécanistique serait fiable s'il s'avère que la différence de réactivité des groupements $\text{C}=\text{O}$ est relativement différente. Un autre processus mécanistique serait aussi valable et qui correspondrait à l'attaque des deux doublets de l'azote d'une molécule de l'hydrazine sur les deux fonctions carbonylées du 2-hydroxy naphthalène carboxaldéhyde et du 2-thiophène carboxaldéhyde pour conduire à l'azine non symétrique souhaitée. Le mécanisme peut être représenté par l'ensemble des réactions suivantes, dont la première condensation se produirait entre l'hydrazine le naphthalène carbaldéhyde pour donner une première hydrazone qui à son tour réagirait avec le thiophène carbaldéhyde .(Schéma II.9)

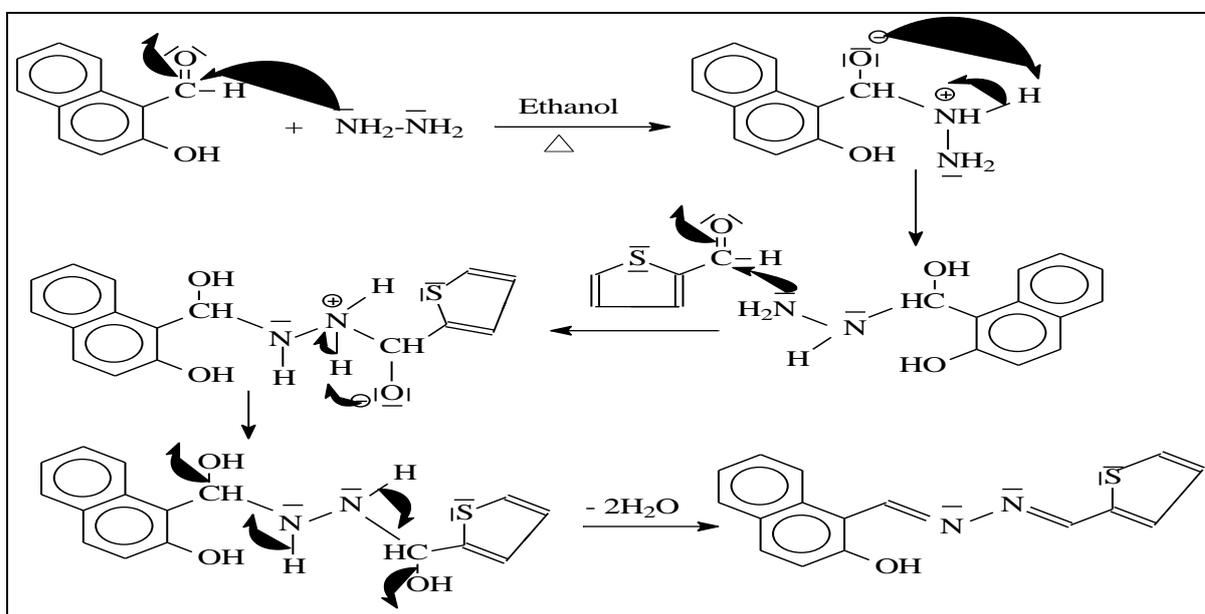


Schéma II.9. Mécanisme réactionnel de la synthèse du ligand L1

b) Synthèse de l'azine non symétrique : ((Z)-2-[(E)-2-(1-hydroxyphényl) ethylidene-hydrazin-1-ylidene]-1,2-diphenylEthanone (L2)

- Principe

La préparation de la nouvelle azine non symétrique L2 correspond aussi à une condensation de

l'hydrazine avec deux dérivés carbonylés : le benzile et le 2-hydroxy acétophénone .La réaction globale s'écrit comme suit (Schéma II.10) :

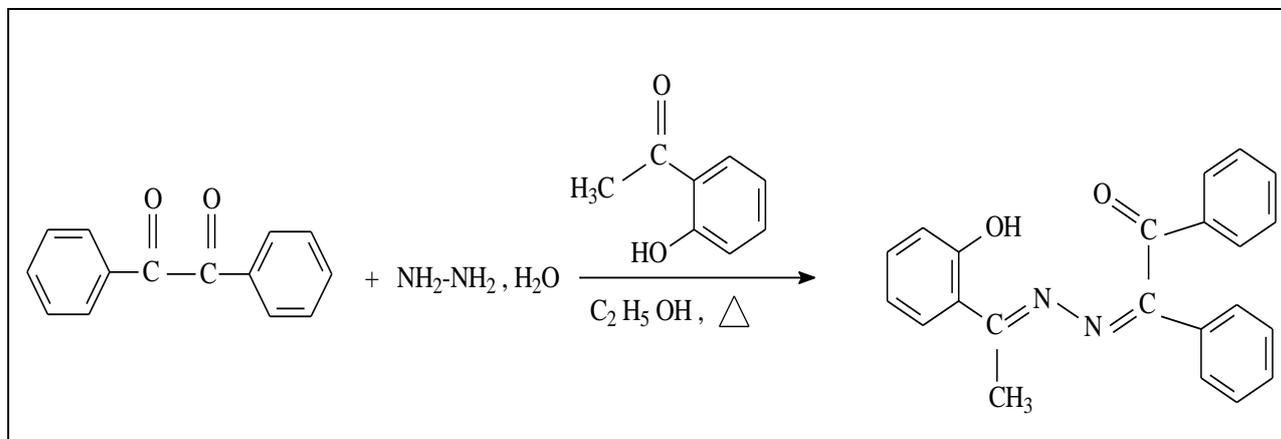


Schéma II.10. Procédure générale de la synthèse du ligand L2

- Mode opératoire

Dans un ballon de 250 ml, surmonté d'un réfrigérant on dissout dans 15 ml l'éthanol, 2,10g (0,01mol) de benzile. On ajoute 0,48ml (0,01mol) d'hydrazine monohydrate puis 1ml (0,01mol) de 2-hydroxy acétophénone, on additionne quelques gouttes d'acide acétique (0,1ml) en tant que catalyseur et on augmente la température graduellement jusqu'au reflux. La réaction est suivie par CCM et après deux heures du temps, on obtient un précipité jaune qu'on récupère après refroidissement du mélange réactionnel. Le produit est recristallisé dans l'éthanol.

P_f = 153 °C (Fusiomètre M-560)

Rdt = 73,98%.

R_f = 0,82 (Eluant : CH₂Cl₂) Révélation : UV 250 nm

- Mécanisme réactionnel

Le mécanisme proposé pour la description des différentes étapes conduisant à la molécule azine non symétrique est similaire à celui détaillé dans le cas précédent. Il est représenté par l'ensemble des réactions suivantes (Schéma II.11) :

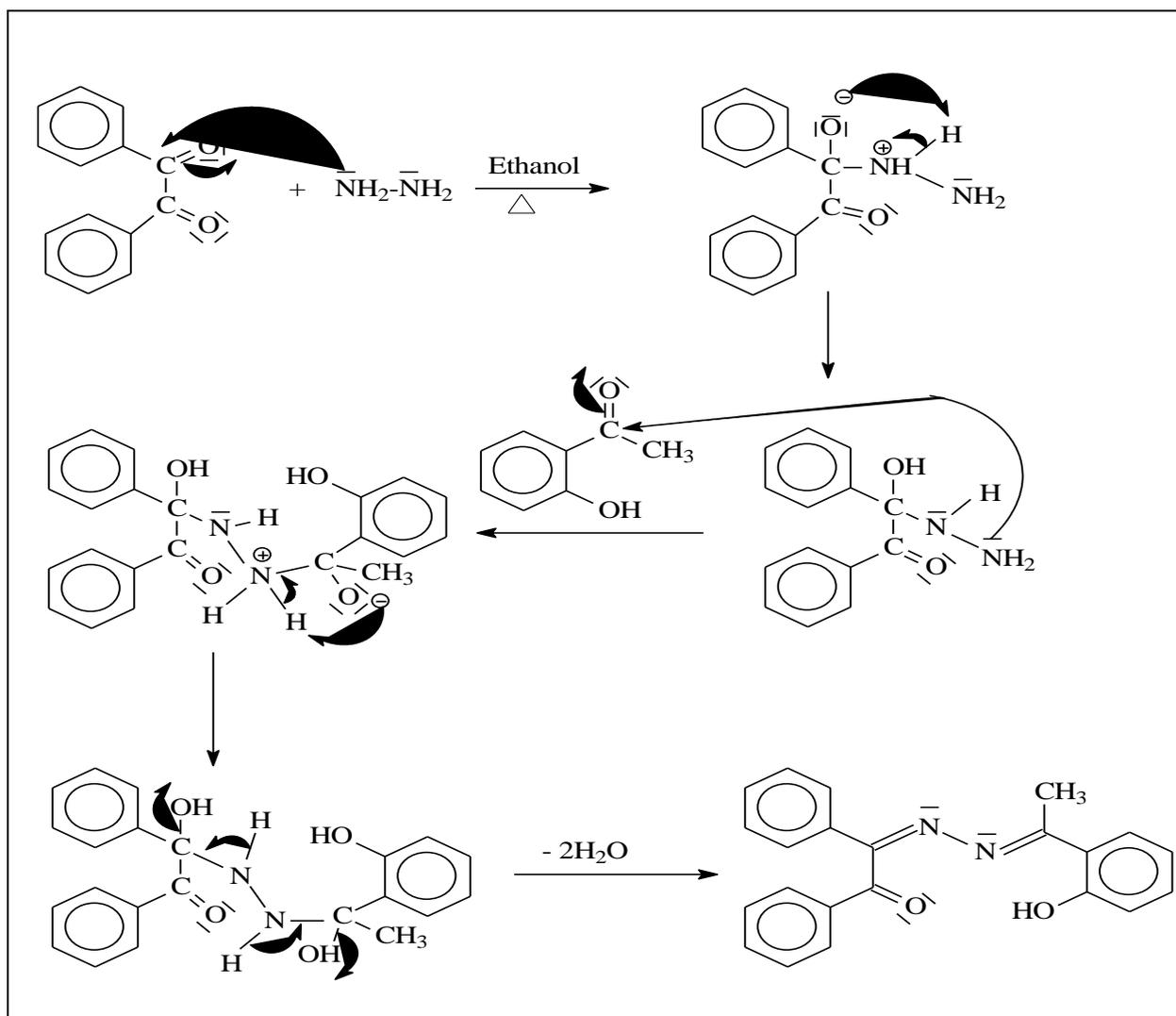


Schéma II.11. Mécanisme réactionnel de la synthèse du ligand L2

c) Synthèse de l'azine non symétrique : (Z)-2-[(E)-2-benzylidenehydrazin-1-ylidene]-1,2-diphenyl
ethanone (L3)

- Principe

La synthèse de cette base de Schiff de type azine non symétrique correspond à une condensation du benzile en présence de l'hydrazine et de benzaldéhyde. C'est une réaction d'addition nucléophile qui conduit à la formation de l'azine non symétrique souhaitée. La réaction globale s'écrit comme suit :

(Schéma II.12):

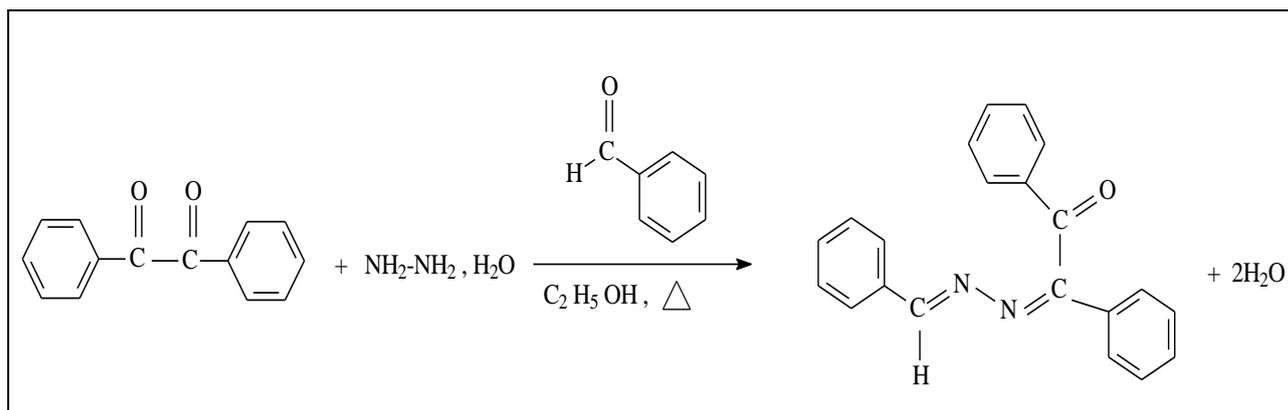


Schéma II.12. Procédure générale de la synthèse du ligand L3

- Mode opératoire

Dans un ballon de 250 ml, surmonté d'un réfrigérant on dissout dans 15ml l'éthanol 2,10g (0,01mol) de benzile. On ajoute 0,48ml (0,01mol) d'hydrazine monohydrate puis 1ml (0,01mol) de benzaldéhyde à cette solution, on additionne quelques gouttes d'acide acétique (0,1ml) utilisé comme catalyseur et on augmente la température graduellement. La réaction est suivie par CCM et après deux heures de temps, on obtient un précipité jaune qu'on récupère après refroidissement du mélange réactionnel. Le produit est recristallisé dans l'éthanol.

P_f = 143 °C.

Rdt = 66,98%.

R_f = 0,72 (Eluant : CH₂Cl₂)

Révélation : UV 250 nm

- Mécanisme réactionnel

Le mécanisme probable est le même que dans les deux cas précédents. (Schéma II.13)

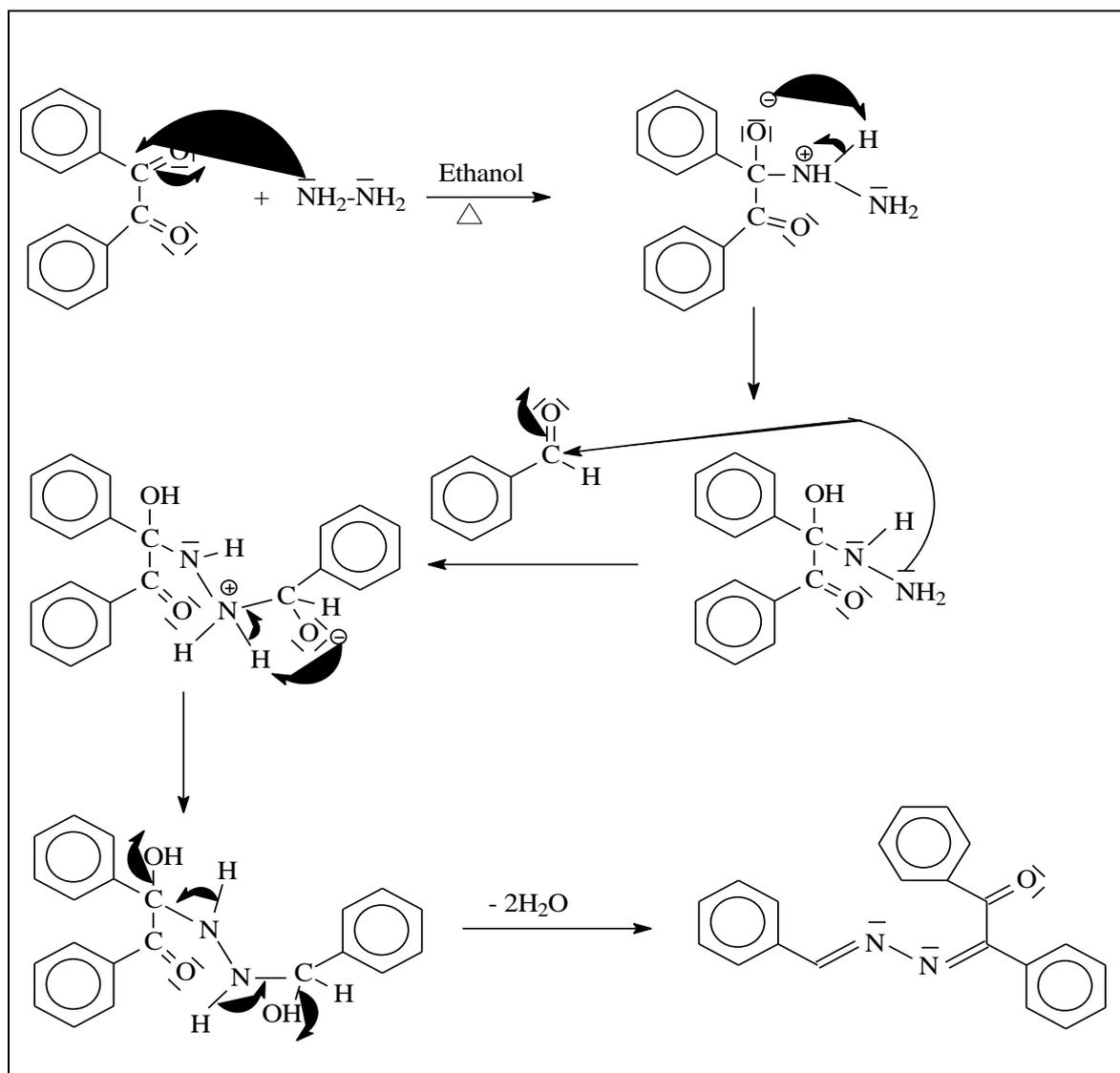


Schéma II.13. Mécanisme réactionnel de la synthèse du ligand L3

II.2.1.4. Caractérisations spectroscopiques des ligands type azine

II.2.1.4.1. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge du ligand As1

On relève du spectre infrarouge du ligand (As1) représenté sur la figure ci-dessous (FigII.5), la présence de la bande **OH** qui apparaît sous forme d'une bande large moyenne à 3430 cm^{-1} et 2901 cm^{-1} . La bande caractéristique du groupement **N-N** est observé à $\nu(\text{N-N}) = 1030\text{ cm}^{-1}$ [18-19], celle de **C=N** à $\nu(\text{C=N}) = 1634\text{ cm}^{-1}$ avec une très forte intensité, tandis que **C-O** apparaît à environ $\nu(\text{C-O}) = 1387\text{ cm}^{-1}$ [8].

Le groupement **C-CH₃** est observé à $\nu(\text{C-(CH}_3\text{) Ph}) = 878\text{ cm}^{-1}$ [8]. L'apparition de ces bandes à des nombre d'ondes plus bas suggère la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire de type **O-H...N** (FigII.6) entre l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle et l'atome d'azote de l'azométhane [20].

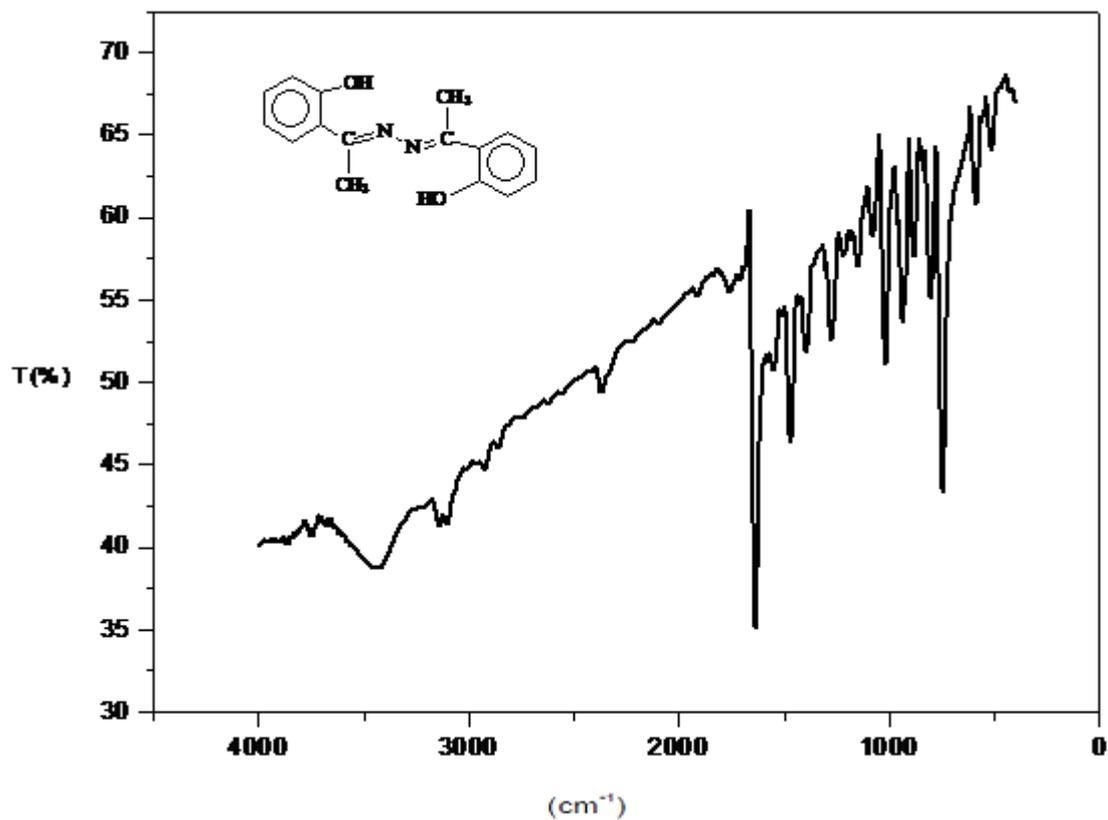


Figure II.5. Spectre infrarouge du ligand As1 dans KBr

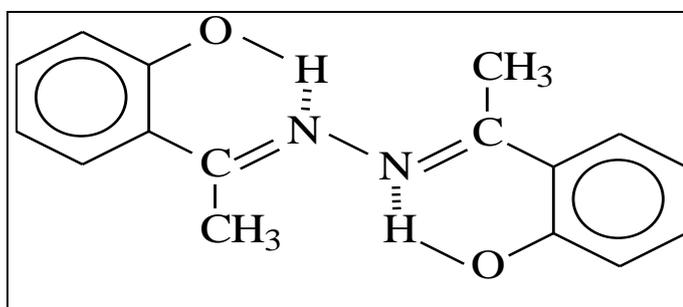


Figure II.6. Présentation des liaisons hydrogènes intramoléculaire

La totalité des valeurs des principales bandes de vibration caractéristiques des groupements fonctionnels du ligand As1 sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tab II.3).

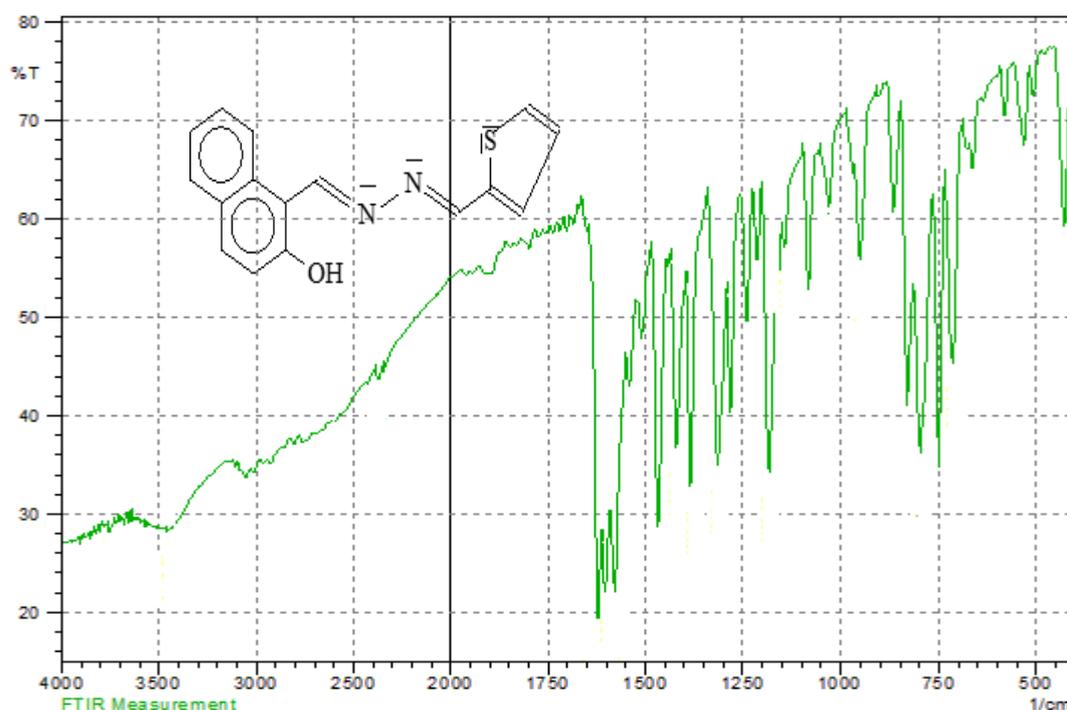
Tableau II.3.Principales bandes de vibration caractéristiques en IR du ligand As1

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité d'absorption
$\nu_{C=N}$	1634	Forte
ν_{N-N}	1030	Moyenne
ν_{O-H}	3430	Large
δ_{O-H}	2901	Moyenne
ν_{C-O}	1387	Faible
$\nu_{CH\ Ar}$	3097	Faible
ν_{C-CH_3-Ph}	878	Faible

(ν : vibration d'élongation , δ : vibration de déformation)

II.2.1.4.2. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge du ligand L1

On relève du spectre infrarouge du ligand L1 (azine non symétrique) représenté sur la figure (FigII.7) la présence de deux bandes de vibration d'élongation aux alentours de 1603 cm⁻¹ (forte) et 1183 cm⁻¹ (moyenne) correspondant respectivement au groupe iminique (C=N) [9] et (N-N) [8]. Par comparaison avec le spectre de l'hydrazone H2, on constate la disparition de la bande caractéristique de l'amine primaire (N-NH₂.)

**Figure II.7.** Spectre infrarouge du ligand L1

La totalité des valeurs des principales bandes de vibration caractéristiques des groupements fonctionnels du ligand L1 sont présentées dans le tableau ci-dessous (TabII.4)

Tableau II.4. Bandes caractéristiques du ligand L1

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de la bande
ν C=N	1603	Forte
ν N-N	1183	Moyenne
ν O-H	3447	Large
δ O-H	1420	Moyenne
ν C-O	1314	Moyenne
ν CH _{aromatique}	3051	Moyenne

(ν : vibration d'élongation, δ : vibration de déformation)

II.2.1.4.3. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge du ligand L2

Le spectre infrarouge (FigII.8) présente une forte bande intense située à 1674 cm⁻¹ due à la vibration d'élongation de la liaison (C=O) du groupement carbonyle présent dans le composé. On relève du spectre une bande forte aux alentours de 1606 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'élongation de la liaison (C=N)[21] et une bande de forte intensité située à 1175cm⁻¹ qui caractérise la liaison (N-N) [22]. La présente d'une bande faible située à 3053 cm⁻¹ est attribuée aux liaisons(C-H) aromatique des groupes phényles. Une bande d'intensité moyenne située à 1442cm⁻¹est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison (C=C) aromatique [23] et une bande de faible intensité de la liaison(C-H) du groupement alkyle (-CH₃)[19] observée à 2852cm⁻¹. Une bande d'intensité faible à 2888 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de valence du groupement OH phénolique associée par des liaisons hydrogène [14].

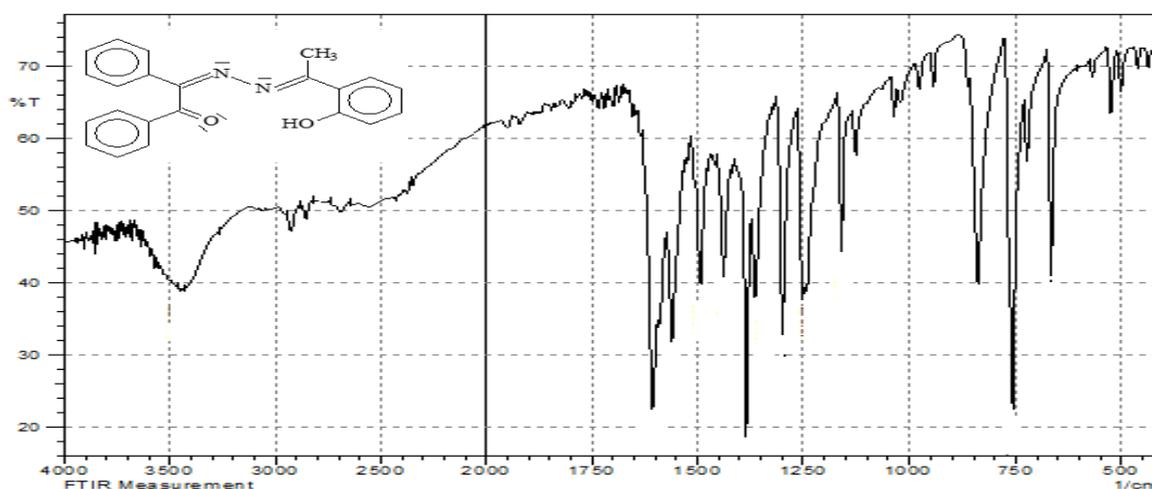


Figure II.8. Spectre infrarouge du ligand L2 dans KBr.

Les valeurs des principales bandes de vibration des différents chromophores au sein de la structure, sont présentées et assignées dans le tableau ci-après (Tab II.5)

Tableau II.5. Principales bandes en IR caractéristiques du ligand L2

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorption
ν C=O	1674	Forte
ν C=N	1606	Forte
ν N-N	1175	Forte
ν C-H aromatique	3053	Faible
ν C=C aromatique	1442	Moyenne
ν C-CH ₃	2852	Faible
ν O-H	2888	Faible
ν C-O	1383	Moyenne

II.2.1.4.4. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge du ligand L3

Le spectre infrarouge (FigII.9) présente une forte bande intense située à 1674 cm⁻¹ due à la vibration d'élongation de la liaison (C=O) du groupement carbonyle présent dans le composé. On relève du spectre une bande forte aux alentours de 1606 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'élongation de la liaison (C=N) [21] et une bande de forte intensité située à 1175cm⁻¹ qui caractérise la liaison (N-N) [22]. La présence d'une bande faible située à 3051 cm⁻¹ est attribuée aux liaisons(C-H) aromatique des phényles. Une bande de moyenne intensité située à 1438cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison (C=C) aromatique. [23].

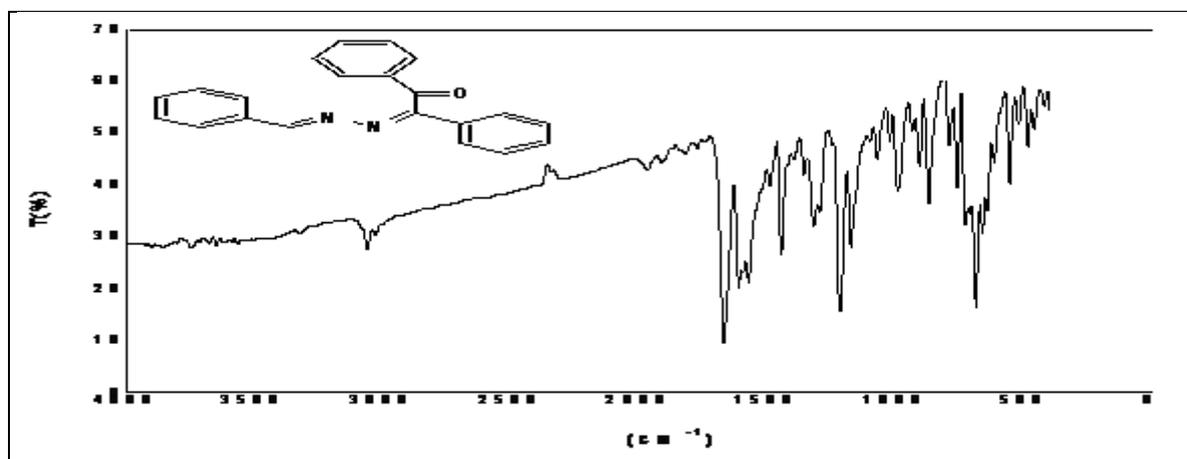


Figure II.9. Spectre infrarouge du ligand L3 dans KBr

Les valeurs des principales bandes de vibration des différents chromophores au sein de la structure, sont présentées et assignées dans le tableau ci-après (Tab II.6).

Tableau II.6. Principales bandes en IR caractéristiques du ligand L3

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorption
ν C=O	1674	Forte
ν C=N	1606	Forte
ν N-N	1175	Forte
ν C-H aromatique	3051	Faible
ν C=C aromatique	1438	Moyenne

II.2.1.5. Caractérisation par spectroscopie UV-visible des ligands type azine

II.2.1.5.1. Caractérisation par spectroscopie UV-visible du ligand As1

Le spectre électronique d'absorption présente une bande intense à $\lambda = 359$ nm qui peut être attribué à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupe azométhine C=N, qui caractérise le ligand As1 dont l'absorbance $A = 0,9$ et la deuxième bande qui apparaît à $\lambda = 296$ nm dont l'absorbance $A = 1,2$ nm caractérise une transition $\pi \rightarrow \pi^*$, ce qui est montré dans la figure (FigII.10) [14-20]

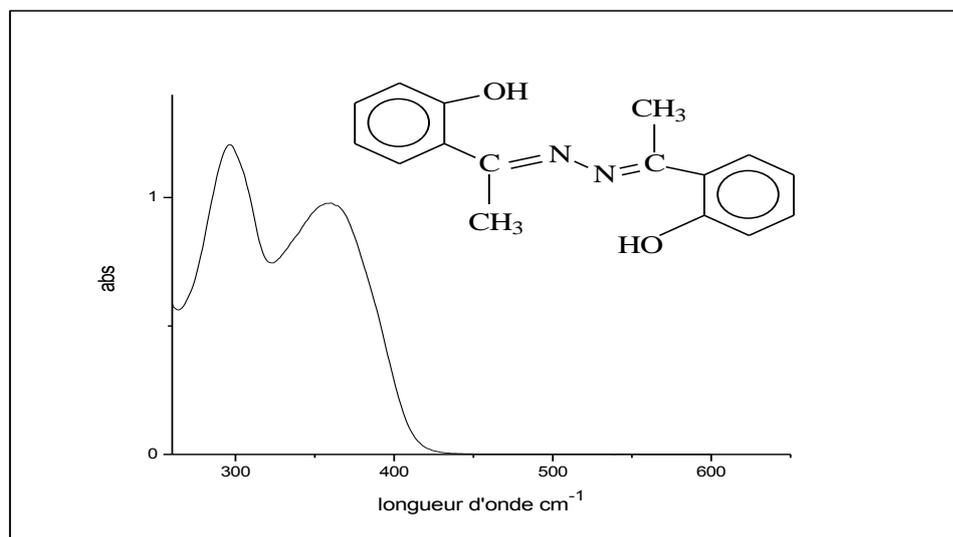


Figure II.10. Spectre UV-vis du ligand As1

II.2.1.5.2. Caractérisation d'absorption par UV-visible du ligand L1

Le spectre d'absorption en UV-Visible du ligand L1 présente deux bandes d'absorption dans la région visible. La première à ($\lambda = 395$ nm, $A = 1,5$) et la deuxième à $\lambda = 410$ nm et de même absorbance que la précédente sont caractérisées des transitions $n \rightarrow \pi^*$ des deux groupements azométhine C=N. Une bande caractéristique de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est signalée dans l'ultraviolet à la longueur d'onde $\lambda = 340$ nm ,

A= 1,25. Le spectre détaillé du ligand L1 est donné dans la figure suivante (Fig II.11).

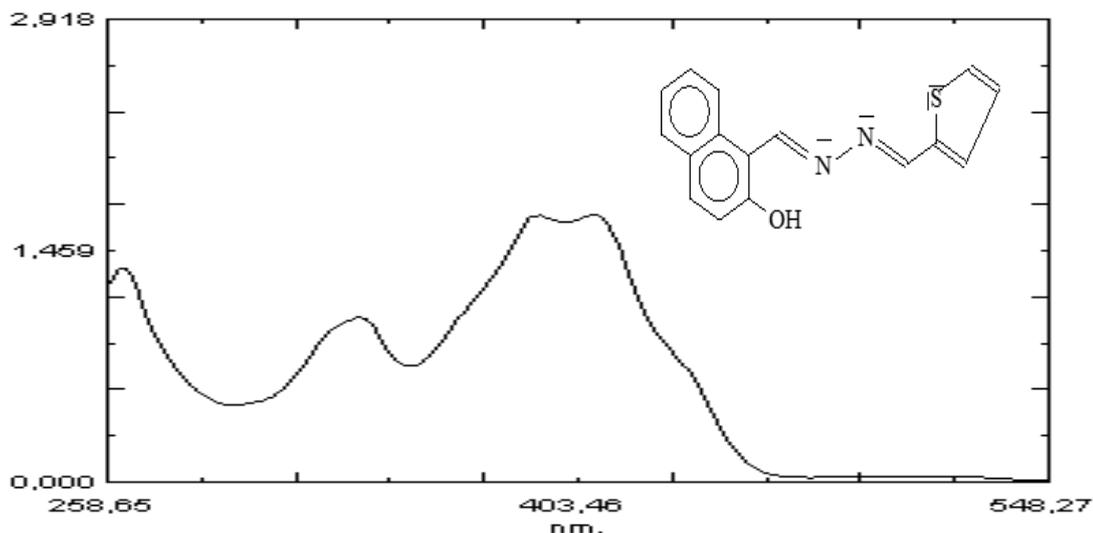


Figure II.11. Spectre UV-vis du ligand L1

II.2.1.5.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible du ligand L2

Le spectre électronique d'absorption présente une bande intense à $\lambda=362$ nm qui peut être attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupe azométhine $C=N$ [22], qui caractérise le ligand L2 dont l'absorbance $A=1,5$ et une deuxième bande qui apparaît à $\lambda=279$ nm dont l'absorbance $A= 1,8$ nm qui caractérise la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [23]. Est ce qui est montré dans la figure ci-dessous.

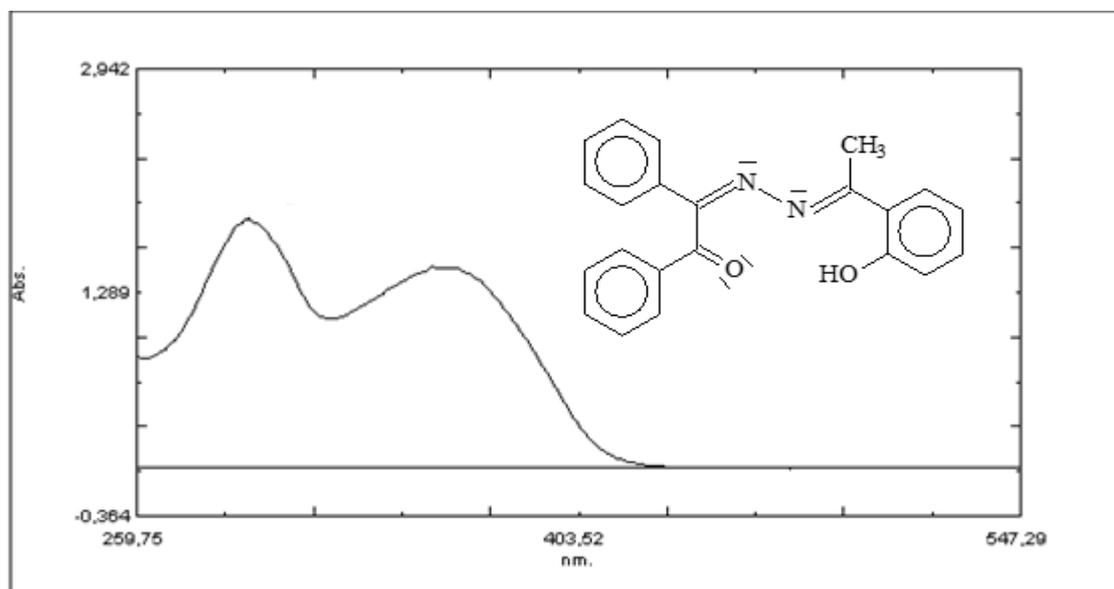


Figure II.12. Spectre électronique UV- visible du ligand L2

II.2.1.5.4. Caractérisation par spectroscopie UV-visible du ligand L3

Le spectre électronique d'absorption présente une bande intense à $\lambda = 309$ nm qui peut être attribué à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupe azométhine $C=N$ [22] qui caractérise le ligand L3 dont l'absorbance $A=1,2$, et une deuxième bande qui apparaît à $\lambda=267$ nm caractérisant la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [23] dont l'absorbance $A=1,4$, ce qui est montré dans la figure (Fig II.13).

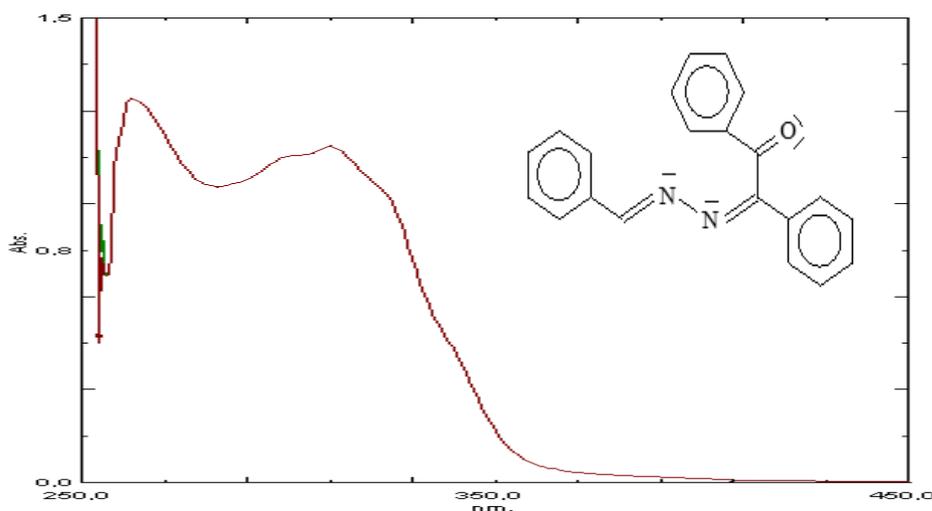


Figure II.13. Spectre électronique UV- visible du ligand L3

II.3. Synthèse et caractérisation des complexes à base de ligands organiques

II.3.1.Introduction

Les complexes de coordination sont constitués par l'association entre un métal de transition occupant une position centrale, entouré de ligands sous forme d'ions (Cl^- , CN^- , OH^- , AcO^- ...) ou groupes d'atomes possédant des paires libres d'électrons (H_2O , NH_3 ...). Les liaisons formées sont qualifiées de " liaisons covalentes coordinatives" et l'ensemble forme le complexe de coordination. [24]. Le nombre de ligands fixés à l'atome métallique central (indice de coordination, valence coordinative ou coordinence) est un nombre entier qui fixe la géométrie du complexe ; il vaut le plus souvent quatre (géométrie plan carré ou tétraédrique) ou six (géométrie octaédrique). Le travail que nous avons mené, consistait au préalable à la synthèse de six ligands organiques dont : deux dérivés d'hydrazone (**H1 H2**), une seule azine symétrique (**As1**) et trois azines non symétrique (**L1 L2 L3**) originales qui ont fait l'objet de deux publications internationales. En plus de la caractérisation UV-vis et IR, les structures des trois derniers composés ont été déterminées par la technique de la DRX effectuée sur des monocristaux. Dans une seconde partie, nous avons procédé à l'étude du pouvoir complexant des différentes bases hydrazones et azines vis à vis de deux métaux divalents, le cuivre et le nickel. L'existence de différents atomes donneurs dans ces molécules, assure la stabilité de leurs complexes : principalement l'atome d'azote de la fonction imine et ceux d'autres atomes à caractère aussi donneur présents dans leurs structures tels que l'oxygène,

le soufre et l'azote dont la provenance peut être d'un groupement fonctionnel ou d'un hétérocycle[25-26]. Les différents matériaux moléculaires que nous avons pu synthétisés sont sous forme de poudre et sont à notre connaissance des produits originaux. Nous décrivons les modes opératoires des complexes préparés en se référant à des protocoles décrits dans la littérature [27-28]. Toutes les réactions ont été réalisées sous atmosphère normale, par addition goutte à goutte d'une solution éthanolique de sel métallique (Cu(II) ou Ni(II)), sur une solution de diméthylsulfoxyde de chacun des ligands à complexer. La structure générale suggérée pour chacun des édifices cristallins obtenus est faite en référence aux travaux similaires cités dans la littérature [29]. Il est à noter que l'ensemble des complexes préparés ne sont pas solubles dans la plus part des solvants organiques usuels, par contre, ils sont plus au moins solubles dans le diméthylsulfoxyde (DMSO).

II.3.2. Synthèse des complexes à base de ligands hydrazone

II.3.2.1. Synthèse du complexe $[Cu(H1)_2(CH_3COO)_2]$: complexe (1)

La synthèse du complexe (1) a été réalisée en mettant en contact le sel d'acétate de cuivre mono hydraté $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ avec le ligand (H1) en proportion 2:1 (Ligand-Métal), selon un protocole rapporté dans la littérature [30] (Schéma II.14).

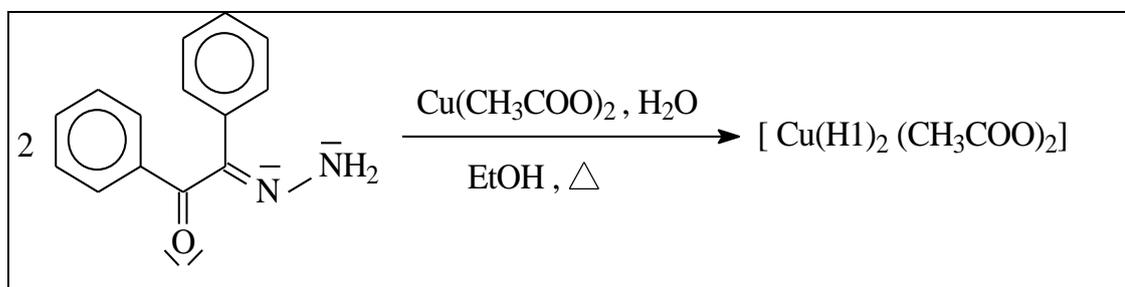


Schéma II.14. Procédure générale de la synthèse du complexe(1) $[Cu(H1)_2(CH_3COO)_2]$

Dans cette réaction l'atome d'azote de l'amine primaire du ligand d'hydrazone ne participe pas dans la coordination et la structure proposée du complexe serait comme indiquée dans la figure ci-dessous (Fig II.14)

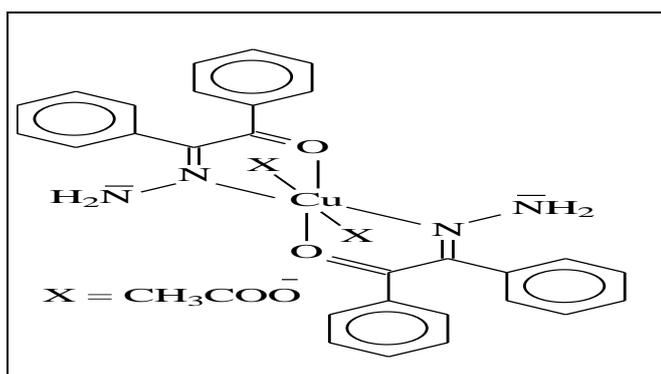


Figure II.14. Structure proposée du complexe(1) $[Cu(H1)_2(CH_3COO)_2]$

II.3.2.1.1. Mode opératoire

Dans un volume de 15 ml de l'éthanol, on dissout 0,45 g (2 mmol) du ligand (H1) préalablement préparé. A la solution obtenue on ajoute 0,199g (1mmol) d'acétate de cuivre monohydraté dissout dans 15ml de l'éthanol. On chauffe le mélange jusqu'au reflux et on laisse sous agitation pendant 2h. En fin de réaction et par refroidissement du mélange réactionnel on obtient un précipité marron qu'on sépare de la phase liquide par filtration sous vide. Le produit sous forme de poudre est soluble dans le DMSO et le DMF à chaud.

$P_f = 317,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ (Fusiomètre M-560)

Rdt = 44,12%

$R_f = 0,7$ (Eluant : CH_2Cl_2) Révélation : UV 254nm

II.3.2.2. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{H}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$: complexe(2)

Le ligand précédemment synthétisé (H2) a été mis en contact avec le sel tétrahydraté de l'acétate de nickel en proportion (2 :1) (ligand/métal) selon la séquence suivante (Schéma II.15):

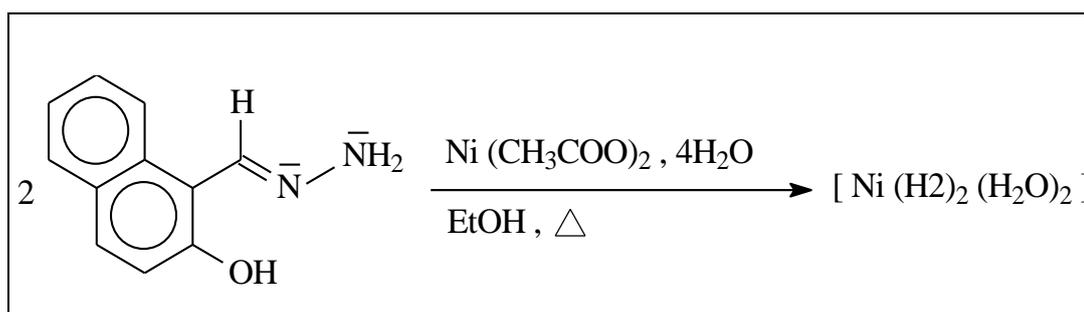


Schéma II.15. Procédure générale de la synthèse du complexe(2) $[\text{Ni}(\text{H}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Même observation que précédemment, l'atome d'azote de l'amine primaire de ligand d'hydrazone ne participe pas dans la complexation et la structure proposée du complexe mononucléaire serait comme indiquée dans la figure ci-dessous (FigII.15)

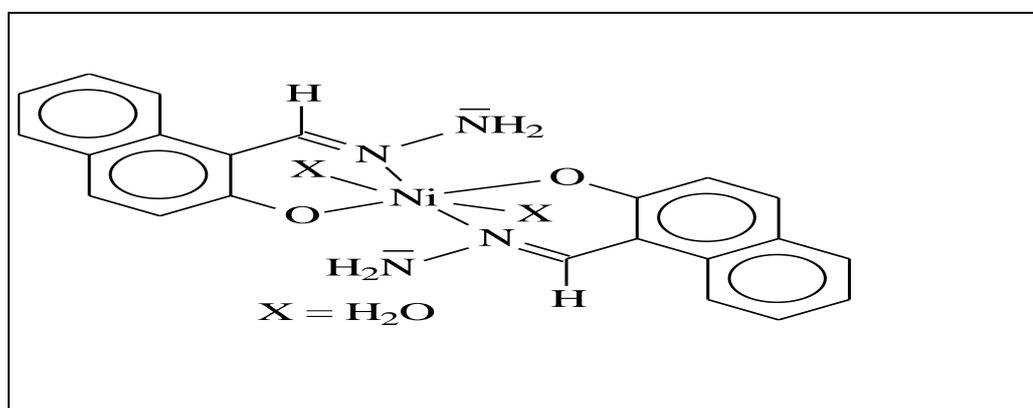


Figure II.15. Structure proposée du complexe(2) $[\text{Ni}(\text{H}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

II.3.2.2.1. Mode opératoire

Dans un volume de 10 ml de DMSO, on dissout 0,98g (5 mmol) du ligand (H2) préalablement préparé. On ajoute 0,62g (2,5 mmol) d'acétate de nickel hydraté dissout dans 10 ml de DMSO. On chauffe le mélange jusqu'au reflux et on laisse sous agitation pendant 3h. Le mélange réactionnel est laissé reposer et le précipité de couleur brun verdâtre formé est récupéré par filtration.

$P_f = 307\text{ }^\circ\text{C}$ (Fusiomètre M-560)

Rdt = 36,04 %

$R_f = 0,6$ (Eluant : CH_2Cl_2) Révélation : UV 254nm

II.3.3. Caractérisation des complexes à base de ligands hydrazone

II.3.3.1. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge

Les analyses en spectroscopie infrarouge ont été menées sur un spectrophotomètre Shimadzu FT-IR-8300, le KBr est le support utilisé pour la préparation des échantillons sous forme de pastilles, les spectres sont tracés entre 400 et 4000 cm^{-1} .

II.3.3.1.1. Etude spectroscopique infrarouge du complexe $[\text{Cu}(\text{H1})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: complexe (1).

Le spectre infrarouge (FigII.16) du complexe $[\text{Cu}(\text{H1})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, montre des absorptions de vibration caractéristiques des groupements : C=N ($\nu_{\text{C=N}}=1525\text{ cm}^{-1}$, Forte)[2] ; C=O ($\nu_{\text{C=O}}=1620\text{ cm}^{-1}$) ; N-H ($\nu_{\text{N-H}}=3304\text{ cm}^{-1}$, moyenne), Cu-N ($\nu_{\text{Cu-N}}=660\text{ cm}^{-1}$, faible) et Cu-O ($\nu_{\text{Cu-O}}=426\text{ cm}^{-1}$, faible) [14]. La comparaison des bandes d'absorption du complexe(1) avec celles relevées sur le spectre infrarouge du ligand H1, a permis de constater un déplacement bathochrome de la bande d'absorption de C=N (H1 : $\nu_{\text{C=N}}=1587\text{ cm}^{-1}$) et celle du C=O (H1 : $\nu_{\text{C=O}}=1682\text{ cm}^{-1}$), ce qui indique la coordination de l'atome d'azote du groupement azométhine et de l'oxygène du groupement carbonyle avec le métal :

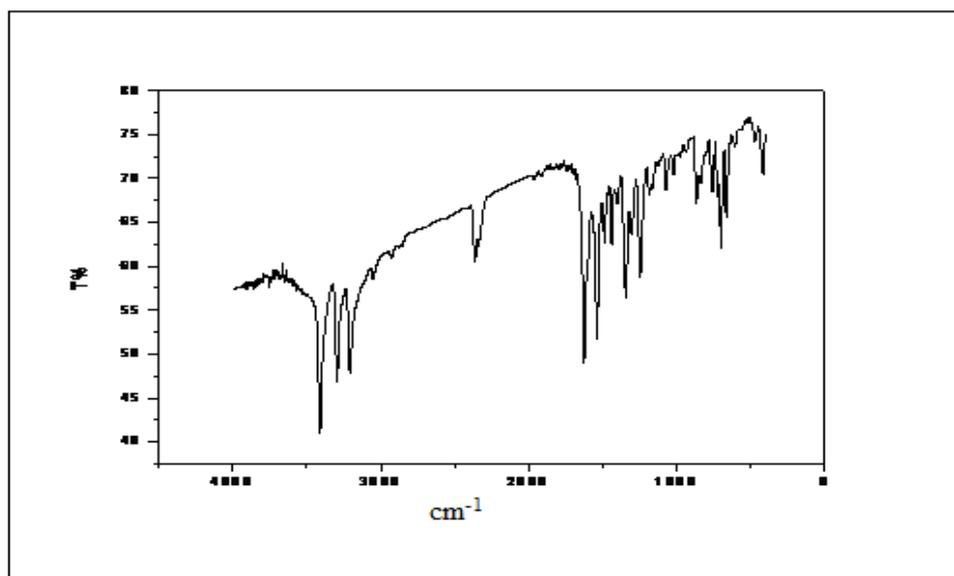


Figure II.16. Spectre infrarouge dans KBr du complexe(1) $[\text{Cu}(\text{H1})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

Les valeurs de fréquences des principales bandes d'absorption du complexe (1) sont résumées dans le tableau II.7 suivant : (v : vibration d'élongation)

Tableau II.7. Bandes caractéristiques du complexe (1) $[\text{Cu}(\text{H1})_2 (\text{CH}_3\text{COO})_2]$

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1}) ligand H1	Nombre d'onde (cm^{-1}) complexe (1)	Intensité de la bande
v C=N	1587	1525	Forte
vN-H	3330	3304	Moyenne
v C=O	1682	1620	Moyenne
v Cu-O	-	426	Faible
v Cu-N	-	660	Faible

II.3.3.1.2. Etude spectroscopique infrarouge du complexe $[\text{Ni}(\text{H2})_2 (\text{CH}_3\text{COO})_2]$:complexe(2)

Le spectre infrarouge du complexe(2) $[\text{Ni}(\text{H2})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (FigII.17) montre les principales absorptions de vibration caractéristiques des groupements :C=N ($\nu\text{C}=\text{N}=1604 \text{ cm}^{-1}$, Forte) [31],N-N ($\nu\text{N}-\text{N} =1182 \text{ cm}^{-1}$, moyenne) [32] , Ni-O ($\nu\text{Ni}-\text{O}=463 \text{ cm}^{-1}$, faible) et Ni-N ($\nu\text{Ni}-\text{N}=586\text{cm}^{-1}$, faible) [33].

En comparant les bandes d'absorption de ce dernier avec celles relevées sur le spectre infrarouge du ligand H2, on constate :

- Un déplacement bathochrome du groupement C=N (H2 : $\nu\text{C}=\text{N}=1609 \text{ cm}^{-1}$), ce qui indique la coordination de l'atome d'azote du groupement azométhine avec le métal et donc l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique de la liaison Ni-N [33].
- La disparition de la bande caractéristique de l'hydroxyle -OH, due à la coordination de l'oxygène avec le métal conduisant à l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique de la liaison Ni-O [33].

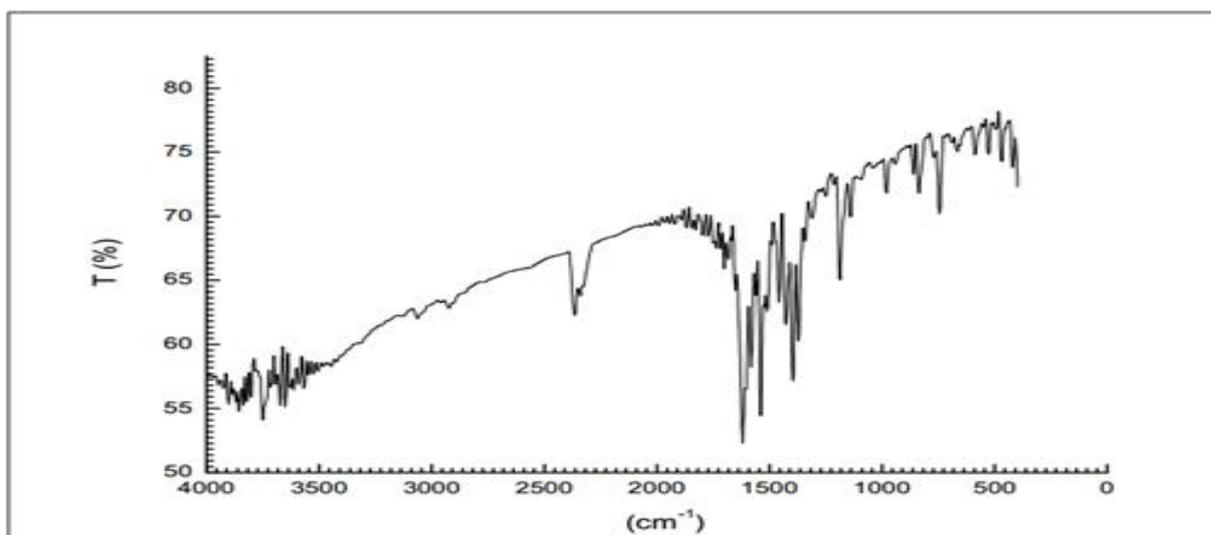


Figure II.17. Spectre infrarouge du complexe (2) $[\text{Ni}(\text{H2})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Les valeurs de fréquences des principales bandes d'absorption du complexe(2) sont résumées dans le tableau suivant :(v : vibration d'élongation).(Tab II.8)

Tableau II.8. Bandes caractéristiques du complexe (2) $[\text{Ni}(\text{H}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Liaison	Nombre d'onde de ligand (cm^{-1})	Nombre d'onde de complexe (Cm-1)	Intensité de la bande
v C=N	1609	1604	Forte
vN-N	1172	1182	Moyenne
v C-O	1320	1396	Forte
v Ni-N	-	586	Faible
v Ni-O	-	463	Faible

II.3.3.2. Caractérisation par spectroscopie UV-vis

Dans l'analyse UV en plus de l'apparition de bandes de transition habituelles .Il est possible de constater l'apparition d'éventuelles bandes caractéristiques du phénomène de transfert de charge entre le ligand et le métal $\text{L} \rightarrow \text{M}$ (LMCT).

II.3.3.2.1. Etude spectroscopique UV-vis du complexe $[\text{Cu}(\text{H1})_2 (\text{CH}_3\text{COO})_2]$:complexe(1)

Le spectre UV du complexe(1) $[\text{Cu}(\text{H1})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, montre qu'il y a un changement important par rapport à celui du ligand H1.Par comparaison du spectre (FigII.18) du complexe(1) à celui du ligand H1, on constate un déplacement bathochrome de la bande caractéristique du groupement (C=N) du ligand (H1 : $\lambda = 358 \text{ nm}, A=0,65$) vers ($\lambda = 403 \text{ nm}, A=0,35$) du complexe (1).Néanmoins c'est une observation importante révélatrice d'une complexation d'une part et la diminution de l'absorbance du complexe Cu-H1 par rapport au ligand seul.

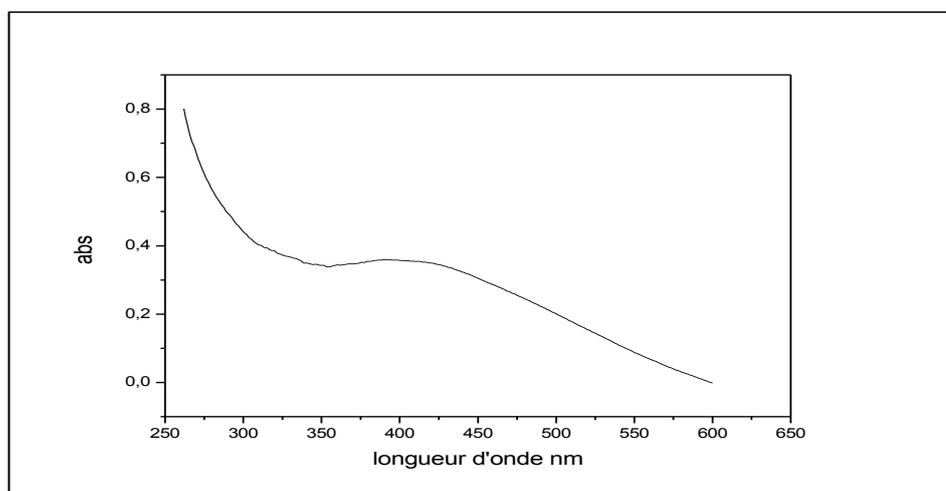


Figure II.18. Spectre UV-visible du complexe (1) $[\text{Cu}(\text{H1})_2 (\text{CH}_3\text{COO})_2]$

II.3.3.2.2. Etude spectroscopique UV-vis du complexe [Ni(H)₂(H₂O)₂] : complexe(2)

Le spectre UV du complexe(2) [Ni(H₂)₂(H₂O)₂], montre trois bandes d'absorption. Une bande à $\lambda=408$ nm est attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ ($A=2,1$) du groupement azométhine C=N [34], la deuxième à $\lambda=388$ nm probablement due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [31] et la troisième apparait comme un bosse vers $\lambda=490$ nm qui serait due à une transition $d \rightarrow d^*$. Par comparaison du spectre de la phase cristalline [Ni(H₂)₂(H₂O)₂] à celui du ligand H2, on note la disparition de la bande d'absorption située à $\lambda=318$ nm, avec un déplacement vers les longueurs d'ondes les plus élevées (effet bathochrome) des deux bandes caractéristiques des groupements C=N et naphthalène dans le complexe(2) et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à $\lambda=490$ nm , ce qui indiquerait la coordination du ligand H2 avec le cation métallique Ni(II) (Fig II.19).

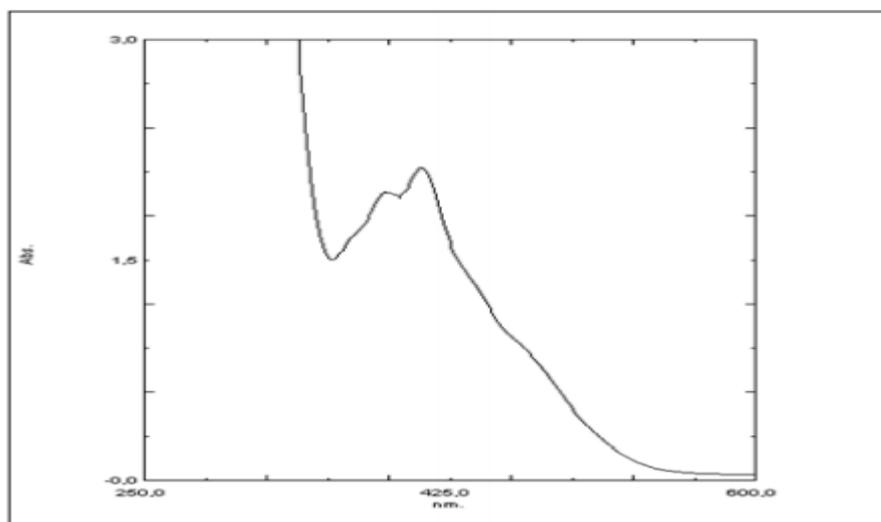


Figure II.19. Spectre UV-vis du complexe (2) [Ni(H₂)₂(H₂O)₂]

II.3.4. Synthèse des complexes à base de ligands azine**II.3.4.1. Synthèse du complexe [Ni₂(As1)(CH₃COO)₂ (H₂O)₄] : complexe(3)**

La synthèse du complexe (3) [Ni₂(As1)(CH₃COO)₂ (H₂O)₄] a été réalisée en mettant en commun le ligand précédemment synthétisé (As1) avec l'acétate de nickel tétra hydraté en proportion (2 :1) métal-ligand. La phase moléculaire possible attendue est représentée dans le schéma suivant (schéma II.16):

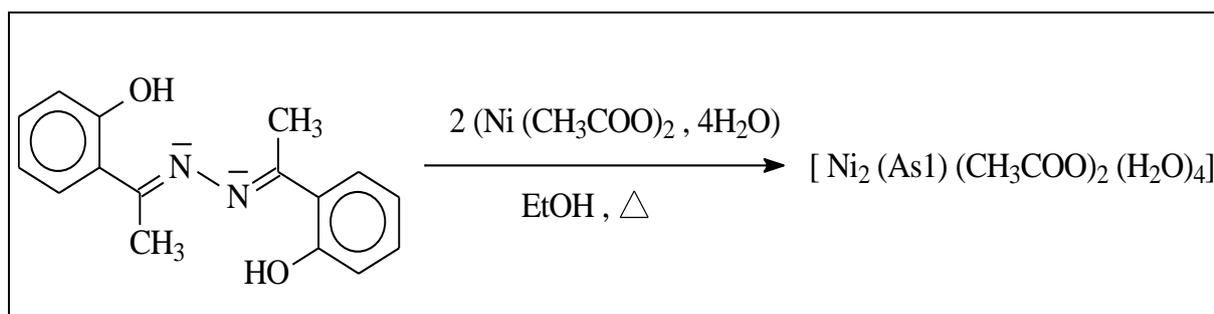


Schéma II.16. Procédure générale de la synthèse du complexe (3) [Ni₂(As1)(CH₃COO)₂ (H₂O)₄]

En se référant à des travaux similaires rapportés dans la littérature [4], la structure probable du complexe (3) serait une structure binucléaire comme représentée dans la figure suivante (FigII.20) dans laquelle chacun des deux cations métalliques Ni(II) présente une géométrie octaédrique déformée.

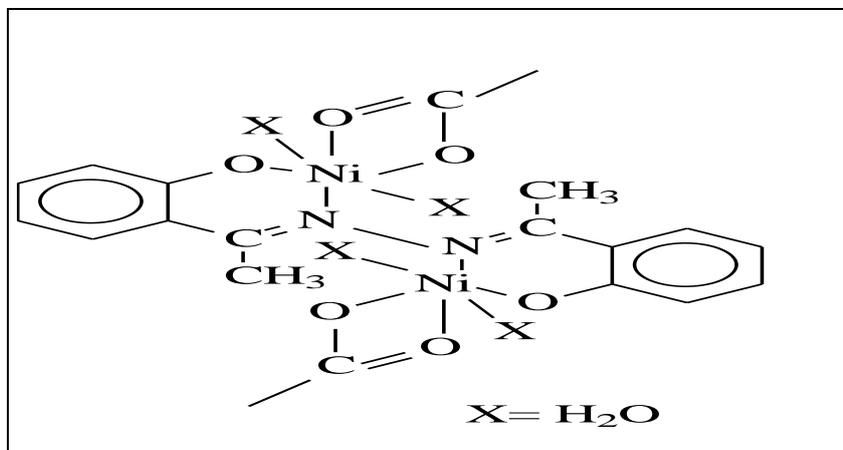


Figure II.20. Structure proposée du complexe (3) $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

II.3.4.1.1. Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant on introduit 0,268g (1 mmol) du ligand (As1) préalablement préparé dissout dans 15ml de DMSO puis on additionne 0,5g (2 mmol) d'acétate de nickel hydraté dissout dans 10 ml de DMSO. Le mélange réactionnel est ensuite mis au reflux, sous agitation moyenne pendant 6 heures. Après repos et refroidissement, le précipité de couleur verte obtenu est récupéré par filtration qui est identifié comme étant le complexe Ni(As1) caractérisé par :

$P_f = 365\text{ }^\circ\text{C}$ (Fusiomètre M-560)

$Rdt = 59,18\%$,

$R_f = 0,74$ (Eluant : CH_2Cl_2) Révélation : UV 254nm

II.3.4.2. Synthèse du complexe $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]$: complexe(4)

Le ligand L2 a été mis en contact avec le sel hydraté de l'acétate de cuivre en proportion (1mol : 1mol) selon le schéma suivant (Schéma II.17):

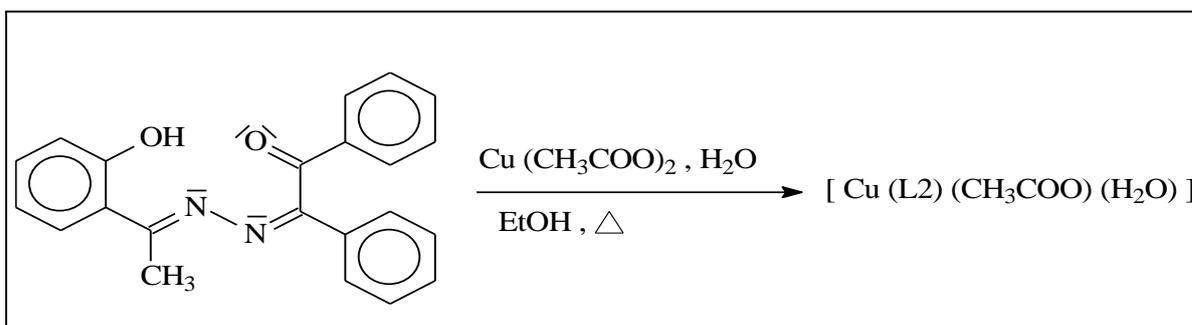


Schéma II.17. Procédure générale de la synthèse du complexe (4) $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]$

Ceci conduit à proposer une structure mononucléaire probable représentée dans la figure suivante (FigII.21) selon des travaux similaires rapportés [35]. Le cation métallique présente dans cette structure une géométrie carré plan déformé.

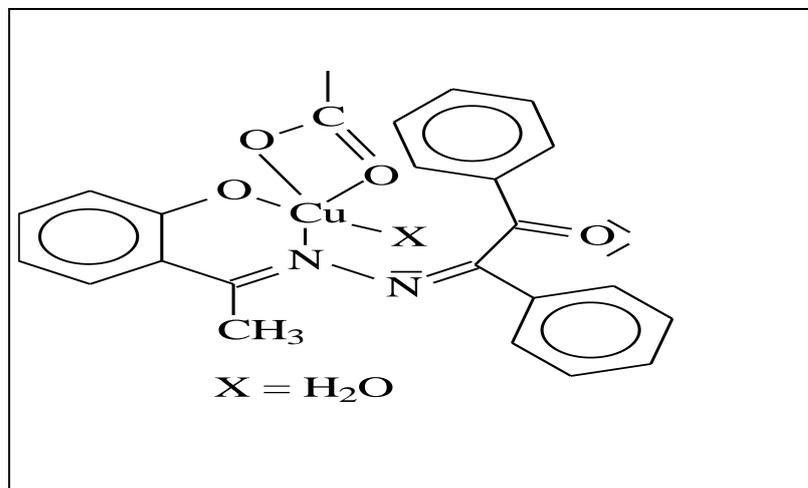


Figure II.21. Structure proposée du complexe (4) $[Cu(L2)(CH_3COO)(H_2O)]$ [35]

II.3.4.2.1. Mode opératoire

Dans un volume de 10 ml d'éthanol, on dissout 0,342 g (1mmol) du ligand L2 préalablement préparé puis on ajoute 0,199g (1mmol) d'acétate de cuivre monohydrate dissout dans 10ml d'éthanol. On chauffe le mélange jusqu'au reflux et on laisse sous agitation pendant 2h. Le mélange réactionnel est laissé reposer et le précipité formé de couleur marron est récupéré par filtration qui est soluble dans le DMSO et le DMF à température élevée sous agitation.

$P_f = 360\text{ }^\circ\text{C}$ (Fusiomètre M-560)

Rdt = 36,04 %

$R_f = 0,8$ (Eluant : CH_2Cl_2) Révélation : UV 254 nm

II.3.4.3. Synthèse du complexe $[Cu(L3)_2(CH_3COO)_2]$: complexe(5)

La synthèse du complexe (5) a été réalisée en mettant en contact le sel d'acétate de cuivre monohydraté $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ avec le ligand L3 en proportion 1:2 (Métal-Ligand)(Schéma II.18).

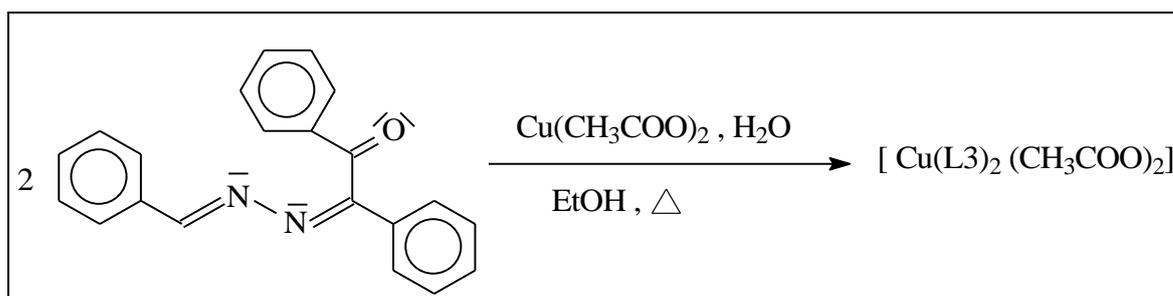


Schéma II.18. Procédure générale de la synthèse du complexe (5) $[Cu(L3)_2(CH_3COO)_2]$

L'azine non symétrique L3 dans sa configuration (Z,E) confirmée par la DRX, se coordine au cation métallique en qualité de ligand bidentate et la structure proposée du matériau moléculaire obtenu serait comme illustré dans la figure suivante (FigII.22) dans laquelle la géométrie adoptée est un octaèdre déformé.

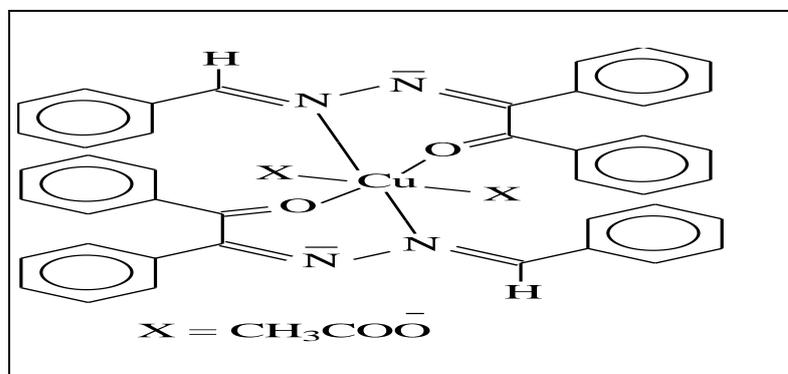


Figure II.22. Structure proposée du complexe (5) $[\text{Cu}(\text{L}3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

II.3.4.3.1. Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant contenant 0,624g (0,002mol) du ligand L3 dissout dans d'éthanol, on ajoute 0,199g (0,001mole) d'acétate de cuivre monohydrate dissout dans 5 ml d'éthanol absolu. On chauffe le mélange jusqu'au reflux puis on laisse l'ensemble sous agitation pendant 7 heures. Après refroidissement à la température ambiante, on filtre sous vide le produit solide sous forme de précipité marron. La pureté du produit a été vérifiée par CCM et caractérisé par :

$P_f = 355\text{ }^\circ\text{C}$ (Fusiomètre M-560)

Rdt = 52,4%

$R_f = 0,68$ Eluant (CH_2Cl_2) Révélation : UV250 nm.

II.3.4.4. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{L}3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: complexe(6)

Comme dans le cas de la synthèse du complexe (6) et dans les mêmes conditions opératoires, le ligand L3 est mis en contact avec le sel d'acétate de Nickel (II) tétra hydraté ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et en proportion 1:2 (Métal-Ligand) (Schéma II.19).

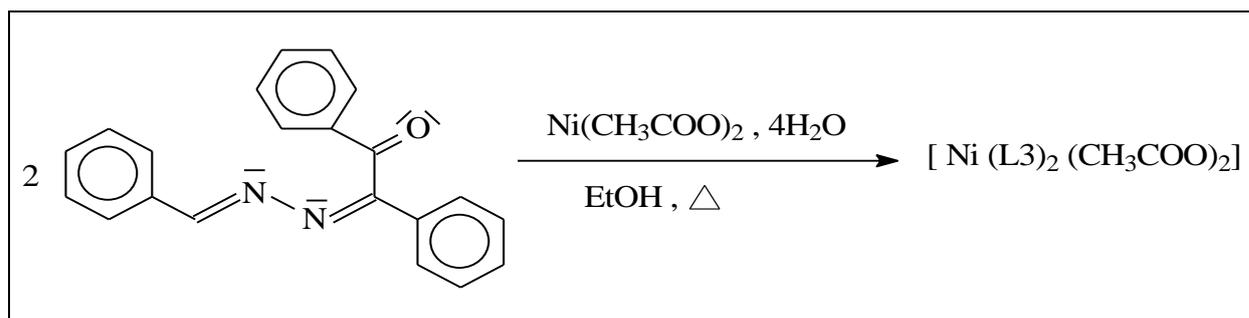


Schéma II.19. Procédure générale de la synthèse du complexe(6) $[\text{Ni}(\text{L}3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

Ceci conduit à proposer une structure mononucléaire similaire à celle du complexe précédent, comme représentée dans la figure suivante (FigII.23):

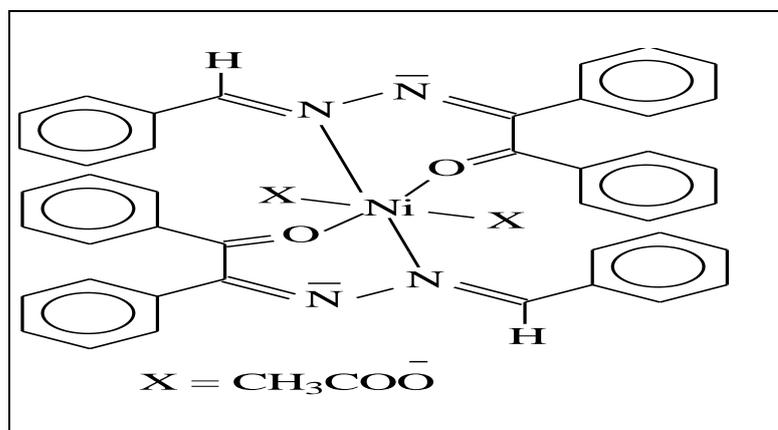


Figure II.23. Structures proposée du complexe(6)[Ni(L3)₂(CH₃COO)₂]

II.3.4.4.1. Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant contenant 0,624g (0,002mol) du ligand L3 dissout dans d'éthanol. On chauffe le mélange jusqu'au reflux puis on ajoute 0,248g (0,001mole) d'acétate de nickel dissout dans 5 ml d'éthanol absolu, puis on laisse le mélange sous agitation pendant une 7 heures. Après refroidissement à température ambiante, on filtre sous vide, on obtient un précipité vert clair. La pureté de la phase solide a été vérifiée par contrôle CCM et caractérisé par :

$P_f > 400^\circ\text{C}$ (Fusiomètre M-560)

Rdt = 43,3%

$R_f = 0,64$ Eluant(CH₂Cl₂) Révélation : UV250 nm

II.3.5. Caractérisation des complexes à base des ligands azine

II.3.5.1. Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge

L'engagement d'une molécule organique comme ligand dans un complexe métallique s'accompagne de modifications de son spectre infrarouge. Ces modifications sont représentées par :

- Des déplacements de bandes
- L'apparition de nouvelles bandes
- La disparition de quelques bandes

Ces observations spectroscopiques sont dues à une modification de la distribution électronique entre l'ensemble des atomes constituant le nouvel édifice moléculaire à la suite de la coordination avec le cation métallique d'atomes potentiellement donneurs de doublets électroniques.

II.3.5.1.1. Etude spectroscopique infrarouge du complexe $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$: complexe (3)

Le spectre infrarouge du complexe $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ montre, des absorptions de vibration caractéristiques des groupements : C=N ($\nu_{\text{C=N}}=1582 \text{ cm}^{-1}$, Forte)[2] ; C-O ($\nu_{\text{C-O}}=1330 \text{ cm}^{-1}$); N-N ($\nu_{\text{N-N}}=1024 \text{ cm}^{-1}$, moyenne) [8] et l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques des liaisons métal-hétéroatome : Ni-O ($\nu_{\text{Ni-O}}=664 \text{ cm}^{-1}$, faible) et Ni-N ($\nu_{\text{Ni-N}}=744 \text{ cm}^{-1}$, faible) [14]. La comparaison des bandes d'absorption du complexe(3) avec celles relevées sur le spectre infrarouge du ligand As1, a permis de constater un déplacement bathochrome de la bande d'absorption de C=N.

(As1: $\nu_{\text{C=N}}=1634 \text{ cm}^{-1}$), ce indique la coordination de l'atome d'azote du groupement azométhine avec le métal (Fig II.24).

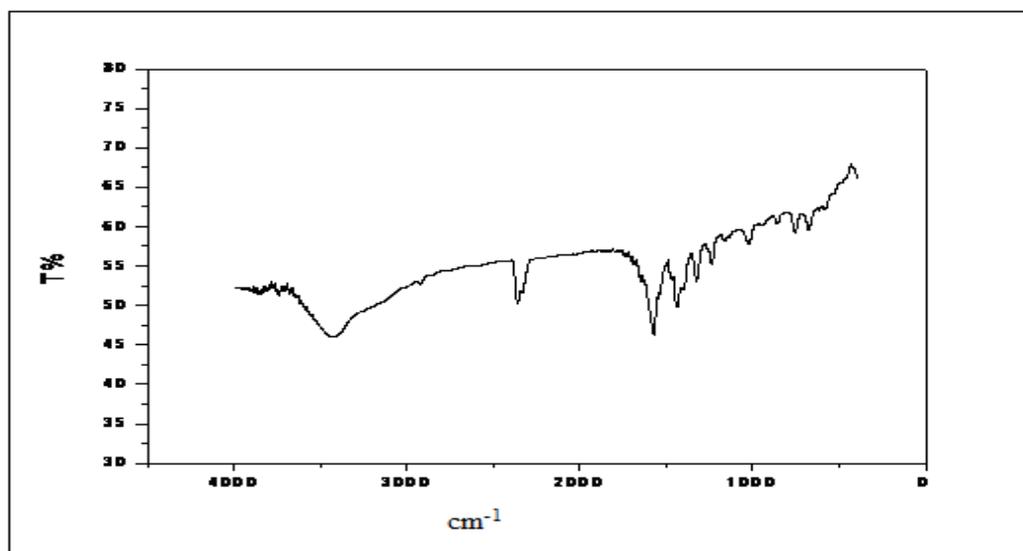


Figure II.24. Spectre infrarouge dans KBr du complexe(3) $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Les valeurs de fréquences des principales bandes d'absorption du ligand et celles du complexe (3) sont résumées dans le tableau suivant (TabII.9).

Tableau II.9. Bandes caractéristiques du complexe(3) $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Liaison	Nombre d'onde du ligand As1 (cm^{-1})	Nombre d'onde du complexe (cm^{-1})	Intensité de la bande
$\nu \text{ C=N}$	1634	1582	Forte
$\nu \text{ N-N}$	1030	1024	Moyenne
$\nu \text{ C-O}$	1387	1330	Moyenne
$\nu \text{ Ni-O}$	-	664	Faible
$\nu \text{ Ni-N}$	-	744	Faible

II.3.5.1.2. Etude spectroscopique infrarouge du complexe [Cu(L2) (CH₃COO)(H₂O)] : complexe(4)

Le spectre infrarouge du complexe(4)[Cu(L2)(CH₃COO)(H₂O)] fait apparaître les absorptions de vibration caractéristiques des groupements : C=N ($\nu_{\text{C=N}}=1597\text{cm}^{-1}$, Forte) [2]; C=O ($\nu_{\text{C=O}}=1537\text{cm}^{-1}$) N-N ($\nu_{\text{N-N}}=1242\text{cm}^{-1}$, moyenne) [8], Cu-O ($\nu_{\text{Cu-O}}=509\text{cm}^{-1}$, faible) et Cu-N ($\nu_{\text{Cu-N}}=675\text{cm}^{-1}$, faible)[14]. La comparaison des bandes d'absorption du complexe(7) avec celles relevées sur le spectre infrarouge du ligand L2, montre un déplacement bathochrome du groupement C=N (L2: $\nu_{\text{C=N}}=1606\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1674\text{cm}^{-1}$) ce qui indique la coordination de l'atome d'azote du groupement azométhine et l'oxygène du groupement carbonyle avec le métal. On relève sur le spectre de nouvelles bandes d'absorption qui apparaissent à (509cm^{-1}) et (675cm^{-1}) caractéristiques des nouveaux coordinats Cu-O et Cu-N avec l'atome central (Fig II.25).

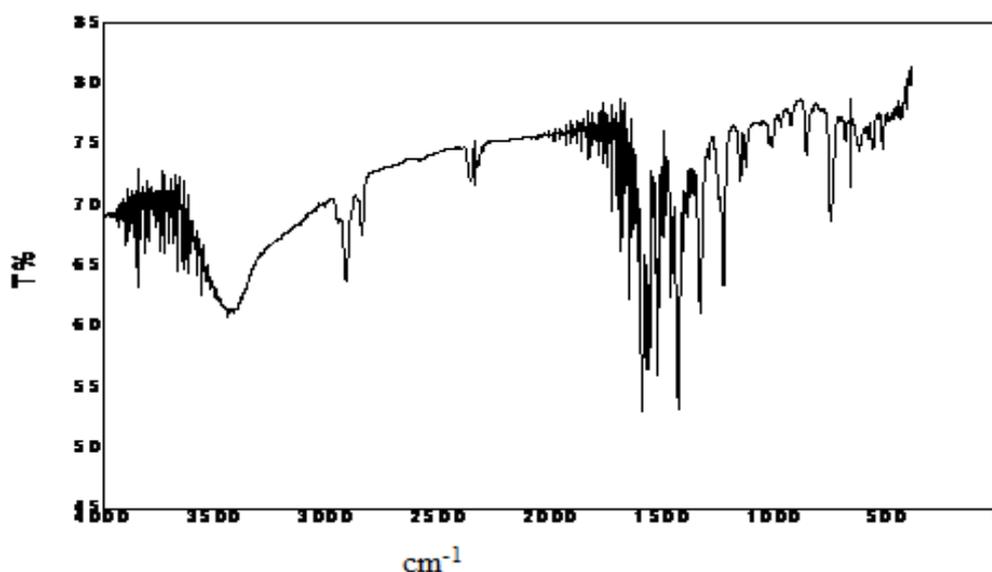


Figure II.25. Spectre infrarouge du complexe [Cu(L2) (CH₃COO)(H₂O)]

Les valeurs de fréquences des principales bandes d'absorption du ligand L2 et celles du complexe (4) sont résumées dans le tableau suivant (Tab II.10).

Tableau II.10. Principales bandes en IR caractéristiques du complexe (4) [Cu (L2) (CH₃COO)(H₂O)]

Liaison	Nombre d'onde de ligand (cm ⁻¹)	Nombre d'onde de complexe (Cm-1)	Intensité de la bande
$\nu_{\text{C=N}}$	1606	1597	Forte
$\nu_{\text{N-N}}$	1175	1242	Moyenne
$\nu_{\text{C=O}}$	1674	1537	Moyenne
$\nu_{\text{Cu-O}}$	-	509	Faible
$\nu_{\text{Cu-N}}$	-	675	Faible

II.3.5.1.3. Etude spectroscopique infrarouge du complexe [Cu(L3)₂(CH₃COO)₂] : complexe(5)

L'analyse spectroscopique effectuée sur le complexe [Cu(L3)₂(CH₃COO)₂], fait apparaître dans le spectre (Fig II.26), les absorptions de vibration caractéristiques des groupements :C=N ($\nu_{\text{C=N}}=1414\text{cm}^{-1}$) C=O ($\nu_{\text{C=O}}=1548\text{cm}^{-1}$), C-H_{arom} ($\nu_{\text{C-H}_{\text{arom}}}=2956\text{cm}^{-1}$). En comparant les bandes d'absorption du complexe (8), avec celles relevées sur le spectre infrarouge du ligand L3 ($\nu_{\text{C=N}}=1606\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}=1674\text{cm}^{-1}$)) on constate un déplacement de la bande d'absorption de C=N et celle de C=O ce qui indique la coordination de l'atome d'azote doublement lié (groupement iminique) et celui de l'atome d'oxygène avec le métal. L'apparition de bandes d'absorption à 430-564 cm^{-1} seraient caractéristiques des liaisons de coordination Cu-O et Cu-N respectivement [6 -14].

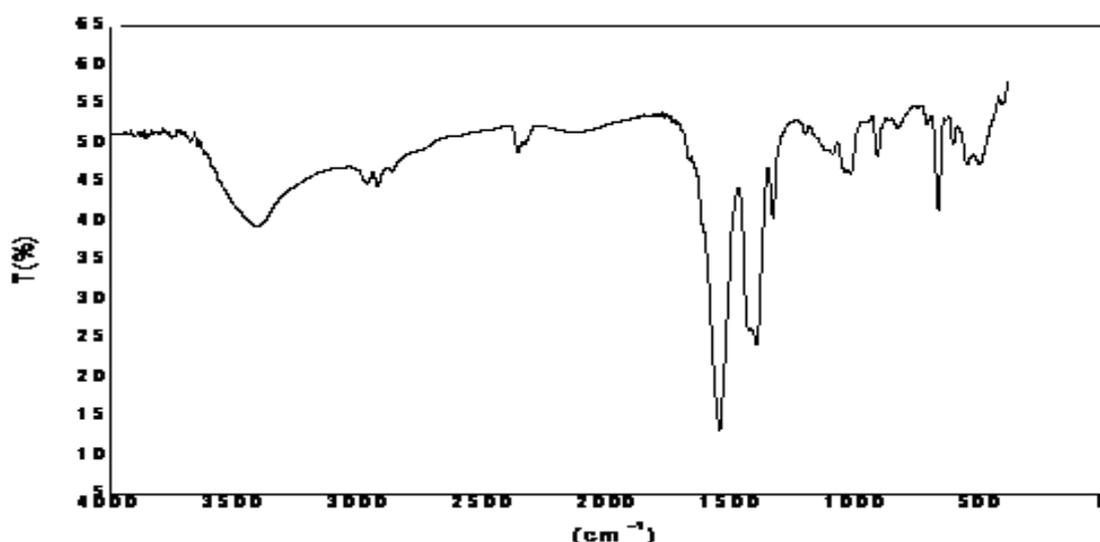


Figure II.26. Spectre infrarouge dans KBr du complexe(5) [Cu(L3)₂(CH₃COO)₂]

Les principales bandes caractéristiques des groupements présents dans le complexe à base du ligand L3 sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tab II.11).

Tableau II.11. Principales bandes en IR caractéristiques du complexe(5) [Cu(L3)₂(CH₃COO)₂]

Liaison	Nombre d'onde de ligand (cm ⁻¹)	Nombre d'onde de complexe (Cm-1)	Intensité de la bande
ν C=N	1606	1414	Forte
ν N-N	1175	1312	Moyenne
ν C=O	1674	1548	Moyenne
ν Cu-N	-	564	Faible
ν Cu-O	-	430	Faible

II.3.5.1.4. Etude spectroscopique infrarouge du complexe [Ni(L3)₂(CH₃COO)₂] :complexe(6)

On prélève du spectre IR du complexe (6)[Ni(L3)₂(CH₃COO)₂] (FigII.27) les absorptions de vibration d'élongation caractéristiques des groupements suivants : C=N ($\nu_{\text{C=N}}=1410\text{cm}^{-1}$);C=O ($\nu_{\text{C=O}}=1577\text{cm}^{-1}$); C-H_{arom}($\nu_{\text{C-H}_{\text{arom}}}=2940\text{cm}^{-1}$).La comparaison des bandes d'absorption du complexe (9) avec celles relevées sur le spectre infrarouge du ligand L3($\nu_{\text{C=O}}=1674\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=N}}=1606\text{cm}^{-1}$) confirme la coordination de l'atome d'azote du groupement azométhine et celui de l'oxygène du groupement carbonyle, avec le métal suite au constat fait sur le déplacement bathochrome de leurs bandes d'absorption. L'apparition de nouvelles bandes d'absorption à $610\text{-}537\text{cm}^{-1}$ suggèreraient la formation des liaisons métal-ligand Ni- N et Ni-O respectivement. [6-14].

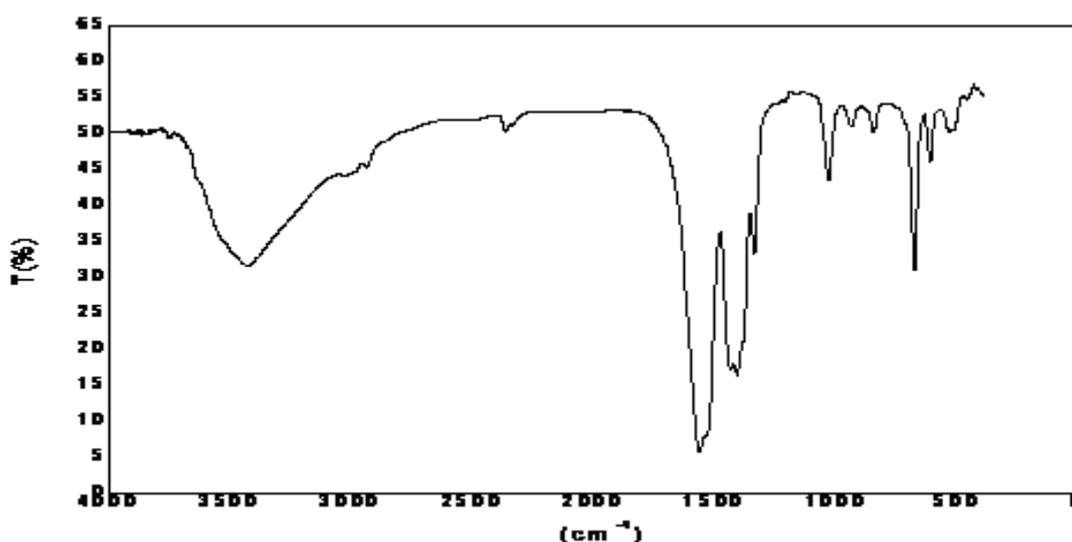


Figure II.27. Spectre infrarouge dans KBr du complexe (6)[Ni(L3)₂(CH₃COO)₂]

Les principales bandes caractéristiques des groupements présents dans le complexe à base du ligand L3 sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tab II.12).

Tableau II.12. Principales bandes en IR caractéristiques du complexe(6) [Ni(L3)₂(CH₃COO)₂]

Liaison	Nombre d'onde de ligand (cm ⁻¹)	Nombre d'onde de complexe (Cm-1)	Intensité de la bande
ν C=N	1606	1410	Forte
ν N-N	1175	1315	Moyenne
ν C=O	1674	1577	Moyenne
ν Ni-N	-	610	Faible
ν Ni-O	-	537	Faible

II.3.5.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

II.3.5.2.1. Etude spectroscopique UV-visible du complexe $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$: complexe(3)

On note par comparaison du spectre UV-vis du complexe(3) $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Fig II.28) à celui du ligand As1 ($\lambda = 359\text{nm}$, $A=0,9$), un déplacement vers les grandes ondes de la bande caractéristique du groupement C=N dans le complexe $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, de longueur d'onde $\lambda = 383\text{nm}$, $A=0,69$ et d'une autre bande de longueur d'onde $\lambda = 286\text{nm}$, $A=1,09$ qui serait due à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

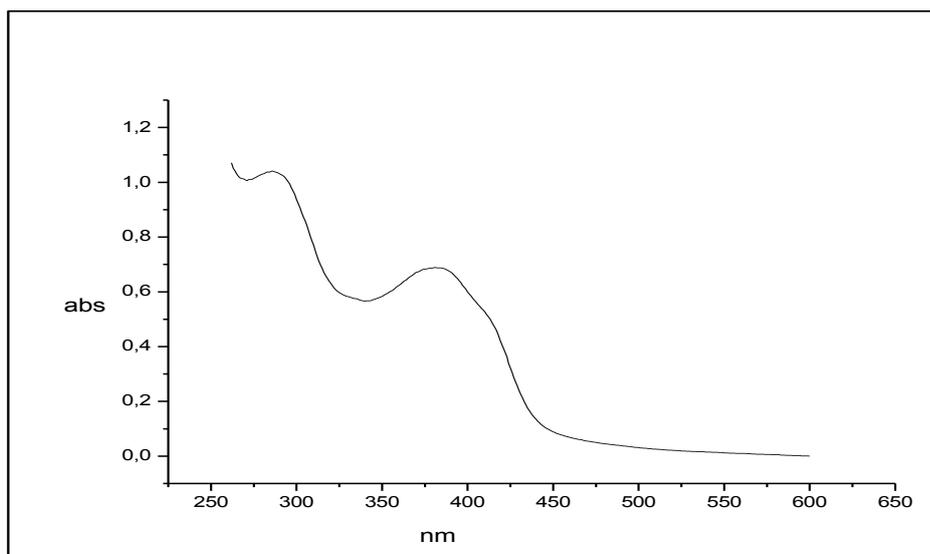


Figure II.28. Spectre UV-visible du complexe(3) $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

II.3.5.2.2. Etude spectroscopique UV-visible du complexe $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]$: complexe (4)

On note par comparaison du spectre du complexe $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]$ (Fig II.29) à celui du ligand L2, un déplacement de la bande caractéristique du groupement C=N de $\lambda = 362\text{nm}$ ($A=1,5$) dans le ligand L2, vers la longueur d'onde $\lambda = 373\text{nm}$ ($A=1,2$) dans le complexe due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ et une deuxième bande à $\lambda = 300\text{nm}$ ($A=1,5$) indiquant une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ avec l'apparition d'une nouvelle bande d'une espèce Cu(II) vers les longueurs d'ondes les plus élevées à $\lambda = 421\text{nm}$ ($A=0,8$) qui serait due à un phénomène reflétant un effet de transfert de charge métallique (LMCT) qui indique la coordination du ligand L2 avec le cation métallique.

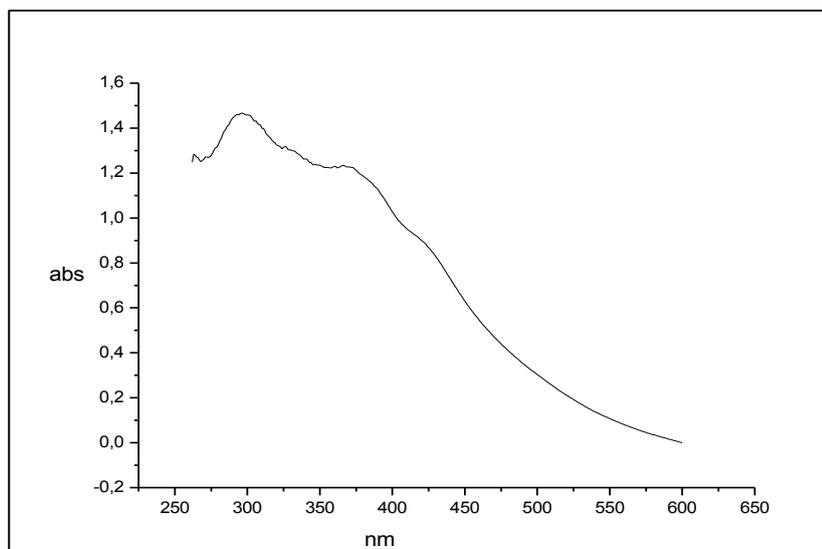


Figure II.29. Spectre UV-visible du complexe (4) $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]$

II.3.5.2.3. Etude spectroscopique UV-visible du complexe $[\text{Cu}(\text{L}3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: complexe(5)

Le spectre UV-vis du complexe(5) $[\text{Cu}(\text{L}3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ est enregistré dans le domaine 200-800nm dans le DMSO. Il montre deux bandes d'absorption l'une intense, à $\lambda=304$ nm, $A=1,8$ qui est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et une autre bande apparaissant à $\lambda= 430$ nm, $A=1$ qui pourrait être dû à une transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement azométhine (C=N) et ce qui est montré au niveau du spectre (Fig II.30).

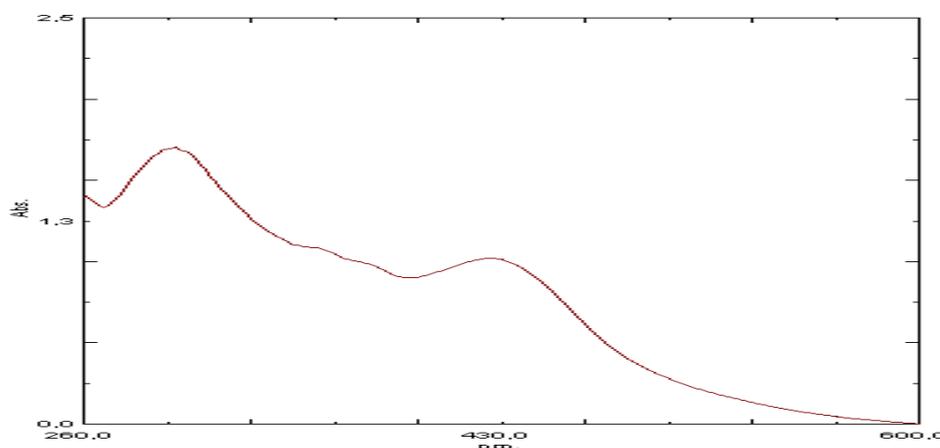


Figure II.30. Spectre UV-visible du complexe (5) $[\text{Cu}(\text{L}3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

II.3.5.2.4. Etude spectroscopique UV-visible du complexe $[\text{Ni}(\text{L}3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: complexe (6)

Le spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{L}3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (FigII.31) est enregistré dans le domaine 200-800 nm dans le DMSO. Le spectre présente deux bandes d'absorption dans la région UV et une bande dans la région visible. Une bande caractéristique de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est signalée dans l'ultraviolet à $\lambda=278$ nm ($A=1$), une deuxième bande à $\lambda=308$ nm ($A=0,8$) signale la transition $n \rightarrow \pi^*$ et une nouvelle bande plus large située à $\lambda=411$ nm ($A=0,4$) caractéristique d'un transfert de charge métal-ligand (L→M) [9-18]. Le spectre détaillé du complexe est donné dans la figure suivante :

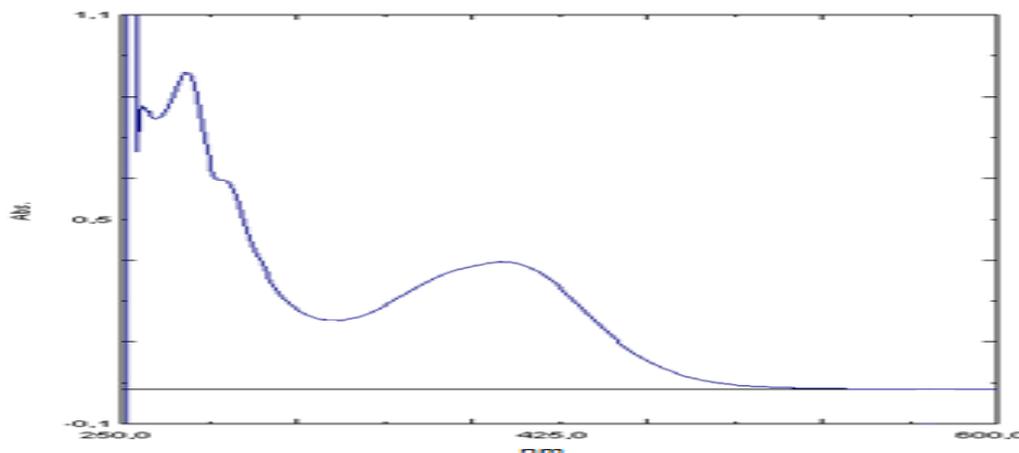


Figure II.31. Spectre UV-visible du complexe (6)[Ni(L3)₂(CH₃COO)₂]

II.4. Conclusion

Le travail que nous avons pu réaliser dans cette partie s'articule essentiellement dans un premier temps sur la synthèse de nouvelles bases de Schiff type "Hydrazone" et "Azone". Nous avons atteint notre objectif en synthétisant six ligands dont trois de type azines de structures originales ayant fait l'objet de deux publications internationales. Dans une seconde partie nous avons essayé de mettre en évidence la potentialité de réaction de coordination des différents composés ligands vis à vis de certains métaux divalents en vue de concevoir des matériaux moléculaires hybrides. Cependant malgré la présence de chromophores potentiellement donneurs de doublets électroniques non liants dans la structure de l'ensemble de ces bases de Schiff, nous sommes arrivés à des résultats pas tout à fait satisfaisants dans l'étude de leurs pouvoirs chélatants. En effet différentes tentatives de réactions de complexation avec certains ligands et sels métalliques, n'ont pu donner de résultats, bien que des indices de coordination métal-ligand apparaissent lors de leurs mises en commun par la visualisation de changement de couleur. D'autre part les différents complexes que nous avons pu préparer sont sous forme de poudre colorés insolubles dans la majorité des solvants organiques habituels tels MeOH, EtOH, AcOEt, CH₃CN...et largement solubles dans le DMSO et le DMF. Plusieurs essais de recristallisation des différentes phases solides obtenues, ont été réalisés dans le but d'obtenir des monocristaux qui permettraient de déterminer leurs structures par la technique de diffraction des rayons X. Ainsi les seules techniques physiques d'analyse habituelles, en l'occurrence la spectroscopie IR et UV-vis utilisées dans la caractérisation des différents complexes restent insuffisantes et la structure cristalline de chacun d'eux a été proposée en référence à des travaux rapportés dans la littérature. Cette étape de notre travail sera développée dans d'autres travaux en vue de déterminer la structure moléculaire exacte des phases solides synthétisées et d'essayer de comprendre la stéréochimie des ligands lors de leurs coordinations avec les cations métalliques.

Références bibliographiques

- [1] B.S.Furniss, A.J.Hannaford, P.W.Smith, A.R.Tatchell, *Org. Chem.* 5th Ed. New York: John Wiley Sons, Inc. 9 (1989) 1258
- [2] M.M. Abo Aly, *Spectrochim Acta Part A.* 55 (1999) 1711
- [3] O.N.Akkus, S.Uzman, *Spectro.Lett.* 33 (2000) 445
- [4] B.A. El-Sayed, M.M. Abo Aly, A.A.A. Emara, S.M.E. Khalil, *Vibr Spectro.* 30 (2002) 93
- [5] A. Manimekalai, N. Saradhadevi, A. Thiruvalluvar, *Spectrochimica Acta Part A : Biomole Spectro.* 7 (2010) 687
- [6] S.S.Qian, M.M.Zhen, Y.Zhao, N.Zhang, Z.Luyou, H.L.ZHU, *J.Chil.Chem.Soc.* 58 (2013) 717
- [7] N.B. Colthup, L.H. Daly, S. E. Wiberley, 3rd Ed, Academic Press, Boston. 406 (1990) 543
- [8] K.Alizadeh, S.Seyyedi, M.Shamsipur, S.Rouhani, K.Haghbeen, *Spectrochim Acta Part A: Mole. Biomole. Spectro.* 74 (2009) 691
- [9] S.Bondock, H.Gieman, A.El-Shafei, *J. Saudi Chem Soc.* 20 (2016) 695
- [10] H.S. Seleem, G.A.El-Inany, M.F. Eid, M. Mousa, F.I. Hanafy, *J.Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 723
- [11] R.Brehme, D.Enders, R.Fernandez, J.M. Lassaletta, *J.Org. Chem.* (2007) 5629
- [12] A. Hantzsch, J.H.Weber, B.Dtsch, *Chem. Ges.* 20 (1887) 3118
- [13] G.S.Chen, M. Anthamatten, C.L. Barnes, R. Glaser, *J. Org. Chem.* 59 (15) (1994) 4336
- [14] M.ElAmane, Y.Kennouche, M.Hamidi, *Res. J. Chem. Scien.* 4 (10) (2014) 72
- [15] A. Manimekalai, J.Jayabharathi, L.Rufina, R.Mahendhiran, *Indian. J. Chem.* 42 (2003) 2074
- [16] S.G. Ryazanov, S.I.Selivanov, D.V.Dar'in, P.S.Lobanov, A. A.Potekhin, *Russ. J. Org. Chem.* 44 (2008) 288
- [17] B.Lakshmi, P.G.Avaji, K.N. Shivananda, P.Nagella, S.H. Manohar, K.N. Mahendra, *Poly.* 30 (2011) 1507
- [18] N.Ghavtadze, R.Frohlich, E.U.Wurthwein, *Eur. J. Org. Chem.* (2008) 3656
- [19] G.Arcovito, M. Bonamico, A.Domenicano, A.Vagico, *J. Chem. Soc.* 13 (1969) 733
- [20] T.Esref, V.T. Kasumov, O.Sahin, M.Ozdemir, *Trans. Met. Chem.* 27 (4) (2002) 442
- [21] R.A.Nyquist, T.L.Peters, P.B.Budd, *Spectrochim Acta A: Mole Spectro.* 34 (1978) 503
- [22] R.Arulmani, K.R.Sankaran, *Spectrochim Acta A : Mole. Biomole. Spectro.* 129 (2014) 491
- [23] K.M.Naik, S.T.Nandibewoor, *Am. J. Anal Chem.* 3 (2012) 656
- [24] B. Singh, A. K. Srivastav, *Transit. Met. Chem.* 21 (1996) 413
- [25] V.M.Kolb, A.C.Kuffel, H.O.Spiwek, T.E.Janota, *J.Org.Chem.* 54 (11) (1989) 2771
- [26] L. F. Lindoy, *J. Coord Chem.* 21 (1990) 87
- [27] B. Bordas, P. Sohar, G. Matolcsy, P. Berencsi, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1727

- [28] S.K. Mondal, P. Poul, R. Roy, K. Nag, *Transit . Met. Chem.* 9 (1984) 247
- [29] D.T. Cromer, J.T. Weber, *J. Chem. Soc.* 4 (1994) 2
- [30] S. B. Wankhede ,A. B. Patil, *Int . J . Chem . Pharmac Scien .* 4 (12) (216) 669
- [31] S.Djebbar-Sid, O.Benali-Baitich ,J.P.Deloume , *Poly.* 16 (1997) 2175
- [32] I.A. Ibrahema, E. F. Abo Zeid, *Int . J. Scien.* 26 (2016)191
- [33] N.Nawar, N.M.Hosny , *Trans. Met. Chem.* 25 (2000)1
- [34] P.B.Sreeja, M.R.K.Prathachandra, A.Kishore, C.Jasmin , *Poly.* 23 (2004) 575
- [35] A. Iwan , P.Rannou, H. Janeczek , M.Palewicz , A.Hreniak, P.Bilski , F.Oswald, D. Pocięcha,
Synthet . Met. 160 (9-10) (2010) 859

III.1.Introduction

L'électrochimie peut être définie comme une discipline qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle fait intervenir un grand nombre de processus différents et complexes qui se superposent les uns aux autres : cinétique de transfert électronique, effet joule, transfert de matière, effets non faradiques (capacitif). La plupart de ces phénomènes ne sont pas linéaires ; c'est-à-dire qu'ils ne dépendent pas linéairement du courant qui circule dans la cellule électrochimique [1].

L'étude d'une réaction électrochimique peut être menée par plusieurs techniques électrochimiques, parmi ces méthodes, la voltampérométrie correspond à la détermination des caractéristiques fondamentales de cette réaction électrochimique par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes de la cellule d'électrolyse.

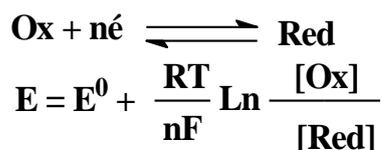
Cette étude expérimentale permettant d'établir la relation entre le courant et le potentiel d'électrode, se manifeste par l'obtention de voltampérogrammes [2].

L'étude électrochimique de ligands organiques et leurs complexes de métaux de transition peuvent être réalisés dans différentes conditions opératoires, sachant que chaque système moléculaire possède un comportement électrochimique propre à sa structure. Ainsi, nous allons tenter d'étudier le comportement électrochimique des ligands et leurs complexes que nous avons synthétisés en utilisant la voltampérométrie cyclique. C'est pourquoi, nous essayerons de donner dans ce qui suit un bref aperçu sur les cas les plus fréquents ou couramment rencontrés, notamment ceux qui obéissent à des régimes diffusionnels dans lesquels les courants sont strictement linéaires par rapport à la concentration du substrat.

III.2. La voltampérométrie cyclique

III.2.1. Principe

La voltampérométrie cyclique permet de connaître le comportement redox d'un système, en particulier dans le cas des composés de coordination. Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final). Avec une vitesse de balayage v , nous avons, dans le cas de l'oxydation $E(t)=E_i +vt$ (balayage aller) et $E(t)=E_i-vt$ (balayage retour) le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction. D'après le voltampérogramme obtenu dans le cas d'un système réversible (FigIII.1), on déduit les paramètres I_{pc} et I_{pa} correspondant respectivement au courant de pic cathodique et au courant de pic anodique ainsi que les deux potentiels associés E_{pc} et E_{pa} . Le rapport $[Ox]/[Red]$ à la surface de l'électrode obéit à tout moment à l'équation de Nernst :



Avec **R** constante des gaz parfaits, **F** le Faraday (96485 coulombs), **T** la température absolue et E^0 le potentiel standard, **[Ox]** et **[Red]** sont respectivement les activités relatives des espèces oxydante et réductrice.

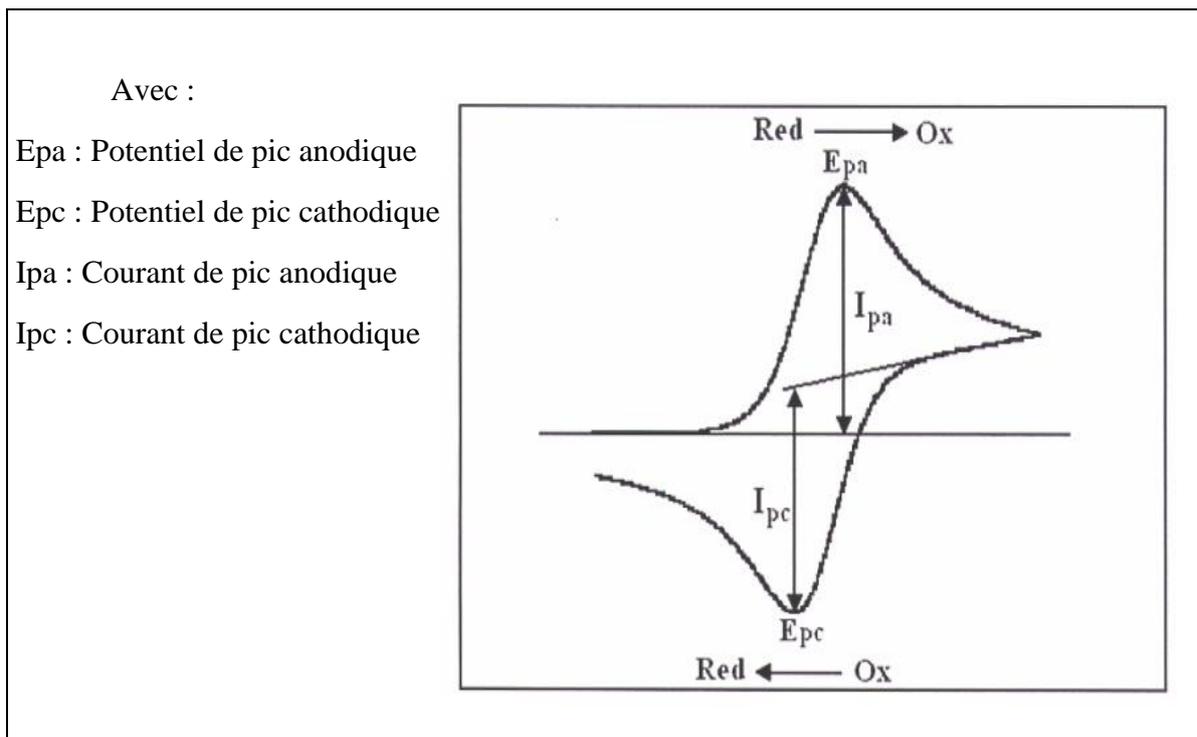


Figure III.1. Voltampérogramme cyclique pour un couple Ox-Red réversible.

III.2.2. Caractéristiques des voltampérogrammes et expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic correspondant au système de transfert de charge

1- Cas de transfert de charge rapide (réversible) [3]. $\text{Red} \longrightarrow \text{OX} + n\text{e}^-$

Le courant de pic est donné par l'expression suivante :

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot v^{1/2}$$

Le potentiel de pic est donné par :

$$K_p = K_p / 2 + 0.029/n \text{ (V)}$$

La différence des potentiels de pic d'oxydation et de réduction s'exprime par :

$$E_{pa} - E_{pc} = 0.059 / n \text{ (V) à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Le rapport des courants anodiques et cathodiques est de :

$$I_{pc}/I_{pa} = 1$$

2- Cas d'un transfert de charge semi rapide (quasi réversible) [4].

Le courant de pic est donné par :

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S v^{1/2}$$

3- Dans le cas d'un système électrochimique lent (irréversible) [5].

L'expression de courant devient :

$$I_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n(n\alpha)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R v^{1/2}$$

D'où :

K_s : Constante de vitesse.

α : Coefficient de transfert apparent de la réaction.

D_R : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm²/s).

C_R : Concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte (mole/cm³).

v : vitesse de balayage (V/s).

A : surface d'électrode (cm²).

n : Nombre totale d'électron échangés.

I_p : Intensité du courant de pic (A).

III.2.3. Critères analytiques

L'étude des variations du courant et du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage [$I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$] peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode [6]:

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite implique que la réaction est régie uniquement par diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p = f[\log(v)]$ est une droite :
 - De pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
 - De pente différente de zéro et égale à $30/n\alpha$ (mV), il s'agit d'un transfert de charge lent.

• Si $E_p = f[\text{Log}(v)]$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide ou quasi-réversible. On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

III.2.4. Les avantages de la voltampérométrie cyclique

Parmi les principaux avantages de cette méthode on peut citer :

- L'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes même à faible concentration.
- La possibilité de stopper une réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé : ce qui permet d'éviter la détérioration des microélectrodes.
- La rapidité des mesures.

III.2.5. Conditions de travail et matériels utilisés

L'étude du comportement électrochimique que nous avons menée concerne des ligands bases de Schiff type hydrazone et leurs complexes de Cu(II) et Ni(II). Elle a été effectuée par voltampérométrie cyclique sur un voltalab PGZ 301. Les conditions de travail et le matériel utilisé sont résumés en étapes suivantes :

- ❖ Cellule en verre à un seul compartiment.
- ❖ Une électrode de travail en Platine
- ❖ Une électrode de référence en ECS saturée en KCl
- ❖ Une contre électrode en platine.
- ❖ Solvant étant le DMSO.
- ❖ Les solutions d'études étaient préparées par dissolution de chacun des ligands et des complexes dans un volume de 10 ml et la concentration en espèce électroactive était toujours de $2,5 \times 10^{-3}$ M
- ❖ Electrolyte support : le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) (10^{-1} M) a été choisi comme sel de conductibilité dans ce travail.
- ❖ Avant chaque expérience, on nettoie la surface de l'électrode de travail. Un barbotage de l'azote est indispensable pour chasser l'oxygène dissous dans la solution électrolytique. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.
- ❖ La vitesse de balayage utilisé pour les tracés des voltamogrammes cycliques était constante et est égale à 100 mV/s.

III.3. Propriétés électrochimiques des bases hydrazones, Azines et leurs complexes

L'étude du comportement électrochimique des hydrazones et azines a fait l'objet de diverses études et ce en raison de leur importance en qualité d'intermédiaires nécessaires pour l'accès à de divers

produits médicamenteux tels que les antinéoplasiques et antidiabétique [7-8] et utilisés pour des fins synthétiques en chimie organiques telles que la polymérisation, la substitution, la cyclisation etc...[9].

Nous avons alors entrepris une étude électrochimique des ligands : **H1,H2,As1,L1,L2,L3** et leurs complexes de cuivre et de nickel , dans le but de déterminer les propriétés rédox de chacun d'eux en utilisant comme méthode la voltamétrie cyclique .Lors de cette étude , nous essayons de mesurer les paramètres électrochimiques(E_p et I_p) qui permettraient de décrire ces propriétés rédox en particulier dans le cas des complexes de Cu(II) et Ni(II).Il faut savoir que dans une investigation électrochimique ,le potentiel d'oxydoréduction (ou rédox) exprime la tendance ou le pouvoir d'une molécule ou d'un groupe d'atomes à perdre ou gagner des électrons. La valeur du potentiel rédox donne également des renseignements précieux sur l'état oxydé ou réduit de la molécule ou du composé chimique étudié. Ainsi les propriétés redox peuvent inclure l'oxydation et la réduction de l'ion métallique central et les diverses réactions d'oxydation et de réduction du ligand.

III.3.1. Domaine d'électroactivité de la solution électrolytique (TBAP + DMSO)

Avant d'aborder l'étude électrochimique par la voltampérométrie cyclique, il est nécessaire de déterminer le domaine d'électroactivité de notre milieu de travail qui est une solution de DMSO et de TBAP (10^{-1} M), enregistré entre -2000 et +2000 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Après 15 mn de barbotage de l'azote, on constate dans le voltamogramme l'absence du couple rédox de l'oxygène moléculaire dans le domaine de l'électro-activité, comme représenté ci-dessous (FigIII.2).

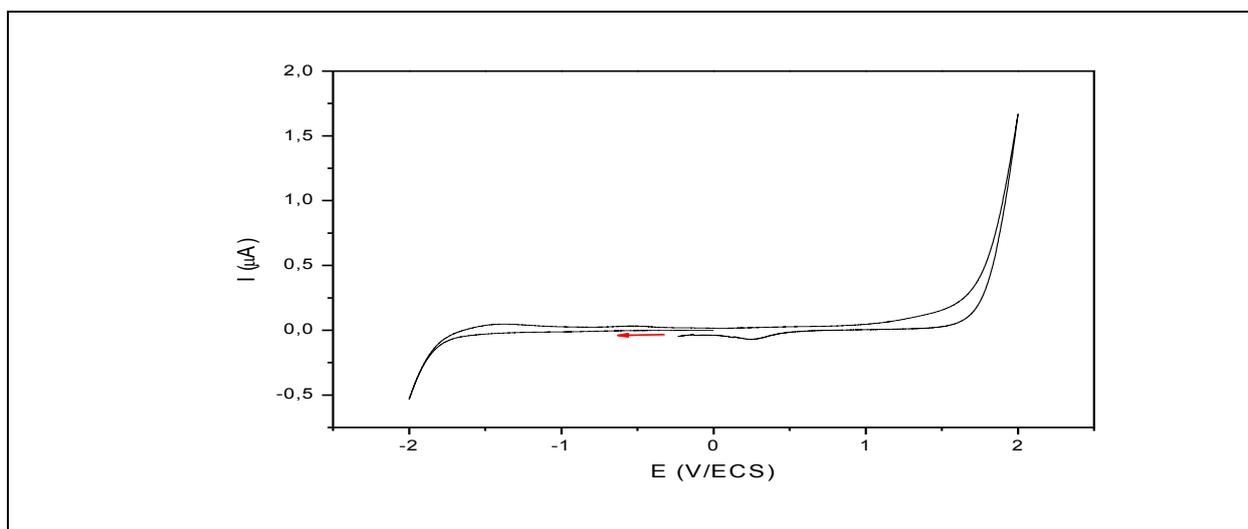


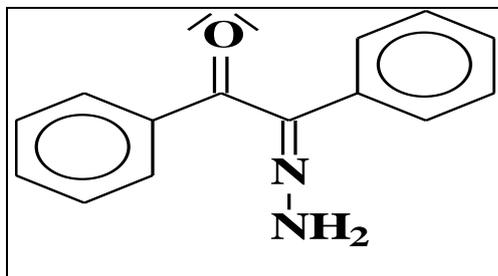
Figure III.2. Voltamogramme définissant le domaine d'électroactivité de (DMSO-TBAP (10^{-1} M), enregistré entre -2000 et +2000 mV/ECS sur électrode de platine (Pt), $v = 100$ mV/s.

III.3.2. Interprétation du comportement électrochimique des ligands et leurs complexes

Dans cette partie, on présentera l'étude du comportement électrochimique, de quelques ligands synthétisés et de leurs complexes de Cu(II) et Ni(II) par voltampérométrie cyclique. Seuls les ligands ayant servi à la préparation des complexes de nickel et de cuivre ont été pris en considération.

III.3.2.1. Comportement électrochimique du ligand H1

La structure chimique du ligand (H1) : La benzilehydrazone est la suivante (Schéma II.1) :



Le voltampérogramme du ligand **H1** présenté dans la figure ci-dessous (FigIII.3), est étudié en présence de 10^{-1} M de TBAP comme sel support après 15 mn de barbotage à l'azote, enregistré entre -1800 et +1600 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

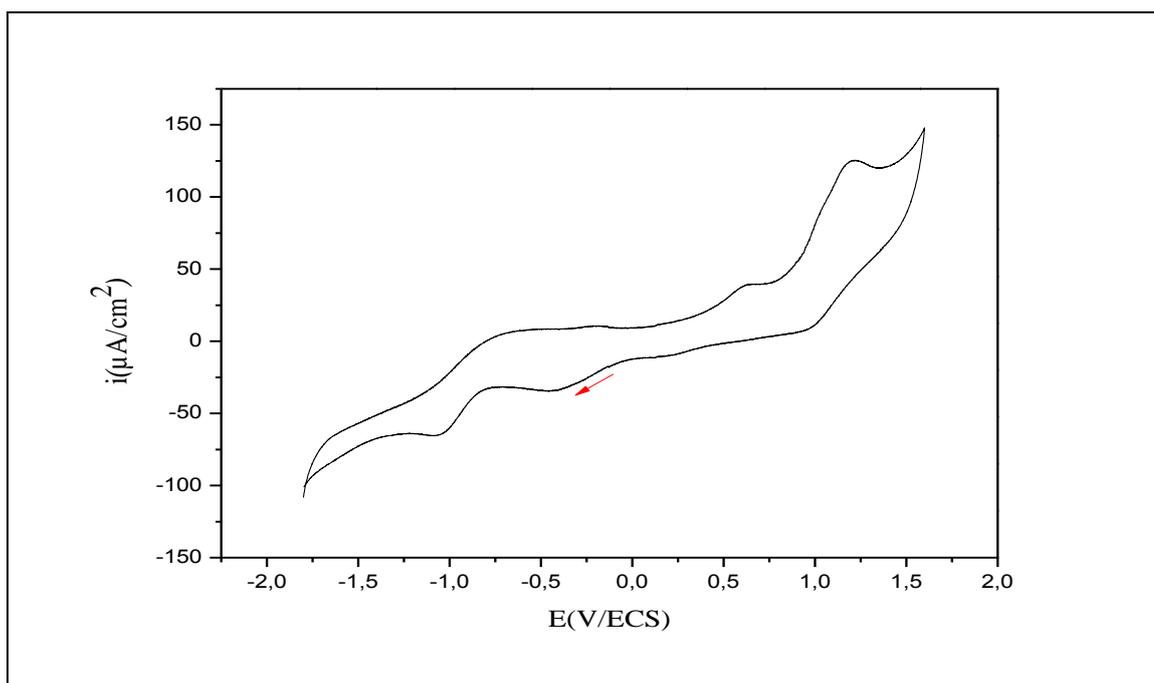


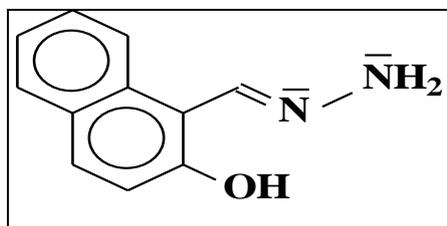
Figure III.3. Voltammogramme de H1 ($2,5 \times 10^{-3}$ M) dans le DMSO-TBAP(10^{-1} M), $v = 100$ mV/s.

Au cours du balayage aller, nous observons deux vagues cathodiques localisées à -418 et -1047 mV/ECS. La première est due à la réduction du groupement carbonyle [10] tandis que la deuxième est probablement due à la réduction du groupement azométhane [11] de l'hydrazone. du côté anodique lors du balayage retour, on observe deux vagues d'oxydation apparaissant à +633 et +1215 mV/EC.

La deuxième vague serait due à l'oxydation de l'ensemble du ligand, alors que la première est due à l'oxydation irréversible du groupement amine primaire (-NH₂) de l'hydrazone [12].

III.3.2.2. Comportement électrochimique du ligand H2

La structure du ligand (**H2**) : La **2-hydroxy-1-naphtaldéhydehydrazone** se présente comme suit (Schéma II.3) :



La figure ci-dessous (FigIII.4) présente le voltamogramme du ligand **H2** dans le domaine de balayage allant de -1500 à +1000mV/ECS ($v=100\text{mV/s}$). On observe lors du balayage dans le domaine anodique deux pics d'oxydations situés vers +350 et +800 mV/ECS. Ces deux pics pourraient être attribués respectivement à l'oxydation irréversible du groupement amine primaire ($-\text{NH}_2$) de l'hydrazone [12-13], et à l'oxydation de l'ensemble du ligand [14]. Au balayage retour, on note un seul pic cathodique situé à -1000 mV/ECS, qui pourrait être assigné à la réduction au groupement azométhine ($-\text{C}=\text{N}$)[11] de l'hydrazone.

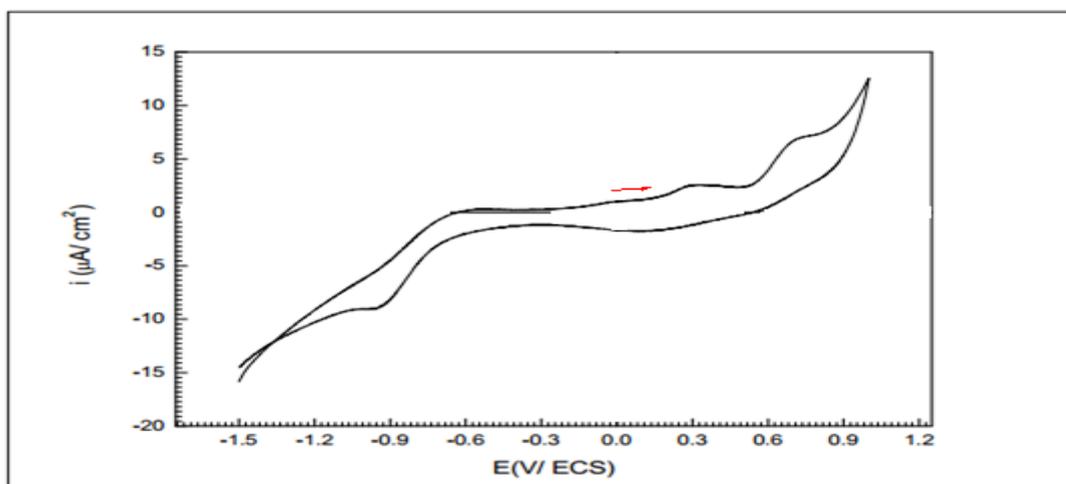
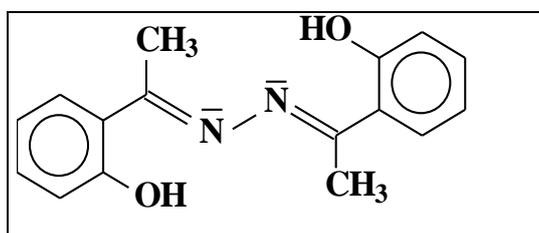


Figure III.4. Voltamogramme du ligand H2, (DMSO-TBAP 10^{-1} M), $v = 100$ mV/s.

III.3.2.3. Comportement électrochimique du ligand As1

La structure chimique de ce ligand azine symétrique : La **(E,E)-2-hydroxy acétophénone azine (As1)** est représentée ci-dessous (Schéma II.6) :



La figure suivante (Fig III.5) représente le voltammogramme de l'azine symétrique en présence de 10^{-1} M de TBAP comme sel support après 15 mn de barbotage à l'azote et enregistré entre +2000 et -2000 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

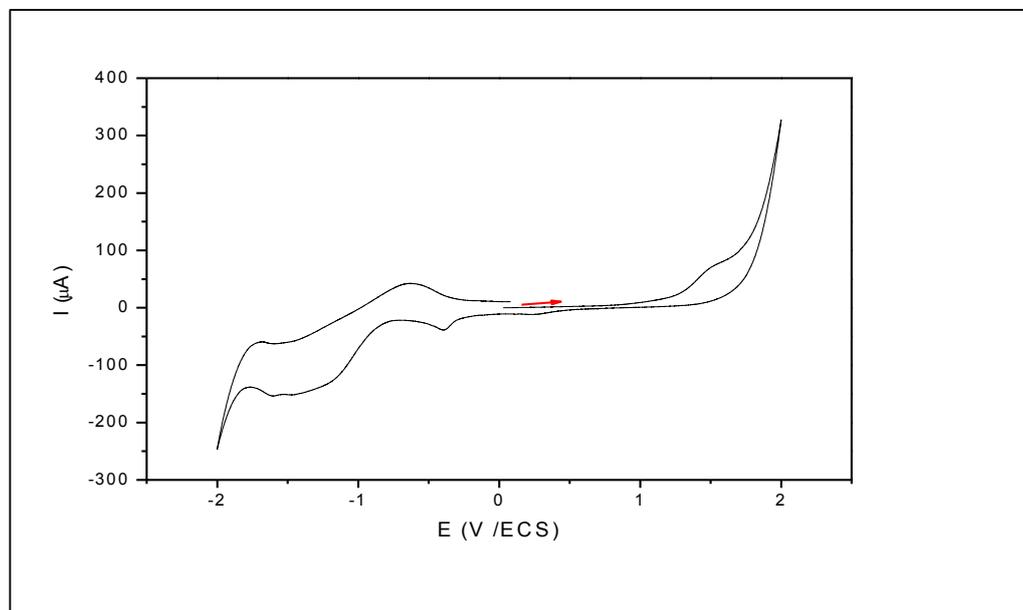
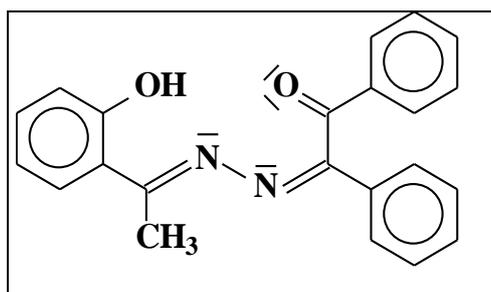


Figure III.5. Voltammogramme du ligand **As1** enregistré dans le DMSO-TBAP 10^{-1} M, $v=100$ mV/s.

L'enregistrement du voltammogramme du ligand **As1** présenté dans la figure (**Fig III.5**) fait apparaître, lors du balayage aller, deux pics anodique situés à -620 et +1500 mV/ECS. Le premier pic est attribué à la réoxydation de la fonction azométhine alors que le second serait attribué à l'oxydation du groupement phénolique [15]. Au balayage retour, on note deux pics cathodiques situés à -390 et -1380 mV/ECS. Ce dernier pourrait être assigné à la réduction de la fonction azométhine ($-C=N$) [16] alors que le premier n'a pas pu être attribué.

III.3.2.4. Comportement électrochimique du ligand L2

La structure chimique du ligand de l'azine non symétrique la **(Z)-2-[(E)-2-(1-hydroxyphényl) ethylidene-hydrazin-1-ylidene]-1,2-diphénylÉthanone (L2)** est la suivante (Schéma II.10) :



La figure suivante (FigIII.6) présente le voltamogramme du ligand **L2** dans le domaine de balayage allant de -1600 à +1600 mV/ECS ($v=100\text{mV/s}$). On observe dans le domaine anodique deux pics d'oxydations situés à +1161 et +1430 mV/ECS. Le dernier cité est attribué à l'oxydation du groupement phénolique [15]. Du côté cathodique on note l'apparition de quatre pics à +271, -380, -845 et -1418 mV/ECS. Le pic situé à -845 mV/ECS est dû la réduction du groupement carbonyle (-C=O) [11] et celui localisé vers -1418mV/ECS est attribué à la réduction de l'azométhine (-C=N)[16].

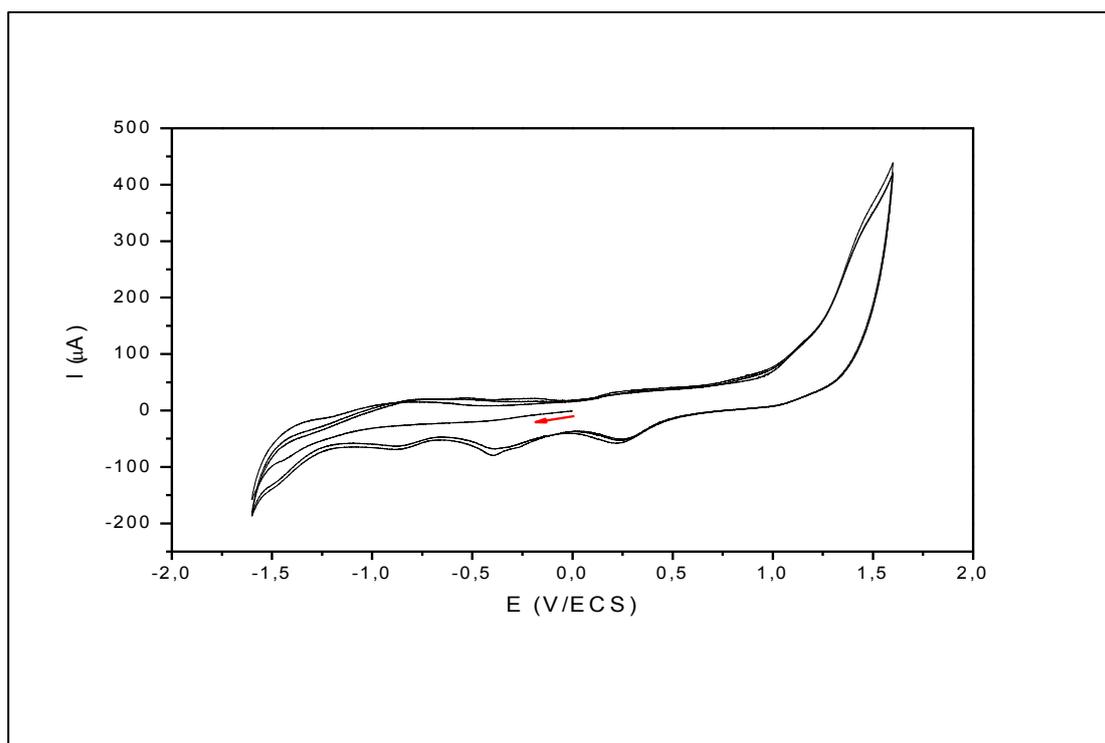
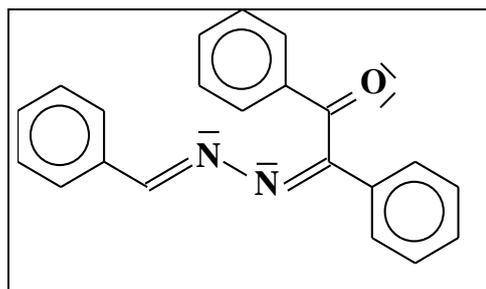


Figure III.6. Voltamogramme du ligand **L2** enregistré en milieu (DMSO-TBAP 10^{-1}M), $v=100\text{ mV/s}$.

III.3.2.5. Comportement électrochimique du ligand L3

La structure du ligand (Z)-2-[(E)-2-benzylidenehydrazin-1-ylidene]-1,2-diphényléthanone (**L3**) aussi une azine non symétrique se présente comme suit (Schéma II.12) :



L'enregistrement du voltamogramme du ligand **L3** présenté dans la figure ci-dessous (FigIII.7) donne, lors du balayage aller, deux pics de réduction cathodique localisés à -874 et -1446 mV/ECS dont le premier est dû à la réduction du carbonyle C=O [**10**] et le second est attribué à la réduction du groupement azométhine (C=N)[**16**]. Au balayage retour, on note une seule vague d'oxydation anodique à -584 mV/ECS qui serait due à la réoxydation du groupement azométhine.

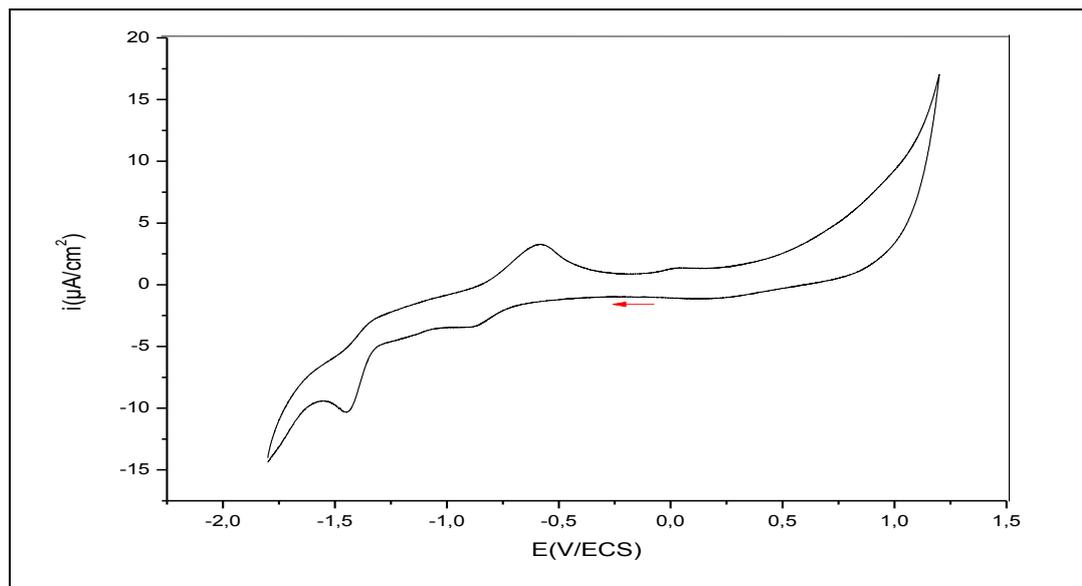


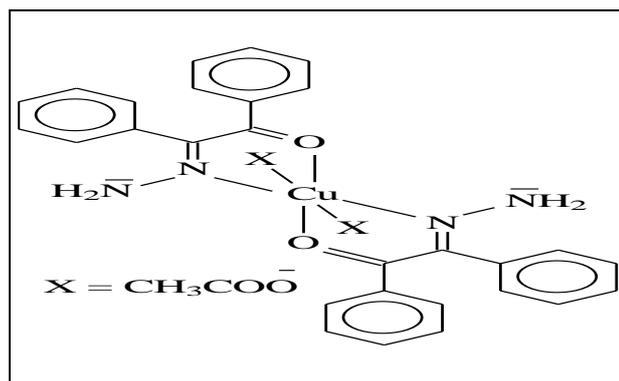
Figure. III.7. Voltamogramme de L3 ($2,5 \times 10^{-3}$ M) dans le DMSO-TBAP (10^{-1} M), $v = 100$ mV/s.

III.3.3. Interprétation du comportement électrochimique des complexes

Pour pouvoir faire la comparaison avec les résultats du comportement électrochimique des ligands synthétisés, l'étude par voltampérométrie cyclique des complexes synthétisés, a été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment (solution de DMSO contenant 10^{-1} M de TBAP, $2,5 \times 10^{-3}$ M de complexe, sous une vitesse de balayage 100 mV/s).

III.3.3.1. Comportement électrochimique du complexe(1) $[\text{Cu}(\text{H1})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

La structure de ce complexe se présenterait comme suit en se référant à des travaux similaires rapportés (Fig II.14) [**17**]:



Le voltampérogramme cyclique du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H1})_2(\text{AcO})_2]$ réalisé dans le domaine de balayage allant de +1800 à -1800 mV/ECS (Fig III.8) présente un aspect différent de celui du ligand **H1** en faisant apparaître une série de pics anodiques et cathodiques. On y relève deux couples redox à (+600/+220) et à (-170/-680) mV/ECS. Ces deux systèmes redox sont relatifs aux transferts de charge d'oxydation du Cu(II) en Cu(III) [18-19] et de réduction du Cu(II) en Cu(I). La réduction du Cu(I) en Cu(0) est observée à -1200 mV/ECS et la redissolution du complexe de cuivre de Cu(0) en Cu(II) à +240 mV/ECS [20].

Finalement, la réduction de la fonction azométhine a été observée à -1550 mV/ECS.

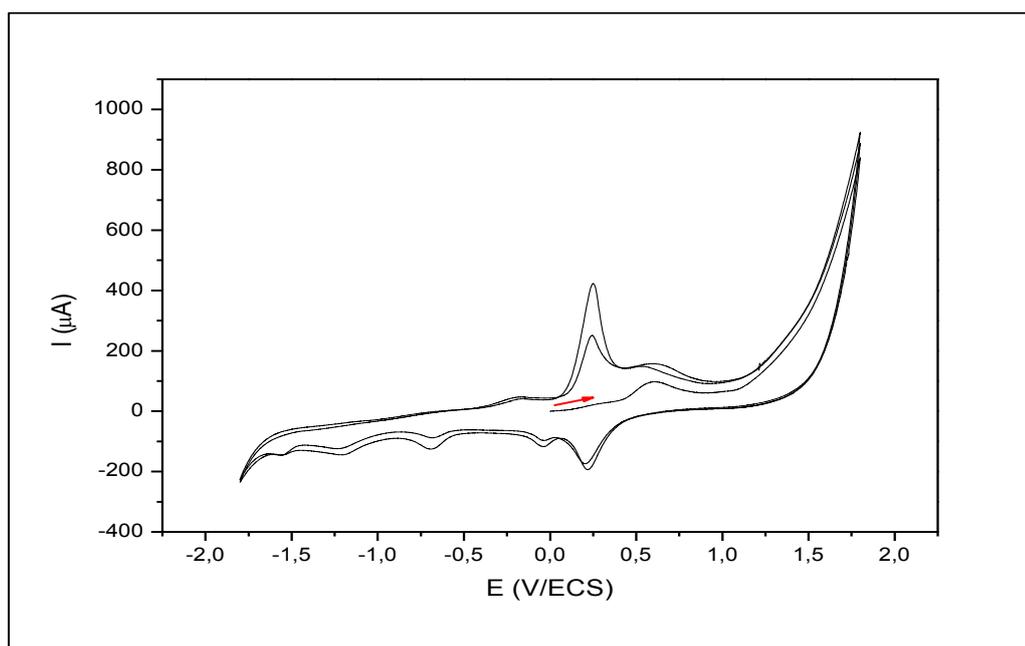
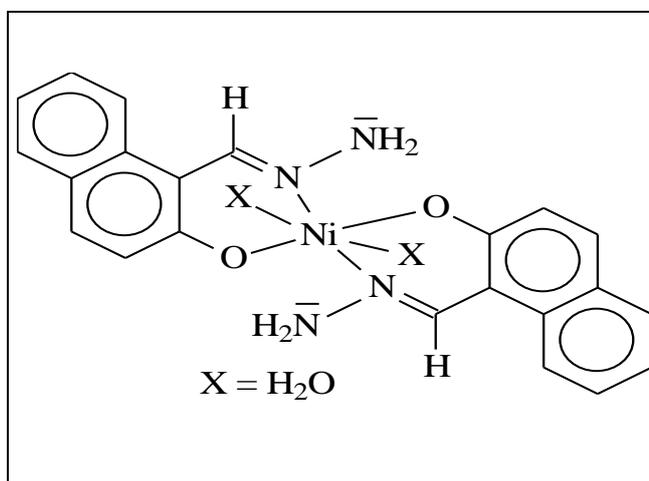


Figure III.8. Voltamogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{H1})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ enregistré en milieu (DMSO- TBAP 10^{-1}M) à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

III.3.3.2. Comportement électrochimique du complexe(2) $[\text{Ni}(\text{H2})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

La structure proposée de ce complexe mononucléaire en se référant à la littérature, se présente comme suit (Fig II.15) :



Le comportement électrochimique du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ dans DMSO-TBAP(10^{-1} M) sur électrode de platine, est présenté par le voltamogramme de la figure suivante (Fig III.9) enregistré entre -1600 et +1200 mV/ECS. Il est à signaler que le voltamogramme obtenu de ce matériau hybride, diffère beaucoup de celui du ligand **H2** et dans lequel on relève la présence d'un pic cathodique situé à -970 mV/ECS, qui ne pourrait être dû qu'à la réduction de Ni(II) en Ni(I) [21] et deux pics anodiques situés à -610 et +650 mV/ECS, dont le premier serait dû à l'oxydation de Ni(I) en Ni(II), tandis que le second est probablement dû à l'oxydation du groupement amine primaire ($-\text{NH}_2$) [13].

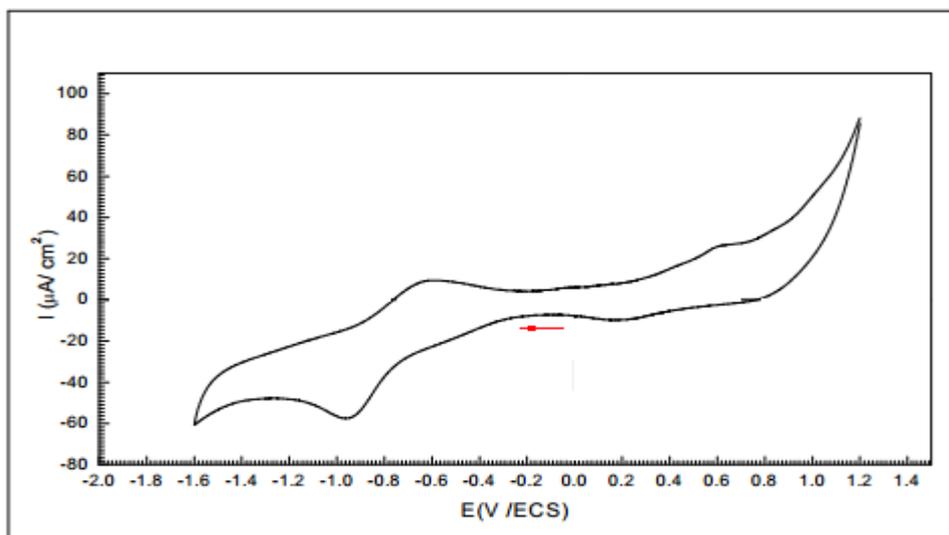


Figure III.9. Voltamogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (DMSO-TBAP(10^{-1} M), $v=100$ mV/s).

Nous avons voulu procéder à une étude plus détaillée concernant le système rédox Ni(II)/Ni(I) après avoir été cerné et cela en suivant l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage (Fig III.10)

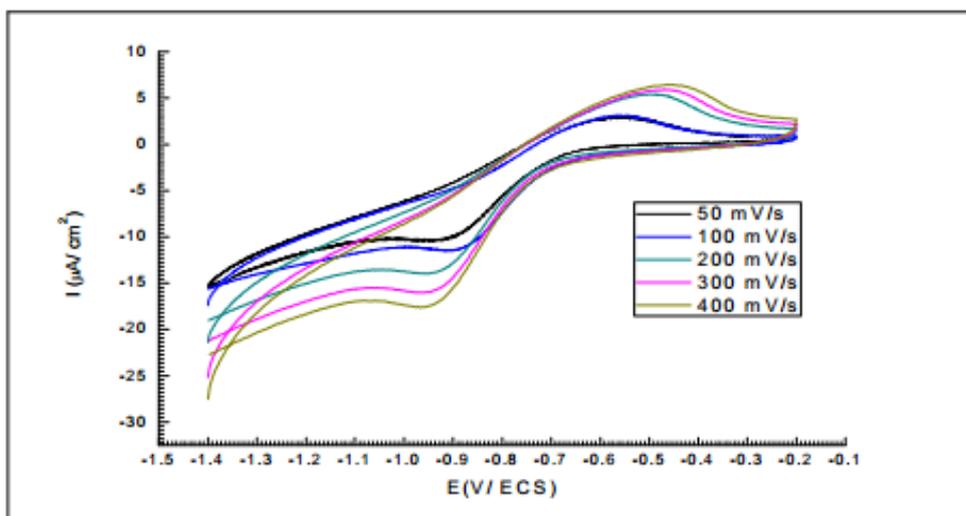


Figure III.10. Voltampérogrammes du complexe de Ni(II) $2,5 \times 10^{-3}$ M, DMSO-TBAP 10^{-1} M, ET: Pt, à différentes vitesses de balayage.

Les voltammogrammes cycliques sont enregistrés aux vitesses de balayage variantes $v=50, 100, 200, 300$ et 400mV/s (FigIII.10). On constate un léger déplacement des pics cathodiques vers le potentiel négatif, quand on passe de faibles vitesses vers les grandes vitesses de balayage, tandis que les pics anodiques se déplacent vers le potentiel positif, ce phénomène est un indice d'un système lent ou semi rapide. Les caractéristiques électrochimiques relevées à partir du voltammogramme sont regroupées dans le tableau suivant (TabIII.1)

Tableau III.1. Paramètres électrochimiques caractéristiques d'une solution du complexe de Ni(II) à différentes vitesses de balayage.

v (mV/s)	50	100	200	300	400
$v^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	7,071	10	14,142	17,320	20
Log (V)	1,699	2	2,301	2,477	2,602
$I_{Pc}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	-8,63	-9,68	-12,28	-14,16	-15,55
$E_{Pc}(\text{mV}/\text{ECS})$	-919,89	-932,22	-949,42	-957,04	-965,52
$I_{Pa}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	2,81	3,37	4,14	5,04	5,56
$E_{Pa}(\text{mV}/\text{ECS})$	-569,21	-541,66	-499,24	-478,75	-461,48
$ I_{Pa}/I_{Pc} $	0,33	0,35	0,34	0,35	0,36

Les tracés de la variation des paramètres électrochimiques du complexe sont représentés dans la figure ci-dessous (FigIII.11).

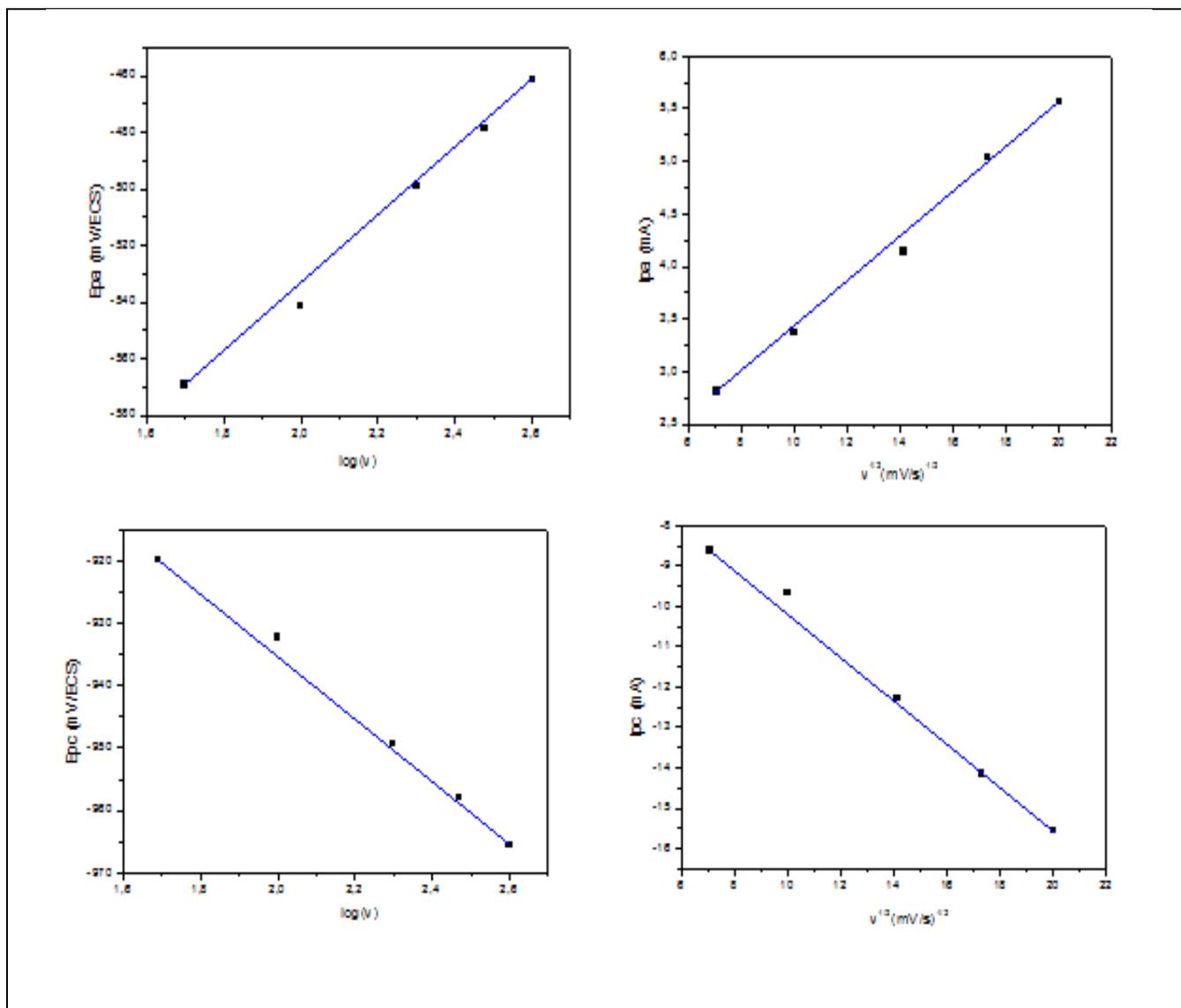


Figure III.11. Représentation graphique des fonctions : $I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log v)$ du complexe de Ni(II)

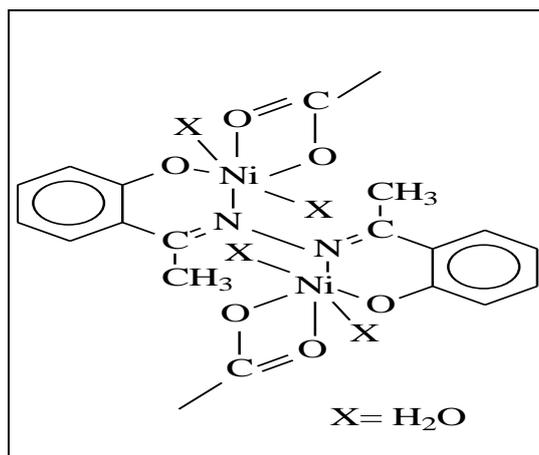
La représentation des intensités du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $I_{pa} = f(v^{1/2})$ est une droite de pente différente de zéro et le graphe

$E_{pa} = f(\text{Log}V)$ est une droite de pente différente de zéro (FigIII.11), ce qui indique que le processus à la surface d'électrode est un transfert de charge lent, alors que les résultats des tracés des courbes

$E_{pc} = f(\log v)$ et $I_{pc} = f(v^{1/2})$ prédisent que le système est semi rapide et le processus mis en jeu à la surface de l'électrode est purement contrôlé par la diffusion .

III.3.3.3. Comportement électrochimique du complexe (3) $[\text{Ni}_2(\text{As1})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

La structure proposée de ce complexe binucléaire se présente comme suit (Fig II.20) :



Le comportement électrochimique du complexe $[Ni_2(As1)(CH_3COO)_2(H_2O)_4]$ dans DMSO- TBAP ($10^{-1}M$) sur électrode de platine, paraît différent de celui du complexe mononucléaire précédent. Il est présenté par le voltamogramme de la figure ci-dessous (FigIII.12) et enregistré entre -1200 et +1200 mV/ECS et dans lequel, on relève l'apparition d'un pic cathodique situé à -820 mV/ECS, qui pourrait être dû à la réduction de Ni(II) en Ni(I) [21] et deux pics anodiques situés à +650 et +1160 mV/ECS, dont le premier serait dû à l'oxydation de Ni(II) en Ni(III)[22-23], tandis que le second probablement dû à l'oxydation du groupement phénolique du ligand dans le complexe [15].

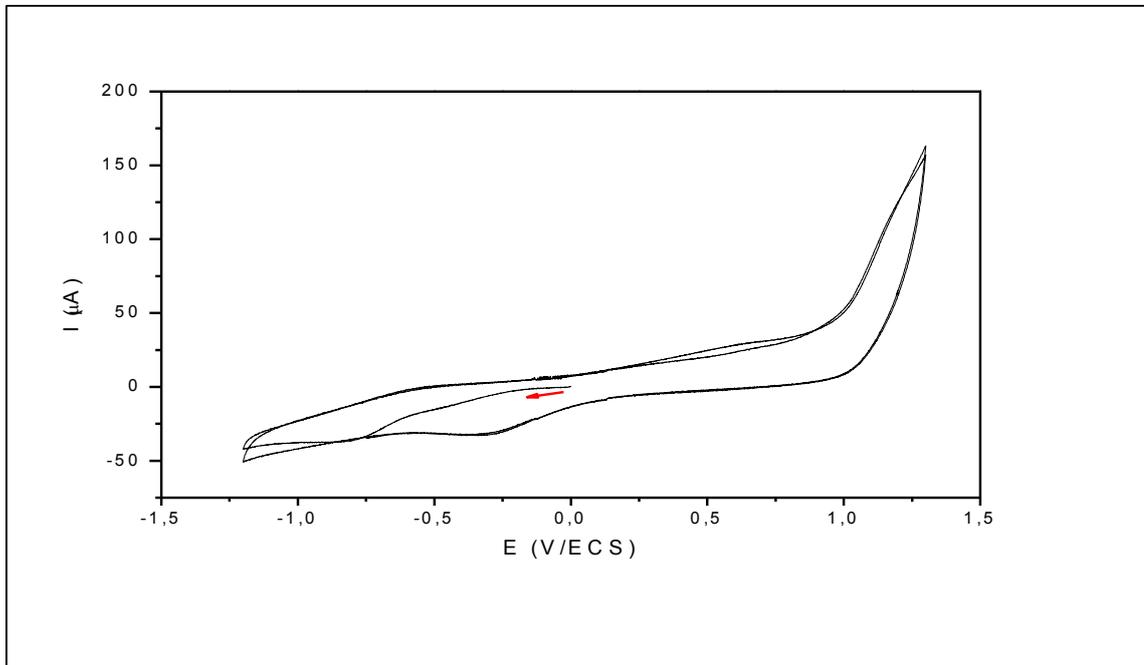
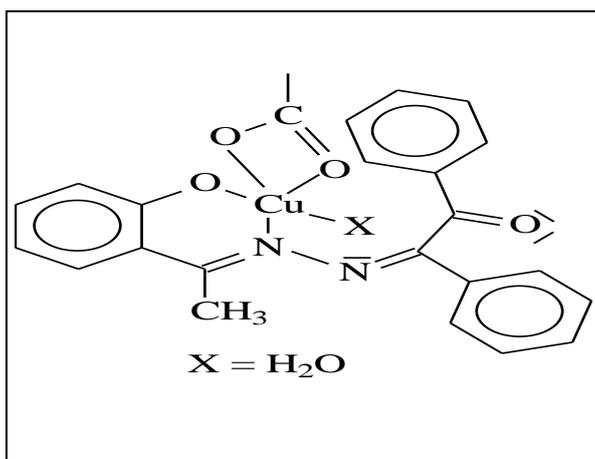


Figure III.12. Voltamogramme du complexe $[Ni_2(As1)(CH_3COO)_2(H_2O)_4]$ enregistré en milieu (DMSO-TBAP $10^{-1}M$), $v = 100$ mV/s.

III.3.3.4. Comportement électrochimique du complexe (4)[Cu(L2)(CH₃COO)(H₂O)]

La structure de ce complexe serait comme représentée ci-dessous (Fig.II.21) [24] :



La figure suivante (FigIII.13) présente le voltamogramme du complexe $[Cu(L2)(CH_3COO)(H_2O)]$ dans le domaine de balayage allant de +1400 à -1300 mV/ECS ($v=100\text{mV/s}$). On observe un système redox situé à (+560 /+240) mV/ECS, dont le premier pic serait dû à l'oxydation de Cu(II) en Cu (III) et le deuxième est dû à la réduction du Cu(III) en Cu(II)[18-19]. Au balayage retour on observe l'apparition de deux pics cathodiques situés à -352, -920mV/ECS et un pic anodique à +1175 mV/ECS.

L'attribution est respectivement comme suit : Le premier est dû à la réduction du Cu(II) en Cu (I) [25], alors que le deuxième est dû à la réduction du groupement imine (-C=N) et enfin le dernier pic situé à +1175 mV/ECS est attribué à l'oxydation du groupement phénolique.

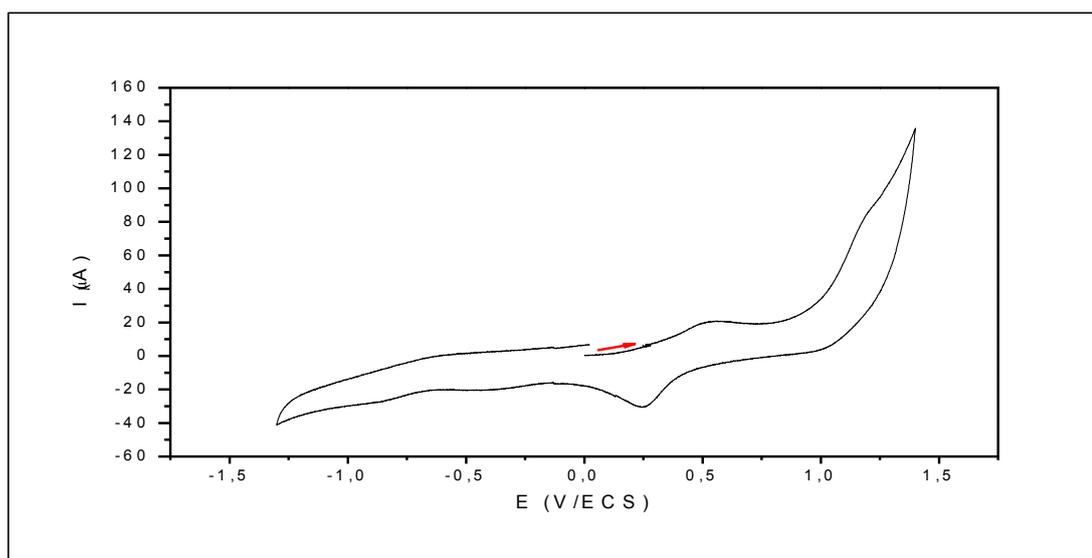
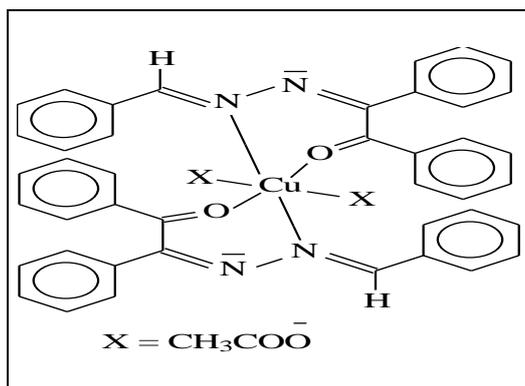


Figure III.13. Voltamogramme du complexe $[Cu(L2)(CH_3COO)(H_2O)]$ enregistré en milieu (DMSO- TBAP $10^{-1}M$), $v = 100 \text{ mV/s}$

III.3.3.5. Comportement électrochimique du complexe (5) $[Cu(L3)_2(CH_3COO)_2]$

La structure chimique proposée du complexe $[Cu(L3)_2(CH_3COO)_2]$ étant la suivante (Fig II.22) :



L'enregistrement du voltamogramme du complexe de **Cu(II)** à base du ligand **L3a** été évalué entre -1800 et +1000 mV/ECS comme représenté dans la figure ci-dessous (FigIII.14). Celui-ci fournit au balayage aller un seul pic cathodique qui apparait à -996 mV/ECS attribué à la réduction de Cu (II) en Cu (I) [26]. Au balayage retour, on observe cette fois ci deux pics anodiques qui apparaissent à -689 et +584 mV/ECS. En ce qui est de la première vague, elle exprime l'oxydation de Cu (I) en Cu (II) [26] et la deuxième est assignée à l'oxydation de Cu(II) en Cu(III). Sachant que le couple redox Cu(III) / Cu (II) est un système irréversible [27].

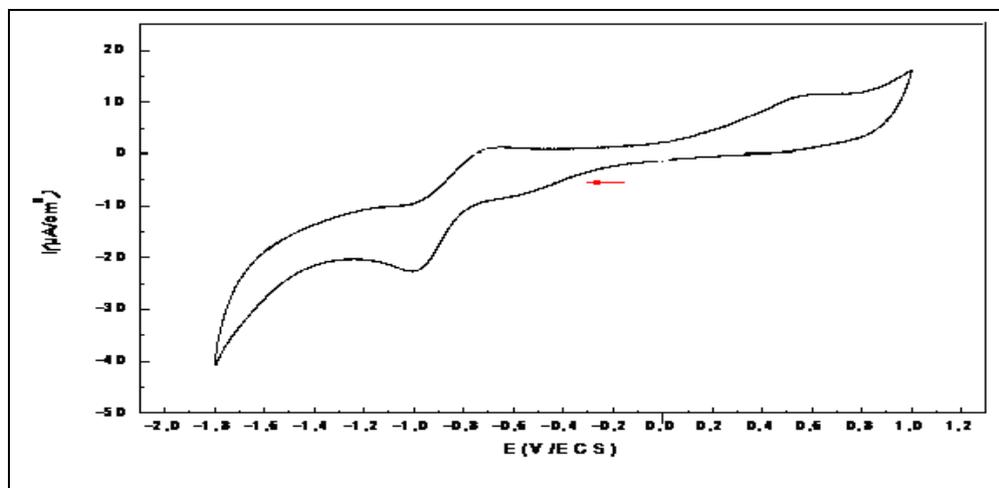


Figure III.14. Voltamogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ($2,5 \times 10^{-3}$ M) dans le DMSO-TBAP (10^{-1} M), $v = 100$ mV/s.

Une étude de l'effet de la vitesse de balayage sur le couple redox Cu(II)/Cu(I) a été menée à différentes vitesses de balayage. Nous avons tracé les voltampérogrammes cycliques en fonction de vitesses de balayage pour $v = 50, 100, 200, 300, 500$ mV/s (FigIII.15) dans une gamme limitée de potentiels allant de -200 à -1500 mV/ECS. On constate que l'intensité des pics cathodiques et anodiques croît avec l'accroissement de la vitesse de balayage, avec un léger déplacement du potentiel

des pics cathodiques vers les valeurs plus négatives et le potentiel des pics anodiques vers les valeurs positives [26].

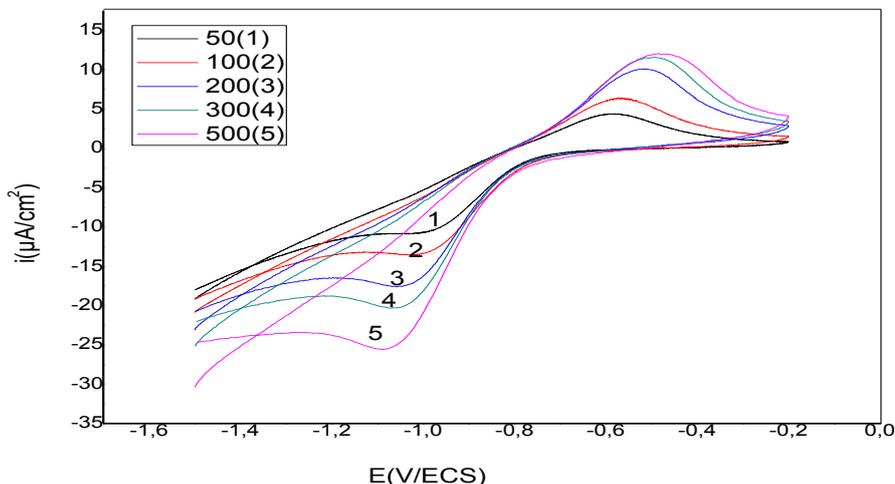


Figure III.15. Voltammogrammes du complexe de Cu(II) (L3)₂ dans le DMSO-TBAP(10⁻¹ M), sous atmosphère d'azote entre -1500 et -200 mV/ECS à différentes vitesses de balayage : 50, 100,200, 300, 500 mV/s.

Les valeurs des potentiels des pics (E_p) ainsi que celles des courants des pics (I_p) sont regroupés dans le tableau suivant (TabIII.2) :

Tableau III.2. Valeurs des principaux paramètres caractéristiques d'une solution du complexe de Cu(II) à différentes vitesses de balayage.

v (mV/s)	50	100	200	300	500
V ^{1/2} (mV/s) ^{1/2}	7,07	10	14,14	17,32	22,36
Log (V)	1,69	2	2,3	2,47	2,69
I _{Pc} (µA/cm ²)	-7,58	-10,12	-13,17	-15,19	-19,34
E _{Pc} (mV/ECS)	-980	-1013,5	-1046	-1064,2	-1090
I _{Pa} (µA/cm ²)	4,30	6,31	10	11,51	12,17
E _{Pa} (mV/ECS)	-581	-564	-506	-489	-471
I _{Pa} /I _{Pc}	0,56	0,62	0,75	0,75	0,62

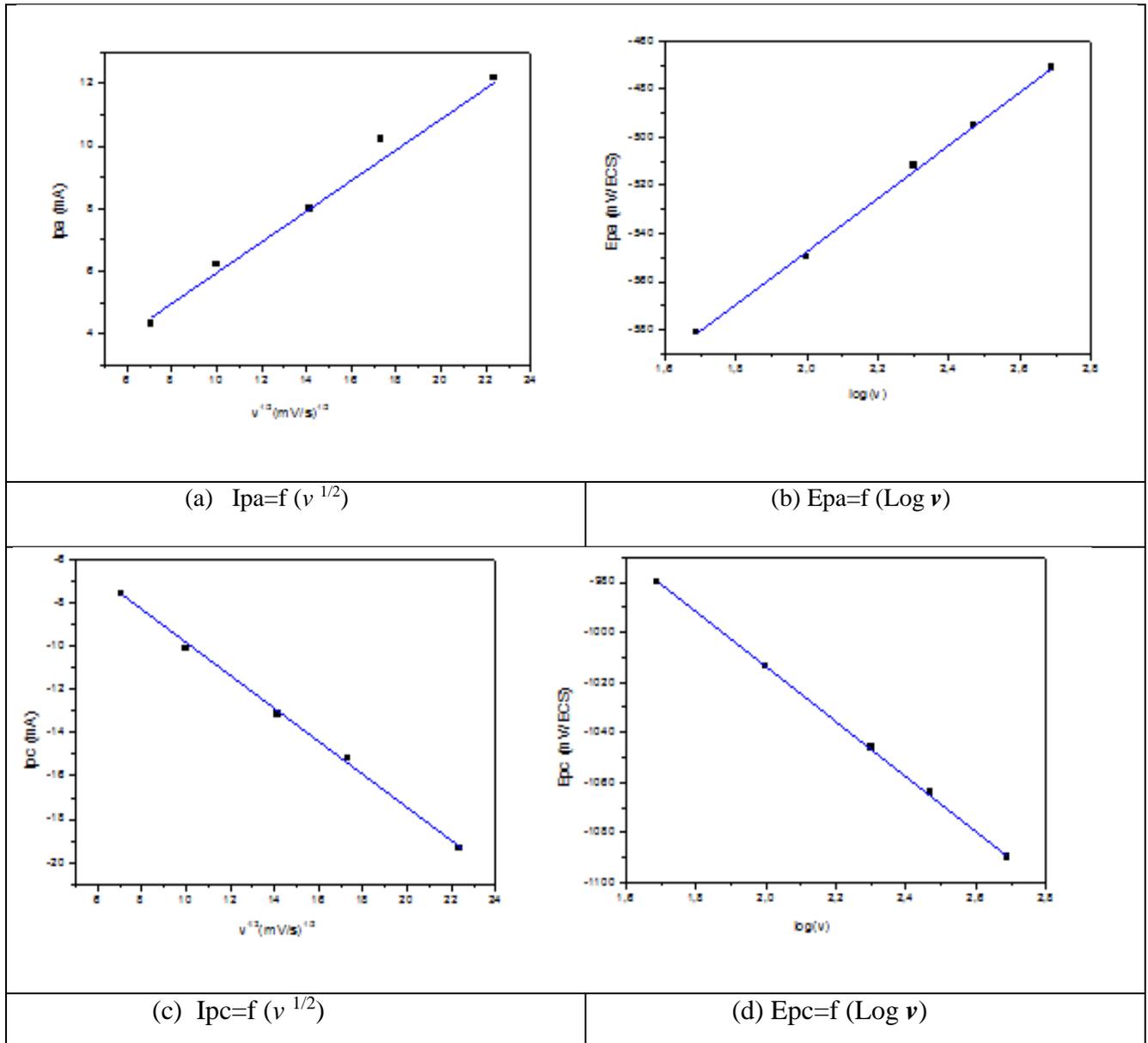
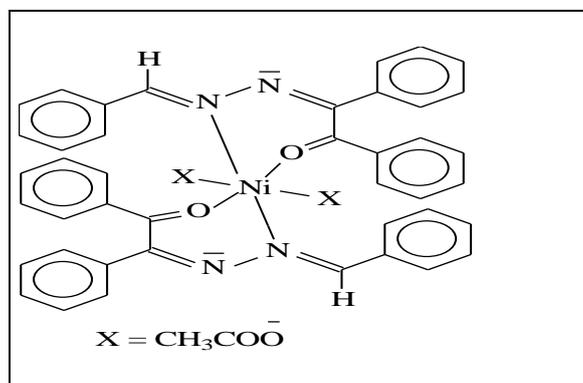


Figure III.16. Présentation graphique des variations $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log}v)$ du complexe de Cu (II)

La représentation graphique des principaux paramètres du tableau précédent (TabIII.2) montre que Le tracé du potentiel des pics anodiques en fonction du logarithme de la vitesse du complexe du cuivre ($E_{pa} = f(\log v)$) est une droite de pente non nulle, cela prèdirait que ce système est semi rapide[28-29], également le courant d'oxydation anodique évolue de façon linéaire en fonction des racines carrées des vitesses de balayages [30], ce qui nous a permis de confirmer qu'il est compatible avec un système contrôlé par diffusion (Fig III.16-a-b).Le tracé $I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite de pente négative donc le processus à la surface de l'électrode est purement diffusionnel tandis que le tracé $E_{pc}=f(\text{Log}v)$ est une droite de pente déférente de zéro, il s'agit d'un transfert de charge lent à la surface de l'électrode (FigIII.16-c-d).

III.3.3.6. Comportement électrochimique du complexe (6) $[\text{Ni}(\text{L3})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

La structure chimique proposée du complexe $[\text{Ni}(\text{L3})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ serait la suivante selon des travaux similaires rapportés (Fig II.23) [31]:



A partir du voltamogramme cyclique d'oxydoréduction du complexe de Ni(II) à base du ligand **L3** dans le domaine de potentiel compris entre -1600 et +1000 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s (FigIII.17), on observe au balayage aller deux pics de réduction à -909 et -1460 mV/ECS. Le premier a été attribué à la réduction du Ni(II) en Ni(I) [21], tandis que le second est attribué à la réduction de l'azométhine (C=N). Au balayage retour, on observe également deux vagues d'oxydation à +392 et +660 mV/ECS. La première est attribuée à l'oxydation du Ni(I) en Ni(II), tandis que la seconde exprime l'oxydation du Ni (II) en Ni (III). Le couple redox Ni(III) / Ni (II) dans le cas du complexe (6) présente un système irréversible [26] comme est indiqué ci-dessous.

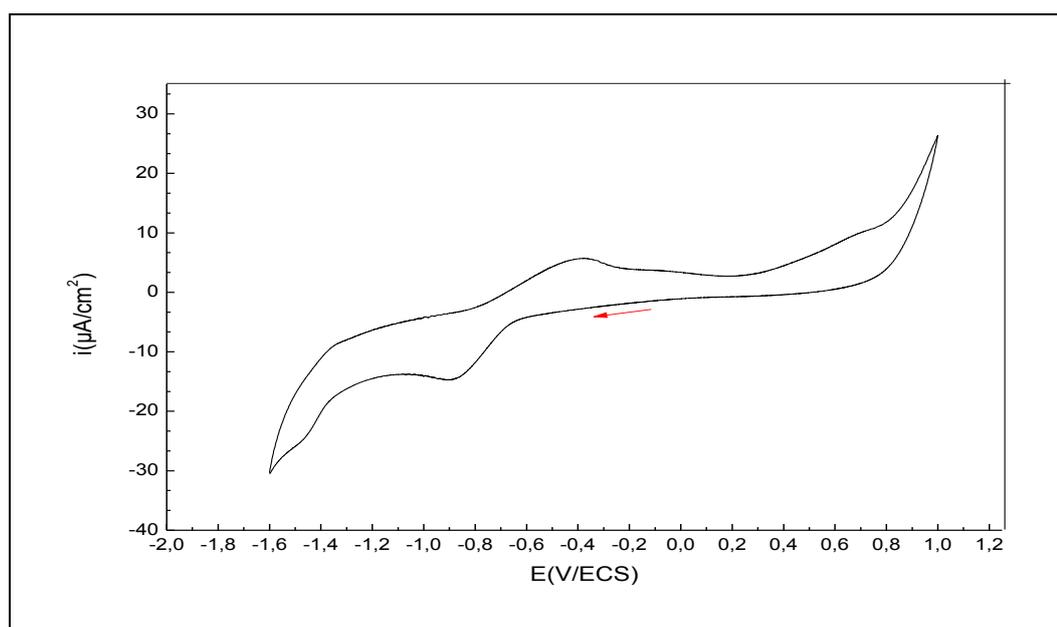


Figure III.17. Voltampéromme du complexe de Ni(II) $(\text{L3})_2$ ($2,5 \times 10^{-3}$ M) dans le DMSO-TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de $v = 100$ mV/s.

Les voltamogrammes cycliques représentés ci-dessous (FigIII.18) ont été enregistrés à des vitesses de balayage variantes $v = 50, 100, 200, 300, 500 \text{ mV/s}$ dans le but d'étudier l'effet de la variation de la vitesse de balayage sur le couple redox Ni(II)/Ni(I) dans le domaine allant de 0 et -1200 mV/ECS . On constate un léger déplacement des pics cathodiques vers le potentiel négatif, quand on passe de faibles vitesses vers les grandes vitesses de balayage, tandis que les pics anodiques déplacent vers le potentiel positif, ce phénomène est un indice d'un système semi rapide.

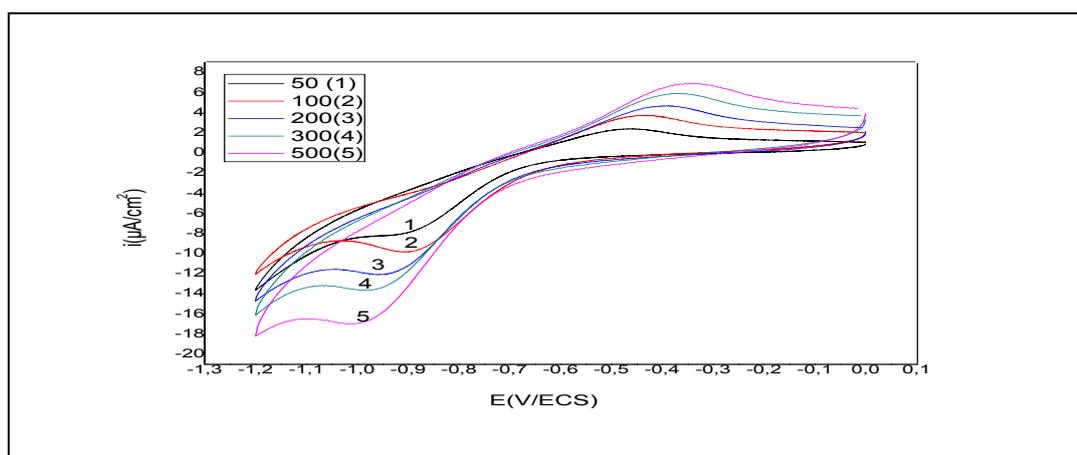


Figure III.18. Voltamogrammes de Ni(II) (L3)₂ dans le DMSO-TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote entre 0 et -1200 mV/ECS à différentes vitesses de balayage : 50,100, 200, 300, 500 mV/s.

Le tableau ci-dessous (TabIII.3) regroupe les valeurs des différents paramètres (I_p, E_p) en fonction de la vitesse de balayage analysée à l'aide des relations $I_p = f(V^{1/2})$ et de $E_p = f(\text{Log}V)$.

Tableau III.3. Valeurs des principaux paramètres caractéristiques d'une solution du complexe de Ni(II) à différentes vitesses de balayage.

$v \text{ (mV/s)}$	50	100	200	300	500
$V^{1/2} \text{ (mV/s)}^{1/2}$	7,07	10	14,14	17,32	22,36
Log (V)	1,69	2	2,30	2,47	2,69
$I_{Pc} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	-4,47	-8,33	-11,44	-13,20	-17,77
$E_{Pc} \text{ (mV/ECS)}$	-899	-903	-954	-979	-1005
$I_{Pa} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	2,24	3	3,55	4,58	5,68
$E_{Pa} \text{ (mV/ECS)}$	-466	-433	-393	-368	-342
$ I_{Pa}/I_{Pc} $	0,50	0,30	0,32	0,34	0,32

Le rapport des courants anodiques et cathodiques est $I_{pa}/I_{pc} < 1$ est loin de l'unité en exprimant également la divergence du système rédox vers une réversibilité Nernstienne.

Les courbes des paramètres établis sont représentées par la figure ci-dessous (**FigIII.19**)

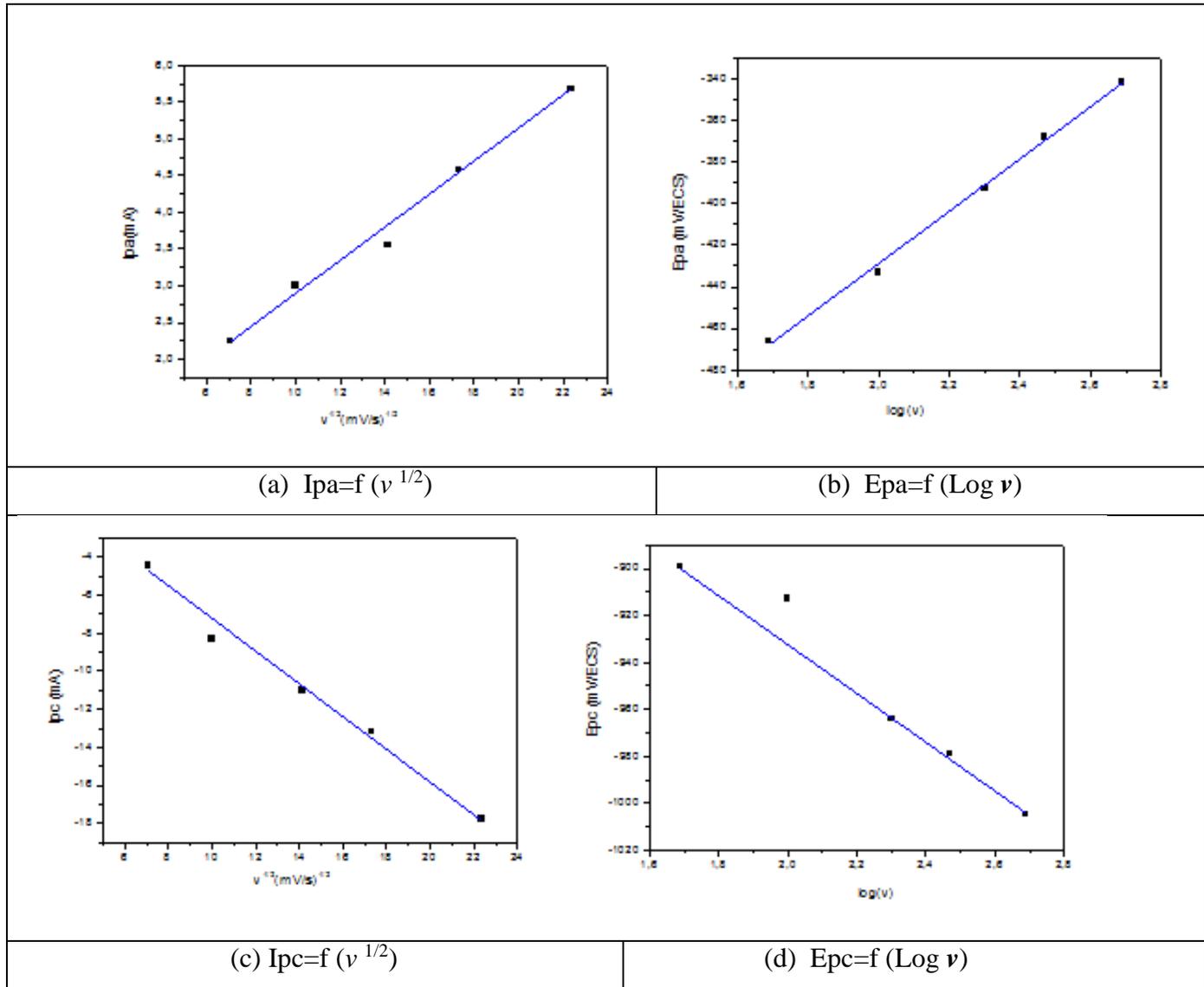


Figure III.19. Présentation graphique des variations de $I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\text{Log } v)$ du complexe de Ni (II)

Le tracé $I_p = f(v^{1/2})$ quel que soit anodique ou cathodique est une droite ce qui nous a permis de dire que le processus de transfert de charge est contrôlé par la diffusion pure. En ce qui concerne, l'évolution du potentiel de ce système, le tracé de la courbe ($E_p = f(\text{Log } v)$) soit de côté cathodique ou de côté anodique est une droite (pente $\neq 0$) ce qui montre que le transfert de charge est lent (**Fig III.19.a.b.c.d**).

III.4. Conclusion

L'étude du comportement électrochimique des ligands base de Schiff type hydrazone et azine symétrique et non symétrique et de leurs complexes par voltampérométrie cyclique, présente des déplacements de potentiels des pics cathodiques et anodiques avec l'apparition de nouveaux pics pour les complexes mononucléaire et binucléaire de cuivre et de nickel. La comparaison des comportements électrochimiques des ligands à ceux des complexes, nous a permis de confirmer que la réaction de complexation entre le cation métallique et les sites donneurs des ligands ont pu avoir lieu. L'étude des potentiels et des courants anodiques et cathodiques en fonction de la variation de la vitesse de balayage par les courbes $I_p=f(v^{1/2})$, $E_p=f(\log v)$ permet de constater la nature du processus électrochimique des couples rédox étudiés.

III.5. Etude de l'activité biologique des ligands azine symétrique(As1) et non symétrique (L2)

III.5.1. Introduction

Les composés de la famille des bases de Schiff (imines) présentent des activités biologiques dans de nombreux domaines conduisant à leur large exploitation depuis le 19^{ème} siècle. Parmi ces bases celles de type hydrazones et azines constituent une classe de composés possédant un large spectre d'applications biologiques ou thérapeutiques. Elles ont été étudiées pour leurs propriétés antioxydantes, antitumorales, antivirales, antibactériennes, antipaludiques, antifongiques et anti-inflammatoires. Les résultats obtenus ont guidé le développement de nouvelles hydrazones et azines possédant des activités biologiques variées [32-34]. Parmi elles, celles obtenues à partir de dérivés carbonylés aromatique porteurs en position "2" un groupement hydroxyle ou hétérocycle notamment pentagonal ayant un groupement fonctionnel carbonyle situé en position "2" , ont fait l'objet de récentes études. Ces composés iminiques apparaissent comme ligands intéressants dans la conception de complexes avec des ions de métaux de transition. Ces phases moléculaires hydrides ont été largement étudiées pour déterminer leurs activités biologiques potentielles. Certains de ces édifices se montrent plus actifs que les hydrazones et azines sous leurs formes libres [35-36]. Parmi les bases de Schiff que nous avons pu préparer, nous avons procédé à tester les activités biologiques in vitro, des deux azines **As1** et **L2** dans le but d'évaluer leurs pouvoirs antioxydants et antibactériens. Ces deux bases constituées d'unités aromatiques fonctionnalisées en position "2", présentent des structures fortement similaires à celles rapportées dans la littérature qui se sont révélées présenter des activités biologiques remarquables.[37]

III.5.2. Test au radical libre DPPH'

III.5.2.1. Principe

L'activité anti radicalaire est évaluée et rapportée par plusieurs auteurs [38]. Cette méthode est basée sur la mesure de la capacité des antioxydants à piéger le radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazil (DPPH).

Ce dernier est réduit à la forme d'hydrazine (non radical) en acceptant un atome d'hydrogène. On peut résumer la réaction sous la forme de l'équation :



Où AH est un composé capable de céder un radical H[•] au radical DPPH. Le DPPH[•] est un radical libre, de couleur violette qui devient jaune quand il est réduit par un donneur d'hydrogène H [39]. La réaction est suivie par spectroscopie UV-vis et dépend de la nature et de la concentration de la matière à étudier.

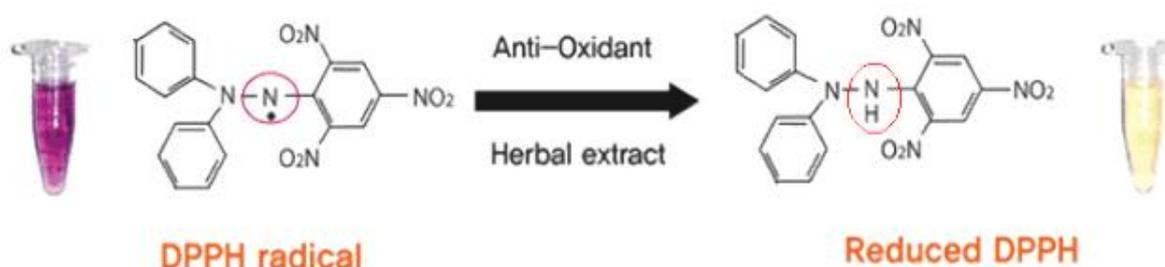


Figure III.20. Structure et couleur de la forme réduite DPPH et celle de la forme radical DPPH[•]

III.5.2.2. Activité anti-oxydante

Pour étudier l'activité anti-radicalaire des produits synthétisés, nous avons choisi la méthode colorimétrique qui utilise le DPPH[•] comme un radical libre relativement stable selon le protocole suivant décrit par M.S.Blois [40].

A chaque volume de 50µl des substances synthétiques ou standard on ajoute **1250 µl** de la solution de DPPH (**0,004%**) préparée dans le méthanol. Après une agitation et incubation à température ambiante pendant 30 min, la lecture de l'absorbance est faite contre un blanc préparé dans les mêmes conditions par le méthanol à **517 nm**. Le pourcentage de l'activité anti-oxydante (I%) est calculé selon l'équation suivante :

$$I \% = [(A_C - A_E) / A_C] \times 100$$

A_C : absorbance du contrôle

A_E : absorbance d'échantillon

Les tests menés sur les deux ligands **As1** et **L2** en utilisant le radical stable le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazide (DPPH[•]) de couleur violette et après une incubation de 30 min, ne manifestent aucun changement de couleur du violet au jaune qui est une caractéristique de la propriété inhibitrice sur le radical libre étudié. Ainsi les bases azines **As1** et **L2** se sont révélées dépourvues de pouvoir anti-oxydant dans les conditions de travail que nous avons choisies, bien que ces deux composés contiennent

III.5.3.1. Méthode de disques ou de diffusion

On a fait une étude antimicrobienne au niveau du Laboratoire d'Analyses Médicales du CHU de Sétif, selon la méthode de diffusion des disques. La méthode des disques est couramment utilisée au laboratoire, elle permet de tester, *in vitro*, la sensibilité d'une souche bactérienne aux différents produits testés. Le principe de l'activité antimicrobienne d'une substance consiste à réaliser une culture microbienne sur un milieu de culture de Agar de Mueller Hinton « AMH » : est la gélose permettant de tester l'action des antibiotiques sur les bactéries), en présence de disques imbibés d'un échantillon de cette substance. Si cette dernière a une activité antimicrobienne, on observera une zone d'inhibition autour du disque due à la diffusion des échantillons.[42-43].

III.5.3.2. Souches utilisées

Les composés synthétisés (As1,L2) ont été criblés *in vitro* pour leur activité antibactérienne contre trois souches *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilisen*, utilisant la méthode de diffusion sur disque.

➤ *Escherichia coli*

Escherichia coli ce sont des gastro-entérites dues à des souches entéropathogènes d'*Escherichia coli* (*E. coli*) qui est un hôte normal du tube digestif, mais qui devient pathogène dans certaines conditions.

Ces germes provoquent des troubles graves (diarrhée violente, nausées, vomissements), 12 heures après l'ingestion du repas chez le jeune qui peut en succomber. Chez l'adulte, des céphalées sont en plus observées. Les aliments dangereux sont les produits laitiers manipulés ainsi que les viandes. Les colibacillooses proviennent principalement de la mauvaise hygiène des mains [44] (FigIII.22).



Figure III.22. Aspect microscopique de la souche *Escherichia coli*

➤ *Staphylococcus aureus*

Les staphylocoques sont des cocci de Gram positif qui tendent à se grouper en amas irréguliers à la façon d'une grappe de raisin. *Staphylococcus aureus* est un germe aérobie-anaérobie facultatif. Il doit son nom d'espèce à l'aspect pigmenté de ses colonies. Il tient une place très importante dans les infections communautaires et nosocomiales et possède une coagulasse, ce qui le distingue de la plupart des autres espèces de staphylocoques [45] (FigIII.23).



Figure III.23. Aspect microscopique de la souche *Staphylococcus aureus*

➤ ***Bacillus subtilis***

Bacillus subtilis est un genre de bactérie Gram-positives retrouvés généralement dans les sols ainsi que dans le microbiote intestinal du tractus digestif [46-47].

Le genre *Bacillus* correspond à des bactéries en forme de bâtonnets (1,2 à 10 μm de long), chimio-hétérotrophes, généralement mobiles, Ce sont des bactéries aérobies strictes ou facultatives [48]. Elle peut provoquer une intoxication alimentaire (FigIII.24).



Figure III.24. Aspect microscopique de la souche *Bacillus subtilis*

III.5.3.3. Mode opératoire

➤ **Préparation des dilutions**

Nous avons établi pour cette étude une gamme de dilution suivante :1/2, 1/4 et 1/8, en partant d'une concentration de solution mère de $10^{-3}M$ dans le DMSO.

➤ **Préparation du milieu de culture**

La gélose Muller Hinton (MH) a été coulée dans des boîtes de pétrie stériles à 4 mm de hauteur, ensuite on le laisse quelques minutes à une température ambiante avant leur emploi jusqu'à la solidification

(Fig III.25).



Figure III.25. Préparation et coulage du milieu Muller Hinton

➤ **Ensemencement**

Les boîtes de pétrie préalablement coulées, sont ensemencées par étalage à l'aide d'un écouvillon stérile, l'ensemencement s'effectue de telle sorte à assurer une distribution homogène des bactéries. (On met les bactéries dans l'eau physiologie) (Fig.III.26).



Figure III.26. Strillage des boîtes de pétri par écouvillon imbibé de suspension bactérienne

➤ **Préparation des disques**

Des disques stériles de 6mm de diamètre sont immergés dans chaque dilution de la substance à tester, et sont ensuite déposés stérilement à la surface de la gélose, préalablement ensemencés par les souches microbiennes (Fig.III.27).



Figure III.27. Dépôt d'échantillon sur disques

L'activité antibactérienne est déterminée en termes de diamètre de la zone d'inhibition produite autour des disques après 24h d'incubation à 37° mesurée à l'aide d'un pied à coulisse. La Gentamicine (Standard) ($10^{-3}M$) a été utilisé comme contrôle positif et du DMSO comme contrôle négatif.

Les résultats de test de sensibilité bactérienne des azinesAs1, L2 sont regroupés dans le Tableau III.4. Et présentés sur la figure III.28. L'action inhibitrice se traduit par l'apparition d'une zone d'inhibition autour du disque de papier imprégné par le produit testé.



Figure III.28. Activité antibactérienne de l'azine L2

Tableau III.4. Diamètres des zones d'inhibition (mm) de L2,As1, DMSO et le contrôle positif

	Diamètre d'inhibition (mm)				
	L2			Gentamicine Ctrl +	DMSO Ctrl -
C (mg/ml)	5×10^{-4}	2.5×10^{-4}	1.25×10^{-4}	$10^{-3}M$	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	10	09	08	12,7	0
<i>Bacillus subtilis</i>	11	10	08	12,2	0
<i>Escherichia coli</i>	0	0	0	12,3	0
	Diamètre d'inhibition (mm)				
	As1			Gentamicine Ctrl +	DMSO Ctrl -
C (mg/ml)	5×10^{-4}	2.5×10^{-4}	1.25×10^{-4}	$10^{-3}M$	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	9	10	11	12,7	0
<i>Bacillus subtilis</i>	12	11	10	12,2	0
<i>Escherichia coli</i>	0	0	0	12,3	0

III.5.4. Discussion

Tous les composés ont été criblés contre les trois bactéries par la méthode de diffusion sur disque et les résultats ont été comparés avec l'antibiotique standard (Gentamicine) qui a été utilisé comme contrôle positif et le DMSO utilisé comme contrôle négatif. La méthode de diffusion sur disque nous a permis de mettre en évidence le pouvoir antibactérien des azines testés vis-à-vis 03 bactéries, c'est une méthode simple qui donne des résultats efficaces, mais il est difficile d'utiliser cette méthode avec des quantités importantes d'échantillons car le disque est petit et le papier filtre utilisé ne permet pas d'imprégner une grande quantité au risque de déborder l'échantillon étudié (la quantité maximale imprégnée est de 25 à 30 μ l). En réalité, ce test n'est qu'un criblage des activités antimicrobiennes des produits testés, il nous permet de sélectionner pour chaque souche le produit qui a présenté le plus d'activité antimicrobienne. Pour la dissolution des azines à tester, un test préliminaire est effectué pour choisir un solvant approprié (qui ne présente aucun effet sur la croissance normale des souches microbiennes) ce qui a mené au choix du DMSO. On a utilisé des dilutions d'une solution mère de 10^{-3} M pour préparer les trois concentrations 5×10^{-4} M, $2,5 \times 10^{-4}$ M, $1,25 \times 10^{-4}$ M. D'après le tableau ci-dessus, nous constatons que :

- Les azines (**As1**, **L2**) n'ont aucun effet sur la souche bactérienne *Escherichia coli* dans les concentrations étudiées.
- Une bonne activité a été démontrée par les azines **As1**, **L2** contre les bactéries *Staphylococcus aureus* et *Bacillus subtilis* par rapport au Gentamicine.

III.6. Conclusion

Les deux nouvelles bases de Schiff **As1** et **L2** synthétisées du type azine, ont été testées pour évaluer leur capacité inhibitrice de la croissance des bactéries (anti bactérienne) vis-à-vis de trois types de bactéries, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*. Les essais effectués montrent que ces bases manifestent un pouvoir antimicrobien remarquable sur les deux bactéries : *Staphylococcus aureus* et *Bacillus subtilis*, et n'ont aucun effet sur la troisième : *Escherichia coli*. Les résultats de l'activité antibactérienne obtenus pour chacun des composés **As1** et **L2** sont très similaires à ceux des tests positifs effectués sur les mêmes bactéries en utilisant l'antibiotique la Gentamicine.

Quant au pouvoir anti oxydant, ces bases azines **As1** et **L2** se sont révélées dépourvues de cette propriété biologique dans les conditions de travail que nous avons choisies. Des études et analyses plus approfondies sur ce type de bases, seront nécessaires pour expliquer davantage la relation entre leurs structures leurs comportement biologique.

Références bibliographiques

- [1] J. Besson, J. Guitton, Edition Masson, Paris. 1975
- [2] B. Tremillon, *Electrochim Anal. Réact. Sol.* (1993) 83
- [3] A. Sevcik, *Coll. Czech, Chem. Comm.* 13 (1948) 349
- [4] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Elect. Chem.* 59 (1955) 494
- [5] P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 1190
- [6] R. Nicholson, I. Schain, *J. Anal. Chem.* 36 (1964) 706
- [7] W. U. Malik, R. N. Goyal, V. K. Mahesh, V. Verma, *J. Elect. Chem.* 62 (1975) 451
- [8] H. G. Garg, R. A. Sharma, *J. Med. Chem.* 12 (1969) 1122
- [9] G. Barbey, M. Genies, M. Libert, C. Caullet, *Bull. Soc. Chim.* (1973) 1942
- [10] K. M. Naik, S. T. Nandibewoor, *Am. J. Anal. Chem.* 3 (2012) 656
- [11] B. Bouzerafa, A. Ourari, D. Aggoun, *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 4839
- [12] A. Adenier, M. M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, N. Vilà, *Langmuir.* 20 (19) 2004) 8243
- [13] S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, J. P. Deloume, *Poly.* 16 (1997) 2175
- [14] A. Ourari, K. Ouari, W. Moumeni, L. Sibous, *J. Transit. Met. Chem.* 31 (2006) 169
- [15] P. Gili, M. G. M. Reyes, P. M. Zarza, I. L. F. Machado, M. F. C. Guedes, D. A. Silva, M. A. N. D. A. Lemos, A. J. L. Pombiero, *Inorg. Chim. Acta.* 244 (1996) 25
- [16] A. A. Isse, A. Gennaro, E. Vianello, *Elect. Chim. Acta.* 2065 (1997) 42
- [17] S. B. Wankhede, A. B. Patil, *Int. J. Chem. Pharmac. Sci.* 4 (12) (216) 669
- [18] M. J. G. Fernandez, A. F. Lopez-Duran, S. Hernandez-Ortega, V. Gomez-Vidales, N. M. Ruvalcaba, M. Aguilar-Martinez, *J. Mole Struct.* 612 (2002) 69
- [19] E. Peréira, L. Gomes, B. Decastro, *Inorg. Chim. Acta.* 271 (1998) 83
- [20] W. Plieth, *Electrochem. Mater. Sci.*, 1^{ère} édition (2008) 155
- [21] A. D. Kulkarni, S. A. Patel, P. S. Badami, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 717
- [22] E. I. Iwuoha, A. R. Williams-Dottin, L. A. Hall, *Elect. Chim. Acta.* 46 (2001) 3509
- [23] B. Shafaatian, Z. Ozbakzaei, B. Notash, S. A. Rezvani, *Spect. Chim. Acta Part A: Mole. Biomole. Spectro.* 140 (2015) 248
- [24] A. Iwan, P. Rannou, H. Janeczek, M. Palewicz, A. Hreniak, P. Bilski, F. Oswald, D. Pocięcha, *Synth. Met.* 160 (9-10) (2010) 859
- [25] L. Bornstein, *ISSN. Phys. Chem.* 55 (2007) 1615
- [26] R. Benramdane, F. Benghanem, A. Ourari, S. Keraghel, Bouet, *J. Coord. Chem.* 68 (3) (2015) 560
- [27] A. D. Kulkarni, S. A. Patel, P. S. Badami, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 717

- [28] M.S.El-Shahawi ,M.S.Al-Jahdali, A.S. Bashammakh, A.A. Al-Sibaai, H.M. Nassef, Spectrochim Acta . Part A: Mole. Biomole. Spectro. 113 (2013) 459
- [29] N. Mondal, S. Mitra, V. Gramilich, S.OzraGhodsi, K.M.Abdul Malik , poly. 20 (2001) 135
- [30] M. Kasuno, M. Hayano, M. Fujiwara, T. Matsushita , Poly. 28 (2009) 425
- [31] B.A. El-Sayed, M.M. Abo Aly, A.A.A. Emara, S.M.E. Khalil , Vibr . Spectro.30 (2002) 93
- [32] I.SevimRollas, Ş.GünizKüçükgülzel , Mole. 12 (2007) 1910
- [33] T.R. Bal , B.I. Anand, P.Yogeeswari, D. Sriram, Bioorg. Med. Chem. Lett. 15 (2005) 4451
- [34] R.A. Finch, M.C. Liu , S.P. Grill , W.C. Rose , R.Loomis, K.M.Vasquez, Y.C.Cheng , A.C. Sartorelli,Biochem. Pharmacol. 59 (2000) 983
- [35] S.Chandra, A. Kumar, Spectrochim. Acta A. 66 (2007) 1347
- [36] V.V.Dhande, V. B. Badwaik , A.S. Aswar ,Russian . J .Inorg.Chem. 52 (8) (2007) 1206
- [37] D.P.Singh , RameshKumar , Jitender Singh , Eur . J. Medici Chem. 44 (2009) 1731
- [38] S.Boumerfeg , A. Baghiani , D.Messaoudi , S.Khennouf , L.Arrar , Phytotherapy . Res. 23 (2009) 283
- [39] V.Kuete , V.P.Beng, S.L.Modjo, P.Bogne, Pharm. Médict. Trad. Afr. 13 (2004) 91
- [40] M.S.Blois, J . Food .Nutrit.Res. 181 (1958) 1199
- [41] H. Endo, M. Hirota , Y.Ito , T.Takeuchi, Y. Hamada, Bull. Chem. Soc.Japan. 55 (1982) 1564
- [42] K.R. Cruickshank, Medical Microbiology, Edinburgh . London (1968)
- [43] A.W. Beuer, M. M. Kirby , J. C. Sherries,A.Truck , Am . J .ClinPathol. 45 (1969) 493.
- [44] A.Abdoulaye ,Médict. Vét. 26 (1988)
- [45] A.K.Singh,M.B.Pandey,U.P.Singh , Mycobiol. 35 (2007) 62
- [46] J. Pizarro-Cerdà, P. Cossart, P. Boquet , S.Normark , R. Rappuoli, Washington.D.C.ASM Press . 1 (2004) 33
- [47] L.M.Prescott,J.P.Harley , Microbiol 3^eedition. Bruxelles, De Boeck. 2010
- [48] F.Kunst , N.Ogasawara , N.Moszer,A.M.Albartini,G.Alloni,A.Danchin,Natur .Int. J .Scien. 390 (1997) 249

IV.1. Introduction

Les méthodes théoriques ayant pour but la détermination des propriétés physiques et chimiques des molécules sont nombreuses. Parmi ces propriétés, nous citons les propriétés thermodynamiques comme l'enthalpie de liaison, l'énergie relative de différents conformères, ou les simulations des spectres infrarouge, l'énergie des orbitales moléculaires, les indices de réactivités...etc.

Par ailleurs, l'une des méthodes de la chimie quantique qui permet de déterminer avec précision les propriétés électroniques des molécules est la DFT [1] (Théorie de la fonctionnelle de la densité (ou aussi Density Functional Theory) ; celle que nous avons utilisée pour étudier théoriquement nos molécules.

La méthode élaborée qui donne de bons résultats quantitatifs et un outil efficace pour la détermination d'arrangements structuraux de molécules. Elle apporte une aide de tout premier ordre lorsque la détermination structurale par diffraction des rayons X n'est pas possible. Les nombreux outils spectroscopiques et physico-chimiques disponibles actuellement donnent de nombreuses indications sur l'arrangement spatial, mais ils ne permettent pas toujours de lever toutes les interrogations sur une géométrie.

L'utilisation des méthodes de chimie quantique [2-3] permet de déterminer la fonction d'onde de systèmes atomiques comme moléculaires, et ainsi prédire l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques. L'utilisation des méthodes théoriques pour l'obtention des modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « modélisation moléculaire ».

La modélisation moléculaire est largement utilisée comme un appui pour l'interprétation des résultats expérimentaux, et aussi pour la conception de nouveaux produits possédant des propriétés souhaitables.

Dans cette partie, la modélisation moléculaire a été faite pour déterminer certaines propriétés moléculaires importantes comme les propriétés électroniques, la stabilité et la réactivité, qui sont liées à la structure moléculaire.

Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques, ainsi que des paramètres structuraux tels que les distances interatomiques et les angles de liaisons entre les différents atomes. Les transitions électroniques ont été calculées à l'aide de l'approche (TD-DFT) Théorie de la fonctionnelle de densité dépendantes du temps comme il est implémenté dans le programme Gaussian 09. Il s'agit de repérer le couple HOMO-LUMO de plus petite différence d'énergie, afin de déterminer quel sera le donneur d'électrons, nucléophile intervenant par sa HOMO, et l'accepteur d'électrons, électrophile intervenant par sa LUMO, au cours de la réaction. Plus généralement un réactif nucléophile est caractérisé par une HOMO haute en énergie et un réactif électrophile est caractérisé par une LUMO basse en énergie [4].

IV.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité “DFT”

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) [1] est actuellement le meilleur choix pour les calculs de la structure électronique des composés organiques. Ces méthodes ont montré leur efficacité pour le calcul des ligands ou complexes de taille importante, comportant quelques centaines d'atomes. Ces méthodes donnent avec le temps des calculs relativement raisonnables et des résultats satisfaisants.

Les ligands **L1,L2,L3** sont étudiées avec la DFT en utilisant la fonctionnelle hybride (B3LYP) (corrélacion fonctionnelle des trois paramètres hybride de Becke [5] avec Lee-Yang-Parr [6-7] avec la base 6-31G (d,p). Cependant, nous nous sommes servis de la méthode B3LYP qui est la variante la plus réussie des méthodes DFT .Le choix de cette dernière méthode est justifié car elle tient compte de la corrélacion électronique, d'une part et d'autre part, elle n'est pas couteuse et ne nécessite pas un temps de calcul long en la comparant aux autres méthodes de corrélacion comme la CI (Configuration Interaction) ou la MP2 (Moller-Plesset d'ordre 2). Le logiciel utilisé est le Gaussian 09 a été élaboré pour la première fois en 1970 par John-Pople.

IV.3. Concepts chimiques et indices des réactivités dérivants de la DFT

En utilisant les valeurs des énergies HOMO et LUMO pour une molécule, les descripteurs de la réactivité chimique globale des molécules telles que la dureté (η), la douceur (S), le potentiel d'ionisation, peuvent être mesurés.

IV.3.1. Le potentiel d'ionisation (I)

Le potentiel d'ionisation ou l'énergie d'ionisation d'un atome ou d'une molécule est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron et former un ion positif, il est calculé par la formule (1) [8-9] :

$$I = - E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

IV.3.2. L'affinité électronique (A)

L'affinité électronique se réfère à l'aptitude d'un atome neutre ou molécule à capter un électron supplémentaire, elle est calculée par la formule (2) [10-11] :

$$A = - E_{\text{LUMO}} \quad (2)$$

IV.3.3. La dureté (η)

La dureté absolue est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule. Elle donne une idée sur la durée relative d'une molécule à conserver les électrons dans son environnement. Elle est calculée par la formule (3) [9-10] :

$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2 \quad (3)$$

L'inverse de la dureté globale est désigné comme la douceur σ comme suit :

$$\sigma = 1 / 2\eta \quad (4)$$

L'indice σ porte une relation inverse avec l'indice de dureté globale ($\sigma = 1/2\eta$), est une fonction de l'écart d'énergie LUMO / HOMO. Il peut servir de critère rude pour la stabilité thermodynamique des composés et peut être utilisé pour leur prédiction de la réactivité, à savoir, la molécule plus douce, qui a un écart LUMO/ HOMO plus petit, peut subir un réarrangement plus facile de la densité de charge, et donc il pourrait être prédit à être plus réactifs que les plus durs [12-13]. En outre, l'indice de douceur globale (ou dureté) peut être utilisé en sondant le caractère aromatique des composés organiques, à savoir des composés qui ont un écart LUMO / HOMO plus petit pourrait être considérée comme présentant un caractère moins aromatique par rapport à ceux avec une LUMO plus grande /écart de HOMO [14].

IV.3.4. Potentiel chimique μ

Le Potentiel chimique électronique est défini comme le négatif de l'électronégativité d'une molécule et déterminé en utilisant l'équation (4) pour obtenir une nouvelle relation. [15]

$$\mu = (E_{LUMO} + E_{HOMO}) / 2. \quad (5)$$

Physiquement, μ décrit la tendance de fuite des électrons à partir d'un système à l'équilibre [15]

IV.3.5. Indice d'électrophilicité globale ω

L'indice d'électrophilicité globale ω est lié au potentiel chimique μ par la relation suivante [16] :

$$\omega = \mu^2 / \eta^2 \quad (6)$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire.

On note que cet indice d'électrophilicité a été utilisé pour classer une série de réactifs intervenant dans les réactions de substitution électrophilique.

IV.3.6. Electronégativité

L'indice d'électronégativité absolue (χ) est calculé comme suit :

$$\chi = -(E_{LUMO} + E_{HOMO}) / 2 \quad (7)$$

IV.4. Etude cristallographique et calculs théoriques par la méthode DFT

IV.4.1. Résultats et discussion

IV.4.1.1. Etude cristallographique

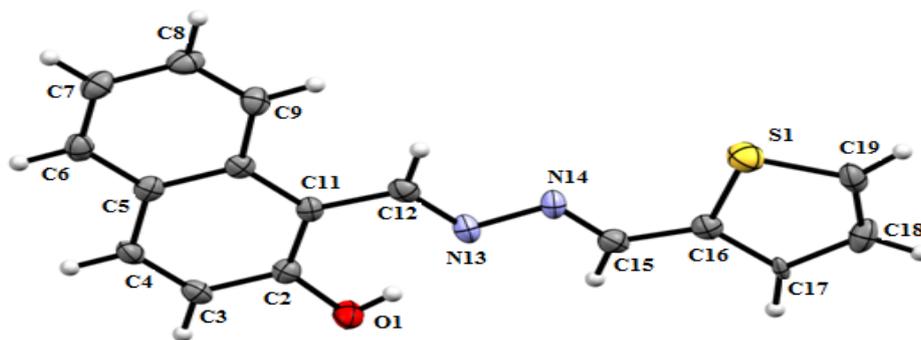
Les cristaux des molécules ont été obtenus dans une solution de DMSO ou d'éthanol à travers un processus d'évaporation lente et des cristaux convenables ont été rassemblés et analysés par la diffraction des rayons X. Les paramètres des principaux cristaux sont rapportés dans le Tableau IV.I.

Les longueurs et angles des liaisons sont répertoriés dans le Tableau IV.II. Le schéma du comptage et une tracée de l'ellipsoïde du déplacement dans les ligands L1, L2 et L3 sont exposés dans la Fig IV.1.

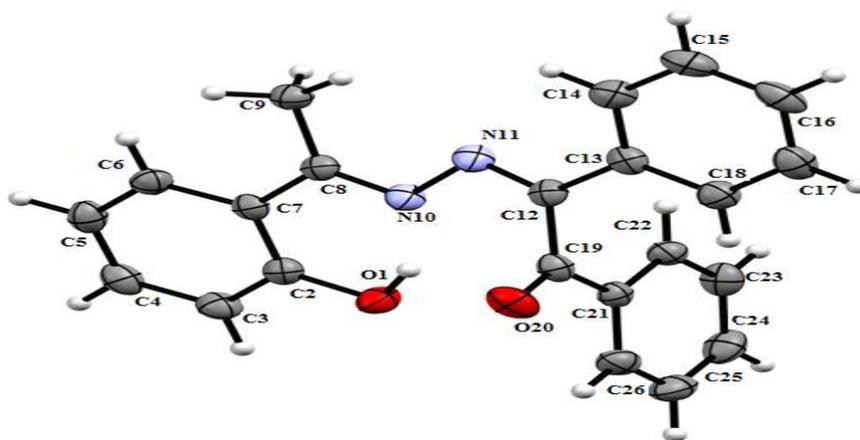
La molécule (**L1**) a cristallisé dans un système monoclinique dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ et avec quatre unités par cellule ($Z = 4$), et la molécule (**L2**) a cristallisé dans un système triclinique dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec deux unités par cellule ($Z = 2$) alors que la molécule (**L3**) a cristallisé dans un système orthorhombique dans le groupe d'espace $F2dd$ avec huit unités par cellule ($Z = 8$). L'unité asymétrique des deux molécules (**L1 et L2**) contient une molécule indépendante. Les longueurs moyennes des liaisons et paramètres des angles des liaisons des systèmes cycliques (phényle, thiophène et naphthalène) ont des valeurs normales [17-18]. Les longueurs de la simple liaison N-N (hydrazone) se situent dans la plage des valeurs typiques [1,398(6)-1,4077(16)]Å [19-20]. Les doubles liaisons C=N dans les unités de l'hydrazone sont comprises entre [1,2893(19)-1,3014(18)]Å. Les angles de torsion qui impliquent le groupement. -N=C ont des valeurs entre [-171,02°-179,90°]. Toutes ces données sont similaires aux valeurs des autres structures [21-22]. Les atomes N13 et N10 dans les deux molécules (**L1 et L2**) agissent comme accepteur fort pour former des liaisons hydrogène O⁻H...N de l'ordre de (1.805-1.715)Å. L'atome hydrogène de l'hydroxyle est en situation stéréochimique favorable pour rentrer en interaction avec l'atome d'azote azométhine et établir un pont hydrogène. Cette disposition spatiale indique un caractère relativement fort de la liaison hydrogène intramoléculaire qui lie les molécules dans **L1 et L2** [23].

Tableau IV.1. Données cristallographiques et l'affinage de la structure détaillée pour L1, L2, L3

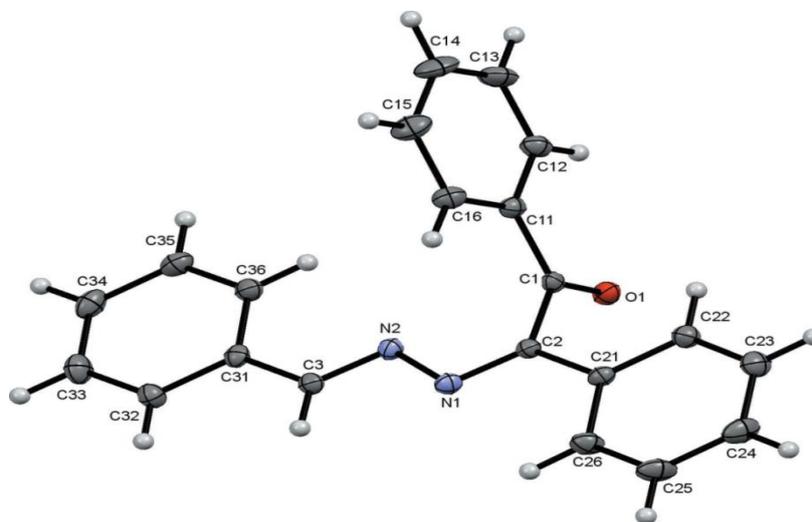
Données cristallographiques et physiques			
Composés	L1	L2	L3
Formule brute	C₁₆H₁₂N₂OS	C₂₂H₁₈N₂O₂	C₂₁H₁₆N₂O
Masse molaire g.mol ⁻¹	280,34	342,38	312,36
Système cristallin	Orthorhombique	Monoclinique	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	F 2dd
F(000)	584	720	2624
Couleur cristalline	Jaune	Jaune	Jaune
Description cristalline	Prisme	Prisme	Prisme
a(Å)	6,3030 (7)	17,8639 (11)	8,1653 (3)
b (Å)	12,3028 (11)	8,7124 (6)	27,6113(11)
c (Å)	17,2381 (15)	11,5578 (7)	29,6818(13)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	104,782(3)	90
γ (°)	90	90	90
Volume (Å ³)	1336,7 (2)	1739,29 (19)	6691,9(5)
Densité calculée (g cm ⁻³)	1,393	1,308	1,240
Z	4	4	16
Température (K)	150	150	150
Conditions d'enregistrement des intensités diffractées			
Longueur d'onde λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Limites des h, k, l	-7 ≤ h ≤ 8 -9 ≤ k ≤ 15 -14 ≤ l ≤ 22	-23 ≤ h ≤ 16 -11 ≤ k ≤ 10 -11 ≤ l ≤ 15	-9 ≤ h ≤ 10 -35 ≤ k ≤ 24 -38 ≤ l ≤ 38
μ (mm ⁻¹)	0,24	0,09	0,077
Θ , deg	2,9–24,1°	2,4–26,8°	2,7 – 27,3°
Conditions pour les affinements structuraux			
Nombre de réflexions Enregistrées	7948	11628	1687
R [F ₂ > 2 σ (F ₂)]	0,059	0,044	0,039
wR(F ₂)	0,158	0,113	0,094
R _{int}	0,050	0,034	0,032



L1



L2



L3

Figure IV.1. Vue perspective et numérotation des atomes de la structure cristalline moléculaire optimisée de L1, L2 et L3

IV.4.1.2. Résultats de calcul sur les ligands L1, L2, L3

IV.4.1.2.1. Distances et angles

Le tableau IV.2 rassemble une sélection de longueurs et angles de liaisons dans les trois ligands L1, L2, L3. On constate que la fonctionnelle hybride B3LYP donne des valeurs proches aux valeurs expérimentales, avec une différence légère des valeurs des distances et des angles de liaisons.

L'écart entre les distances théoriques et expérimentales sont plus petites est de 0,018, 0,024 et 0,023 Å, des trois ligands L1 L2 L3 respectivement. Les angles théoriques pour les trois ligands sont en bon accord généralement avec les angles expérimentaux obtenus avec des déviations ne dépassant pas 0.02° et 4.56°.

Dans ce cas on peut utiliser les calculs théoriques pour interpréter quelques propriétés physico-chimiques des différents conformères remarquables.

Pour réaliser les différents calculs, nous avons auparavant optimisé des structures cristallines des molécules (L1,L2,L3). Cette optimisation est exécutée en modifiant les coordonnées atomiques de manière itérative jusqu'à atteindre un vrai minimum dans la surface d'énergie potentielle. Les géométries des trois molécules sont réalisées par la minimisation de l'énergie. Les structures les plus stables correspondent alors à l'énergie la plus faible. Les distances et les angles de liaison des molécules (L1, L2, L3) sont consignés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Principaux paramètres structuraux calculés des ligands L1, L2, L3

distance de liaison en (Å)	L1		L2		L3	
	Valeur Expérimentale	DFT / B3LYP	Valeur Expérimentale	DFT / B3LYP	Valeur Expérimentale	DFT / B3LYP
C=N	1,292	1,292	1,289	1,292	1,288	1,293
N-N	1,398	1,380	1,407	1,383	1,414	1,391
C-N	1,293	1,303	1,301	1,308	1,276	1,288
Angle (°)	Expérimentale	DFT / B3LYP	Expérimentale	DFT / B3LYP	Expérimentale	DFT / B3LYP
N=C-C	121,55	122,61	116,77	119,39	120,25	119,66
C=N-N	113,62	113,53	112,19	116,75	111,27	112,41

IV.4.1.2.2. Empilement des molécules dans la structure cristalline de L1

Les molécules L1 ont une configuration E de la liaison C=N, avec une géométrie presque plane où le thiophène et le naphthalène font des angles dièdres de 6,18°. En plus des distances de la liaison observées, cette disposition signifie qu'il y a une délocalisation partielle des électrons π sur la molécule entière. Dans la structure cristalline, les molécules de L1 sont alignées de bout en bout le long de l'axe c et dans les colonnes elles se placent parallèlement à l'axe [100]. Il n'y a aucune autre interaction intermoléculaire considérable contactée dans la structure cristalline et les molécules s'empilent, sous forme de couches parallèles. (Fig IV. 2).

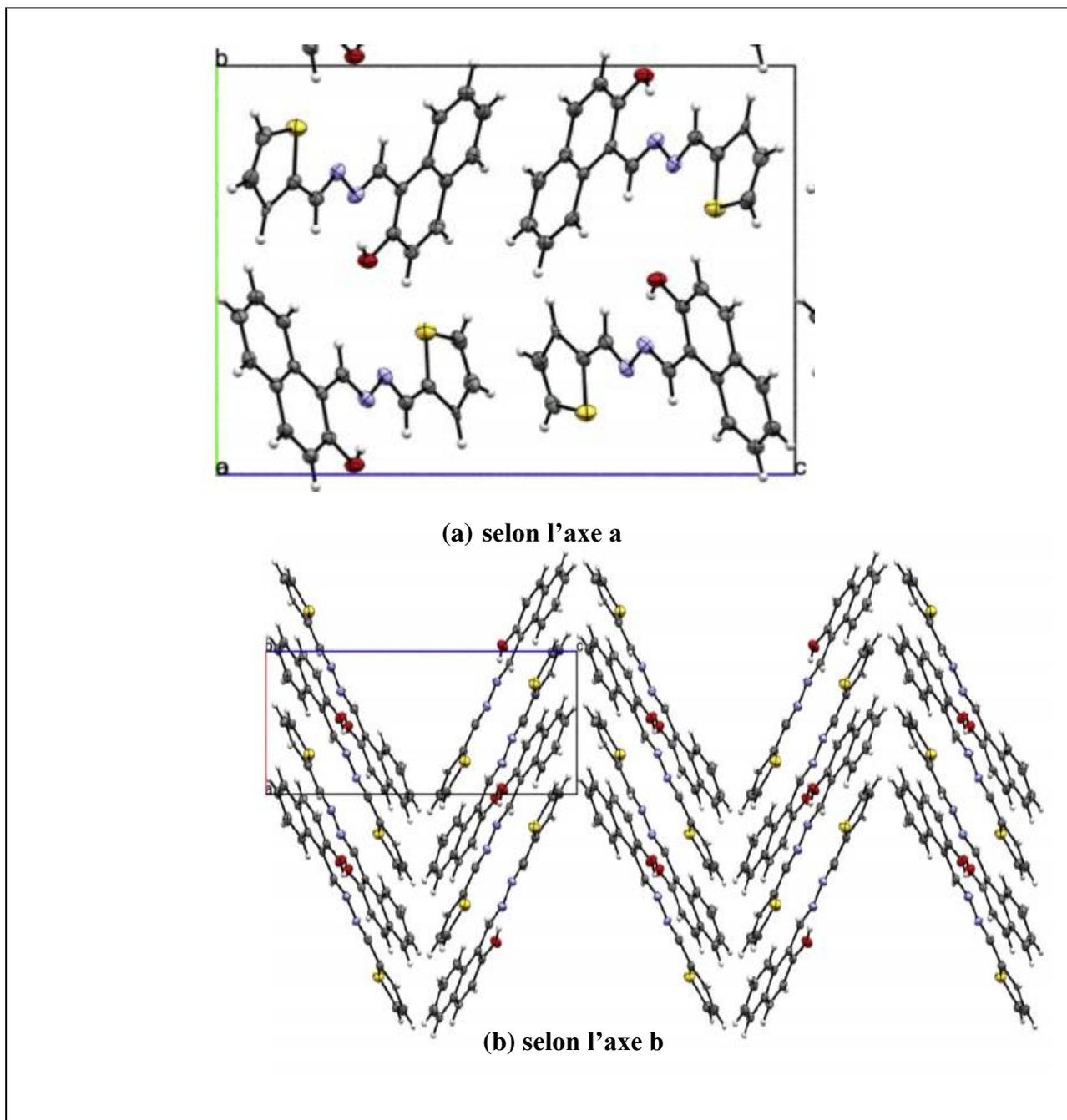


Figure IV.2. Empilement des molécules dans le cristal de L1

IV.4.1.2.3. Empilement des molécules dans la structure cristalline de L2

Les molécules **L2** sont constituées de l'unité 1-acétophène-2-benzylidènehydrazine avec un substituant dans un plan presque perpendiculaire à la phényléthanone et porté par l'atome C12 de L2. Le groupe phényle de l'unité acétophène crée des angles dièdres de $88,53^\circ(6)$ et $8,67^\circ(5)$, respectivement, avec le C21-C22 et le C13-C14. L'angle dièdre entre les deux cycles phényle de l'unité benzile est de $88,68^\circ(6)$. La molécule adopte une configuration E en ce qui concerne la liaison C8=N10, et une configuration Z en ce qui concerne la liaison C12=N11, avec l'atome de carbonyle O20 et la C13-C14 du cycle phényle. La configuration moléculaire est déterminée par la présence de deux liaisons l'hydrogène

intramolécule bifurquées :O1-H1...N10 et C9-HA9...N11 qui est la première liaison hydrogène l'intramoléculaire [24]. Le pseudo cycle à six-membres est presque plan et l'écart maximal par rapport au plan moyen est de 0,026Å, pour l'atome H1. Dans le cristal de L2, les molécules sont empilées le long de la direction de l'axe a, formant une structure à trois dimensions par la présence des liaisons hydrogène intermoléculaires C-H...O comme présentée dans la (Fig.IV.3a). Cet empilement est stabilisé grâce à ces liaisons. De plus, l'interaction C-H... π dans laquelle sont impliquées C21-C26 (centre Cg), assure la stabilité du réseau cristallin. (Fig.IV.3b).

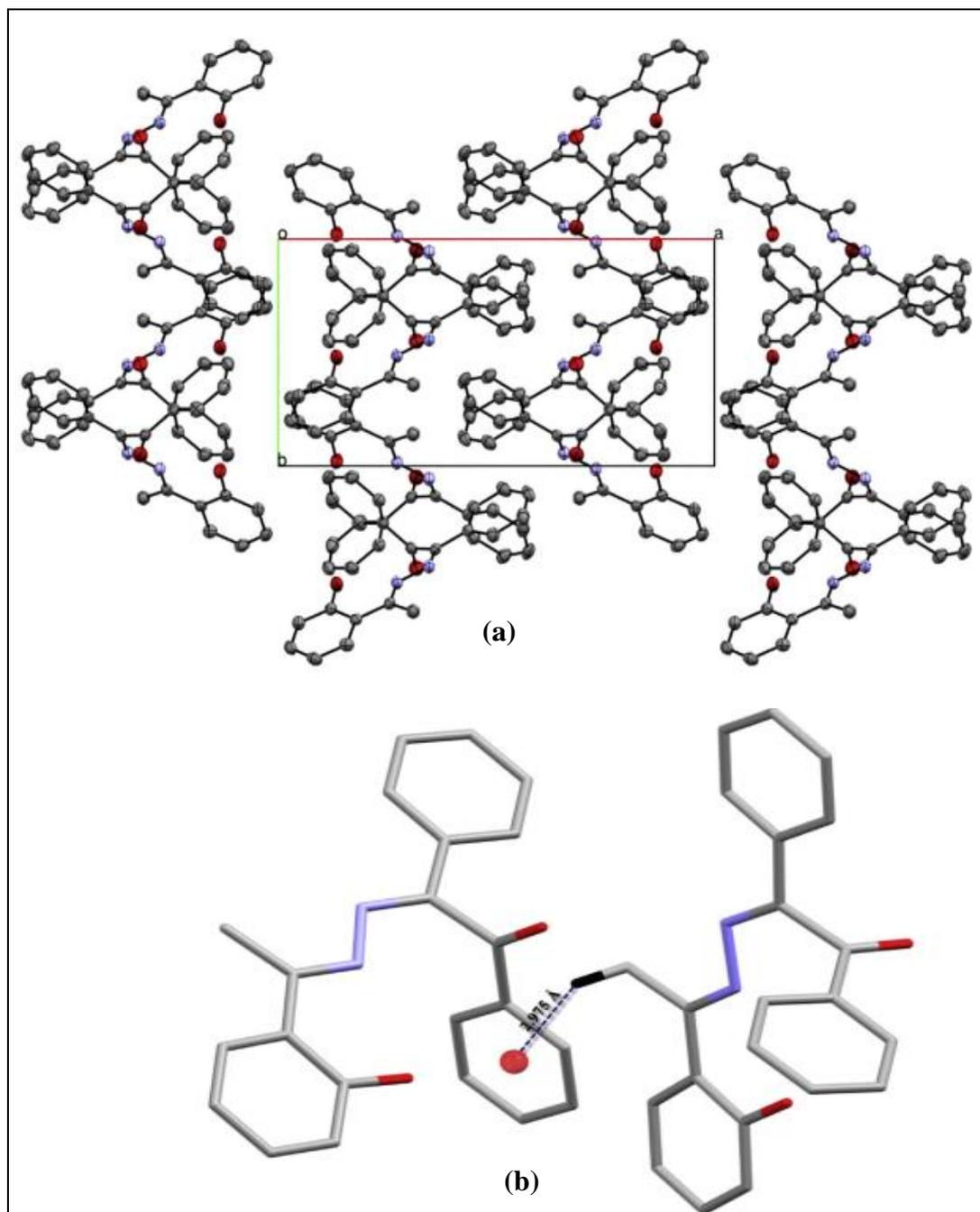


Figure IV.3. Empilement des molécules (b) et liaisons hydrogène (a) dans le ligand L2

IV.4.1.2.4. Empilement des molécules dans la structure cristalline de L3

Les molécules L3 comprennent l'unité 1,2-dibenzylidènehydrazine avec le substituant diphenyle éthanone sur l'un des atomes C imine, avec un approximativement orthogonal presque plane. L'angle dièdre entre les deux plans moyens est de $76,99(4)^\circ$. La molécule adopte une configuration Z par rapport à la liaison C2=N1 et une configuration E par rapport à la liaison C3=N2. L'atome carbonyle O1 et les atomes C11–C16 des groupes phényles ont situés en face du côté plan du 1,2-dibenzylidènehydrazine. La configuration moléculaire est déterminée par la présence de deux liaisons de l'hydrogène intramoléculaires C3—H3...O1 et C32—H32...O1 est la déviation maximale du plan moyen est de 2,85 Å pour H12 N1. Les molécules sont empilées le long de la direction de l'axe a pour former une trois structures dimensionnelles comme montré dans la (fig IV.4a). Cet empilement est stabilisé grâce à ces liaisons. De plus, l'interaction C-H... π impliquant les atomes C21-C26 (centre Cg) assure la stabilité du réseau cristallin. (Fig. IV.4b).

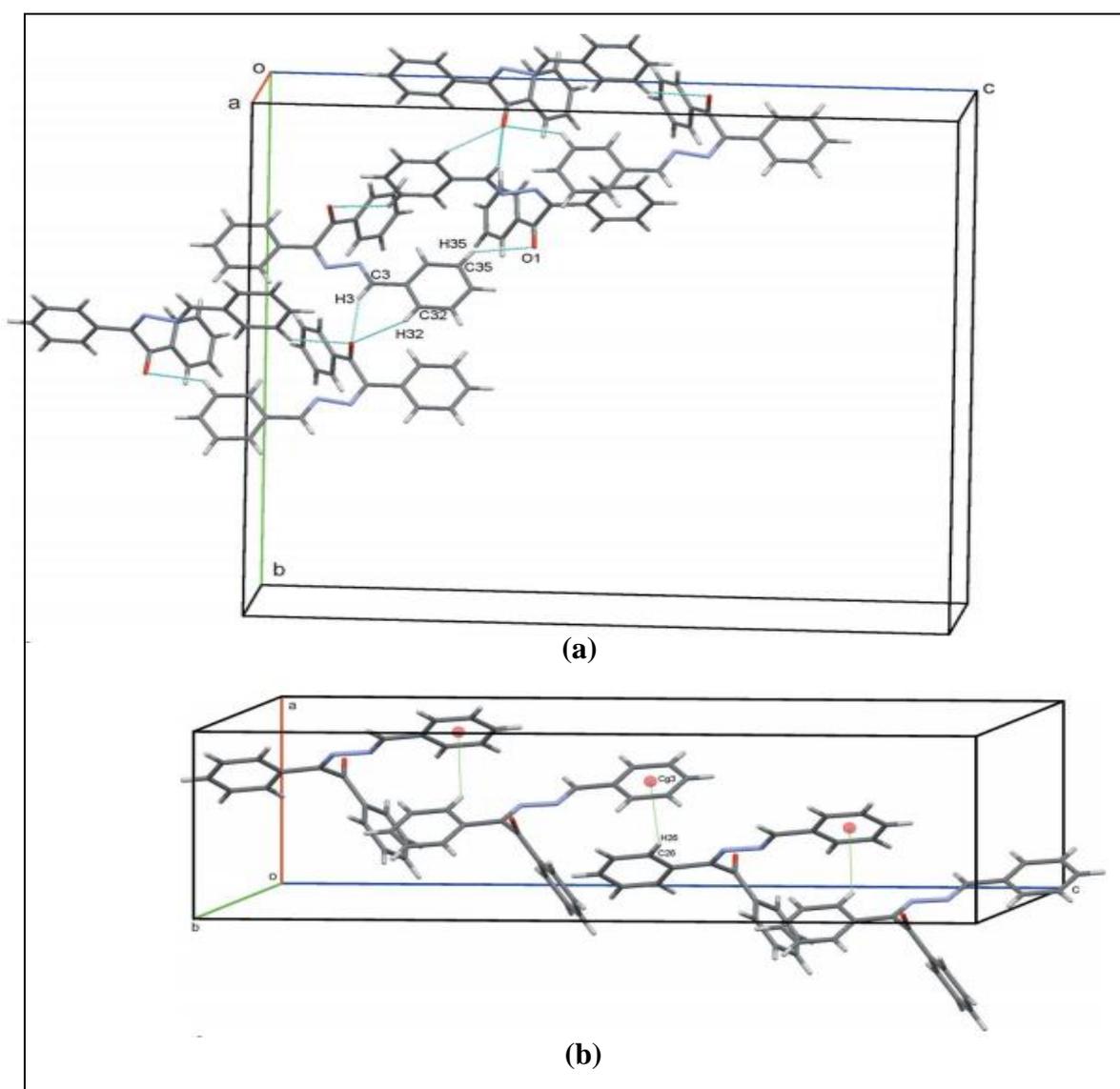


Figure IV.4. Empilement des molécules (b) et liaisons hydrogène (a) dans le ligand L3

IV.4.1.2.5. Description du système cristallin des molécules L1, L2, L3 par des liaisons d'hydrogènes

Dans le réseau, les molécules L1 L2 L3 s'assemblent en couches suivant des plans parallèles entre eux.

Chaque couche est formée de deux plans de molécules proches les unes des autres. Les distances entre les couches sont plus grandes que les distances entre les plans d'une même couche. L'empilement et la cohésion des cristaux concernant les molécules L1 L2 L3 sont assurés par la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires dont les caractéristiques sont données dans le tableau IV.3 et qui sont représentées sur Les figures précédentes.

Tableau IV.3. Les distances (Å) et angles(°) des liaisons hydrogène de L1, L2, L3

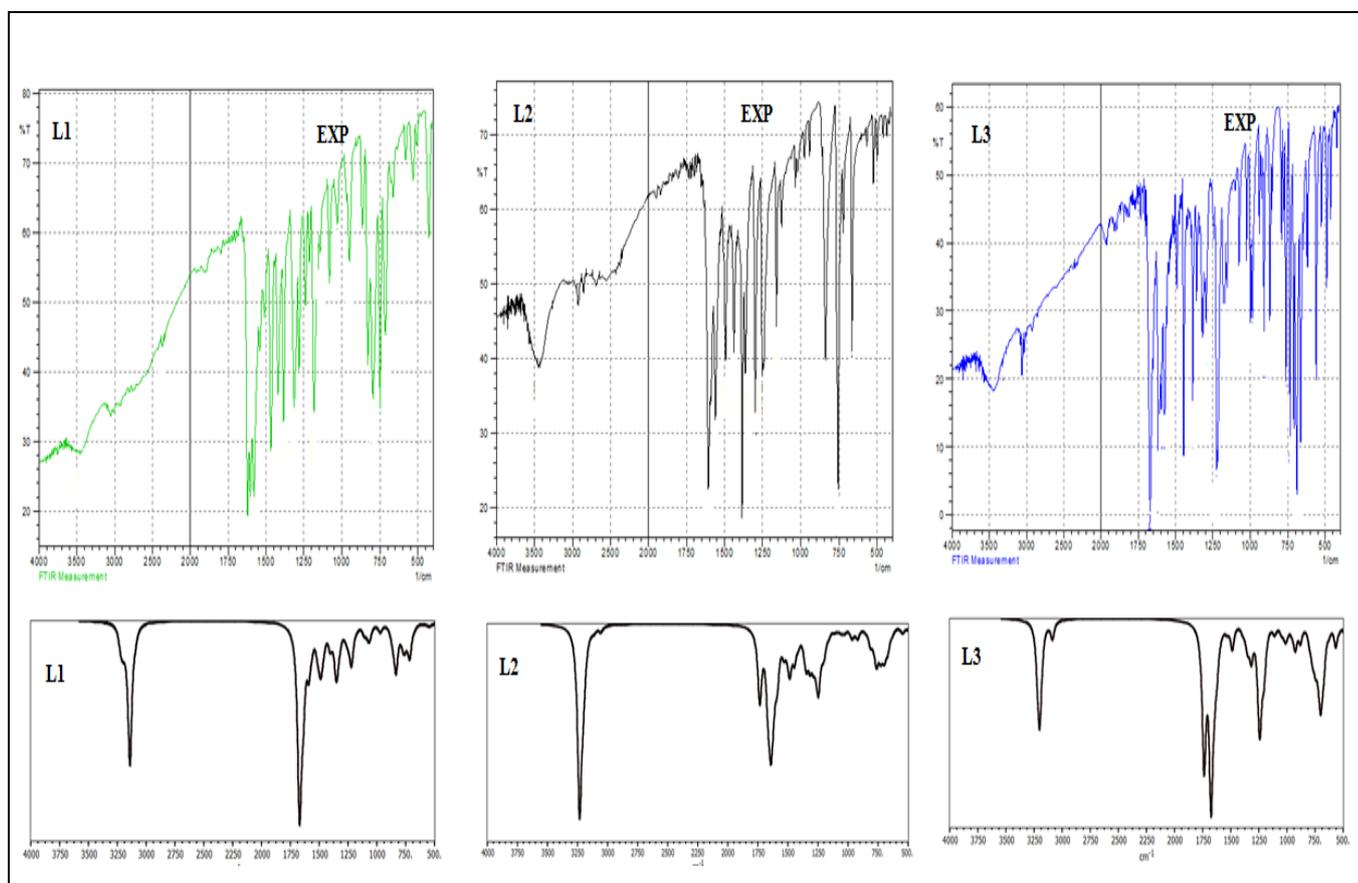
D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D–A)	D–H–A
L1				
O1–H1... O13	0,78(7)	1,81(6)	2,552(6)	159(6)
L2				
O1–H1...N10	0,91(2)	1,72(2)	2,5529(17)	152,6(16)
C9–H9A...N11	0,9800	2,3200	2,765(2)	107,00
C4–H4...O1	0,98500	2,4600	3,387(2)	164,00
C5–H5...O1	0,9500	2,5700	3,253(19)	129,00
L3				
C35—H35...O1	0,95	2,61	3,337 (3)	134
C3—H3...O1	0,95	2,41	3,272 (3)	151
C32—H32...O1	0,95	2,68	3,478 (3)	141
C26—H26...Cg	0,95	2,97	3,699 (3)	135

IV.5. Analyse par spectrophotométrie infrarouge

D'après le calcul des fréquences exécuté au moyen de la méthode DFT pour les ligands L1, L2, L3 optimisées par le couple fonctionnelle / base : B3LYP/6-31G (d,p), les spectres de vibrations sont tracés dans le domaine 4000-5000 cm⁻¹figure (IV.5).Les principales bandes de vibration sont présentées dans le tableau (IV.4) ci-après. Les vibrations choisies dans ce tableau sont les plus importantes, ce sont les vibrations d'élongation des groupements fonctionnels présents au sein des structures. On remarque que les spectres des trois ligands sont similaires c.à.d. les valeurs des bandes calculés et expérimentales sont presque en bon accord, avec une faible différence entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales.

Tableau IV.4. Valeurs des bandes calculées et expérimentales pour L1, L2, L3

ν (cm ⁻¹)	L1		L2		L3	
	Expérimentale	B3LYP / 6-31G(d,p)	Expérimentale	B3LYP / 6-31G(d,p)	Expérimentale	B3LYP / 6-31G(d,p)
ν (O-H)	1420	1407				
ν (C=O)	1314	1321	1674	1667	1674	1648
ν (C=N)	1603	1638	1606	1618	1606	1623
ν (C-H) _{ar}	3051	3161	3053	3183	3053	3178
ν (N-N)	1183	1105	1175	1161	1175	1119

**Figure IV.5.** Spectres infrarouges expérimentaux et simulés des L1, L2 et L3**IV.6. Analyse par la théorie des orbitales frontières (HOMO-LUMO)**

L'analyse de la fonction d'onde indique que l'absorption d'électrons correspond à la transition entre l'état fondamental et l'état excité et est décrite principalement par une excitation électronique de l'orbitale moléculaire occupée le plus élevée (HOMO) à l'orbitale la plus basse inoccupée (LUMO).

Les orbitales moléculaires (HOMO-LUMO) sont des paramètres très importants en chimie quantique.

L'orbitale HOMO (acronyme de highest occupied molecular orbital), en français HO (pour Haute Occupée) est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, et l'orbitale

LUMO (acronyme de lowest unoccupied molecular orbital), en français BV (pour Basse Vacante) est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron. Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les mécanismes réactionnels en chimie organique. Quant à l'énergie E_{HOMO} , elle est généralement associée à la capacité de donner des électrons par une molécule. Lorsque cette énergie est élevée, elle désigne la tendance de la molécule à donner des électrons. En revanche, l'énergie E_{LUMO} indique la capacité de la molécule à accepter des électrons [25]. La différence entre l'orbital HOMO et LUMO est appelée énergie de gap (ΔE) qui est un paramètre important qui détermine la réactivité et la stabilité des structures moléculaires [26-27]. La différence des énergies de l'HOMO et de la LUMO est une mesure de l'excitabilité de la molécule. Plus ΔE est petite, plus l'excitation est facile. Plus la valeur de gap énergétique est grande, plus la stabilité cinétique est élevée et la réactivité chimique diminue, car elle est énergiquement défavorable à l'ajout d'électrons à une LUMO élevée [28]. Thermodynamiquement une molécule est dite stable, si l'écart énergétique significatif sépare les orbitales moléculaires (OM) occupées, qui sont généralement liantes et /ou non liantes, des OM vacantes qui sont généralement anti-liantes. [29]. Les représentations des orbitales moléculaires frontières pour les structures optimisées de L1 L2, L3 sont schématisées sur la Fig. IV.6 et les valeurs des énergies moléculaires sont regroupées dans le tableau IV.5.

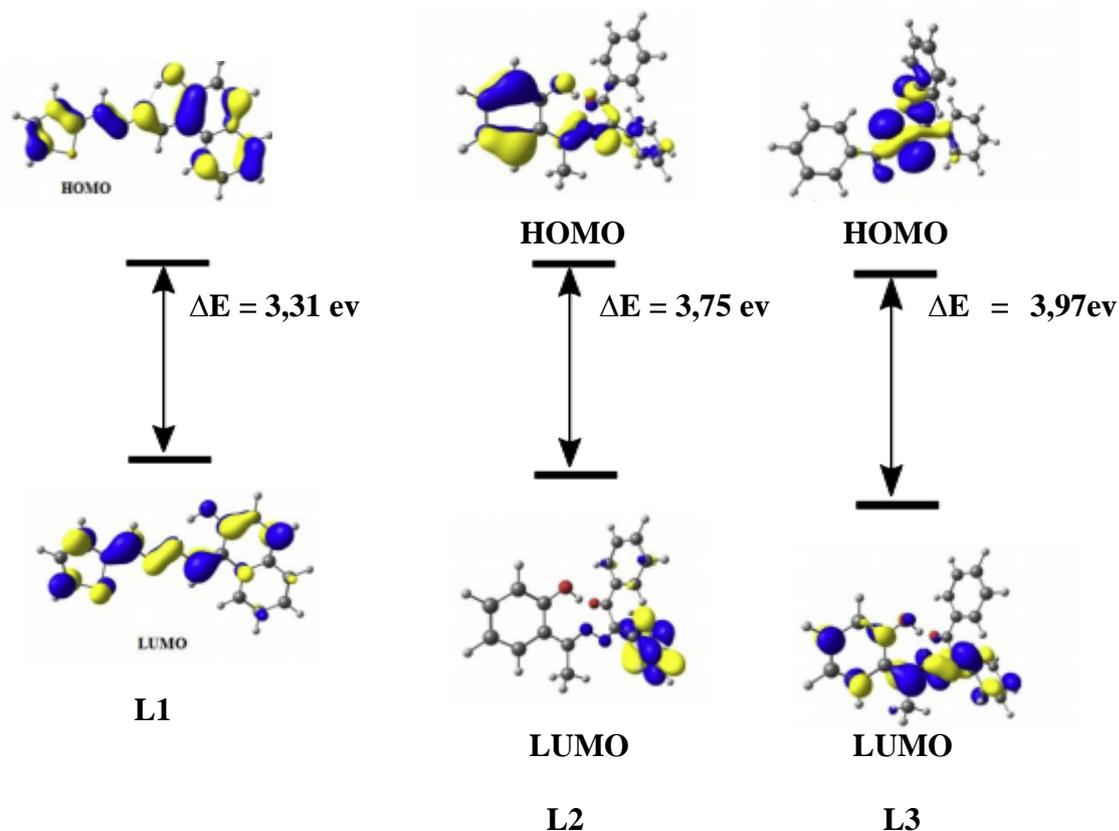


Figure IV.6. Niveaux énergétiques des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de L1, L2, L3

Tableau IV.5. Energie des orbitales frontières HOMO, LUMO, écarts énergétiques (HOMO/LUMO) et propriétés moléculaires de L1 , L2 , L3

Energie Moléculaire	B3LYP/6-31G(d, p)		
	L1	L2	L3
E_{LUMO} (ev)	-2,43	-2,27	-2,32
E_{HOMO} (ev)	-5,74	-6,02	-6,29
Ecart Energétique (ΔE)	3,31	3,75	3,97
Potentiel d'Ionisation (I)	5,74	6,02	6,29
Affinité Electronique (A)	2,43	2,27	2,32
Dureté globale (η)	1,65	1,87	1,98
Douceur global (σ)	0,30	0,26	0,25
Potentiel Chimique (μ)	-4,08	-4,14	-4,30
Electronégativité (χ)	4,08	4,14	4,30
Electrophilicité (ω)	6,11	4,90	4,71
Moment dipolaire (D)	1,22	2,62	3,19

IV.6.1. Interprétation comparative

Les trois ligands L1 L2 L3 synthétisés, ont été étudiés par la méthode DFT à l'aide du logiciel Gaussian09, afin de connaître, d'une manière approfondie, les propriétés structurales (géométriques) et la réactivité chimiques des molécules synthétisées. Ces propriétés nous ont permis, de faire une fiche d'identification de chaque molécule (Tableau IV.5) qui interprète des résultats obtenus.

L'écart énergétique HOMO-LUMO pour le composé L1 est de 3.31 eV. La valeur est petite et l'interaction est plus forte. Cela est justifié que le composé L1 est plus doux, moins stable et plus réactif que L2 et L3.

La dureté chimique (η) est associée à la stabilité et la réactivité d'un système chimique. Sur la base des orbitales moléculaires frontières, la dureté chimique correspond à l'écart entre la plus haute orbitale moléculaire occupée et la plus basse inoccupée. Chimiquement, la dureté a été donnée par l'équation (IV.3.3), plus l'écart énergétique HOMO-LUMO est grand, plus la molécule est stable et moins réactive [13-30]. Les valeurs de la dureté chimique calculées pour tous les composés L1 L2 L3 Tableau (IV.5) indiquent que le composé L3 est plus stable et plus dur que les autres composés.

Les potentiels chimiques électroniques (μ) de L1, L2 et L3 indiquent clairement que la tendance de fuite des électrons à partir d'un système à l'équilibre des composés : L3 > L2 > L1. L'indice d'électrophilicité

(ω) est donné par l'équation (IV.3.5), il s'agit d'une mesure de la stabilisation de l'énergie après qu'un système accepte une charge électronique supplémentaire d'une autre espèce [11-16], la valeur d'électrophilicité pour le composé L1 est la plus grande qui est jugé plus électrophile que L3 qui est le plus nucléophile.

La DFT a également été utilisé pour calculer le moment dipolaire. Le moment dipolaire dans une molécule est une autre propriété électronique importante qui résulte de la répartition non uniforme des charges sur les différents atomes dans une molécule. Il est principalement utilisé pour étudier les interactions intermoléculaires impliquant des forces dipôle-dipôle de type Van der Waals, etc., parce que plus le moment dipolaire est important, plus les interactions intermoléculaires seront fortes [31-32]

Le moment dipolaire calculé pour les trois molécules est donnée dans le Tableau IV.5. Il montre que la valeur calculée de moment dipolaire de L3 est bien supérieure à celles de L2 et L1.

Dans une molécule, plus la valeur du moment dipolaire est grande, plus la molécule est polaire.

Donc le L3 est plus polaire que le L2 et L1.

IV.7. Spectres d'absorptions électroniques

Les spectres d'absorption UV-visibles calculés de L1, L2 et L3 sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (Fig. IV.7). Pour le ligand L1, quatre caractéristiques d'absorption dans l'UV-visible ont été affectés aux données expérimentales (Tableau IV.6). La longueur d'onde d'absorption dans la bande (I) calculée ou théorique à 255 nm et correspondant à la transition HOMO-2 \rightarrow LUMO avec le caractère $\pi \rightarrow \pi^*$. (Fig. IV.8) peut être attribuée à la bande expérimentale à 262 nm. La bande calculée (II) à 337 nm correspond à un caractère de transition HOMO-1 \rightarrow LUMO, est attribué à un transfert interne $\pi \rightarrow \pi^*$, ils correspondent probablement à la bande expérimentale mesurée à 340 nm. Les bandes (III) et (IV) calculées à 351 nm et 409 nm et proviennent des transitions HOMO-3 / HOMO \rightarrow LUMO respectivement avec un caractère $\pi \rightarrow \pi^*$ sur le cycle C=C (bande III) et $n \rightarrow \pi^*$ du groupe azométhine (C=N) (bande IV). Pour le ligand L2 la bande expérimentale mesurée à 234 nm et à 305 nm est calculée à 233 nm et 316 nm sont attribuées aux transitions HOMO-2 \rightarrow LUMO +4 / LUMO provenant de $n \rightarrow \pi^*$ de la bande (I) et de $\pi \rightarrow \pi^*$ de la bande (II). Pour le ligand L3, les pics calculés à 267 et 328 nm sont impliqués principalement par les transitions HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 et HOMO \rightarrow LUMO avec un transfert de charge inter-ligand $\pi \rightarrow \pi^*$ qui correspond probablement aux bandes expérimentales mesurées à 267 et 309 nm.

Des calculs en TD-DFT (time-dependent density functional theory) ont été effectués sur les ligands L1 L2 L3, dans le but de déterminer la nature des transitions électroniques et l'influence des substituants sur les propriétés optiques.

Tableau IV.6. Principales transitions calculées des ligands L1, L2, L3

	λ_{Th}	La Force de l'oscillateur (f)	Contribution majoritaire	λ_{exp}
L1				
Bande 1	255	0,040	H-2→L (56,49%)	262
Bande 2	337	0,148	H-1→L (86,76%)	340
Bande 3	351	0,002	H-3→L (98%)	395
Bande 4	409	0,764	H→L (98,14%)	410
L2				
Bande 1	233	0,0339	H-2→L+4 (79,12%)	234
Bande 2	316	0,4968	H-2→L (58,64%)	305
L3				
Bande 1	267	0,015	H-5→L+1 (54,18%)	267
Bande 2	328	0,885	H→L (56,1%)	309

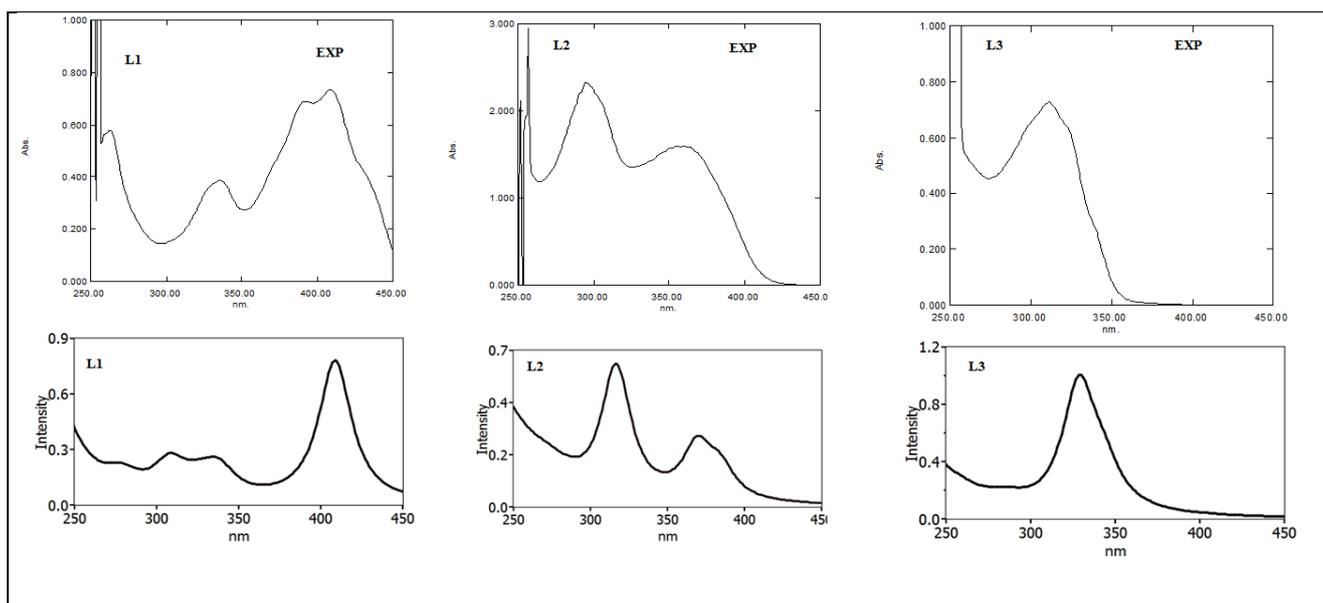


Figure IV.7. Spectres des absorptions électroniques expérimentaux et simulés de L1, L2 et L3

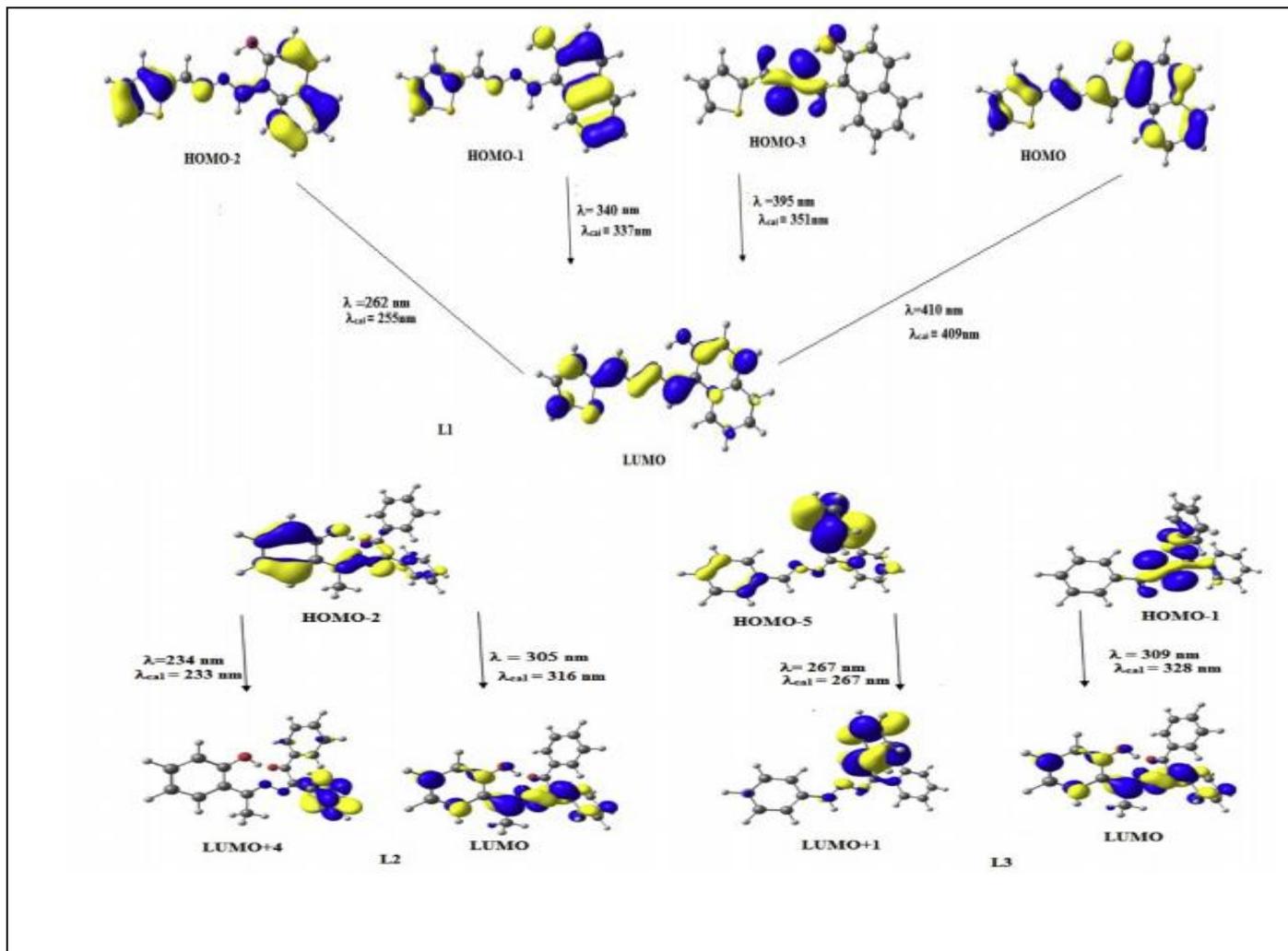


Figure IV.8. Représentation des orbitales moléculaires frontières HOMO-LUMO pour L1 , L2 , L3

IV.8. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté des études théoriques au niveau de DFT / B3LYP sur les trois ligands L1, L2, L3. Nous trouvons que la comparaison entre les différents paramètres géométriques notamment les distances et les angles avec les résultats de la diffraction RX réalisée sur des monocristaux, ont permis de conclure que les résultats de l'étude théorique sont en excellent accord avec les données expérimentales.

A partir des spectres IR, on peut dire que les valeurs obtenues expérimentalement sont comparables avec les valeurs calculées, et que la petite différence observée serait due au calcul théorique effectué pour une seule molécule en phase gazeuse. Il est de même pour les transitions électroniques principales théoriques qui semblent en très bon accord avec les résultats expérimentaux. D'autre part l'étude théorique a été étendue à l'analyse du comportement des orbitales frontières HOMO-LUMO dans le but d'apporter une description relative à l'appréciation du déficit énergétique.

Références bibliographiques

- [1] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133
- [2] P. M. Boerrigter, G. T. Velde, E. J. Baerends, Int. J. Quantum Chem. 33 (1988) 87
- [3] G. T. Velde, E. J. Baerends, J. Comput. Phys. 99 (1992) 84.
- [4] J. Yves, F. Volatron, " Struct. Electron. Mole. (1994) 12
- [5] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 648
- [6] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. 37 (1998) 785
- [7] B. Miehlich, A. Savin, A. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett. 157 (1989) 200
- [8] C.R. Zhang, H.S. Chen, G. H. Wang, Chem. Res. Chin. 20 (2004) 640
- [9] F. Lamchouri, H. Toufik, Z. Elmalki, S. M. Bouzzine, H. Ait Malek, M. Hamidi, M. Bouachrine, Res. Chem. Intermed. 39 (2013) 2219
- [10] A. Vektariene, G. Vektaris, J. Svoboda, Arkivoc. 7 (2009) 311
- [11] T.A. Koopmans, Phys. 1 (1993) 104
- [12] R.G. Pearson, J. Chem. Sci. 17 (2005) 369
- [13] P. Geerlings, F. de Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev. 103 (2003) 1793
- [14] F. De Proft, P. Geerlings, Chem. Rev. 101 (2001) 1451
- [15] P.K. Chattarji, B. Maiti, J. Am. Chem. Soc. 125 (9) (2003) 2705
- [16] R.G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 1922
- [17] I. Warad, S.F. Haddad, M. Al-Noaimi, B. Hammoutid, T. Ben Hadda, Acta Crystallo. 69 (2013) o1442.
- [18] Y. Ishikawa, Y. Motohashi, Acta Crystallo. 69 (2013) o1226
- [19] X.-M. Duan, P.W. Z heng, B. Zhou, Acta Crystallo. 61 (2005) o3449
- [20] P.-W. Zheng, Q.M. Qiu, Y.Y. Lin, K.F. Liu, Acta Crystallo. 62 (2006) o1913
- [21] G. Elmaci, E. Aktan, N. Seferoglu, T. H okelek, Z. Seferoglu, J. Mole. Struct. 1099 (2015) 83
- [22] H. Tanak, J. Phys. Chem. 115 (47) (2011) 13865
- [23] A. Abbasi, G. Mohammadi Ziarani, S. Tarighi, Acta Crystallo. 3 (2007) o2579
- [24] A. Djedouani, S. Boufas, F. Cleymand, M. François, S. Fleutot, Act Crystallo. 71 (2015) o564
- [25] Z. Zhou, R.G. Parr, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 5720
- [26] R. Franke, Theor. Drug. Design. Method. 5 (1984) 123
- [27] K. Fukui, "Theor. Orientat. Stereoselect", Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2 (1975) 341
- [28] R. G. Pearson, Coord. Chem. Rev. 24 (1994) 401
- [29] Y. Jean, F. Volatron, Coll. Scien. Sup. (2003) 208
- [30] P.K. Chattaraj, B. Maiti, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 2705
- [31] S. Liu, J. Chem. Scien. 117 (5) (2005) 477
- [32] D.A. Kleinman, Phys. Rev. 126 (1962) 1977

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail nous avons synthétisé et caractérisé de nouvelles bases de Schiff de type Hydrazone et Azines symétriques et non symétriques par action de l'hydrazine sur deux dérivés carbonylés différents : le benzile et le 2-hydroxy naphthalène carboxaldéhyde. Dans un deuxième temps nous avons essayé de mettre en évidence le pouvoir chélatant de l'ensemble des ligands par leur mise en contact avec deux cations métalliques Cu (II) et le Ni(II). Ces ligands bases de Schiff contenant dans leurs structures des chromophores iminiques sont dotés d'un pouvoir coordinant autant que celui de certains composés organiques largement utilisés dans la conception d'édifices moléculaires. L'étude de la potentialité chélatante de chacun d'eux, vis à vis de certains métaux bivalents a été faite en vue de concevoir des complexes de stœchiométrie variée Ligand-Métal de toutes les tentatives de complexation entreprises selon des protocoles décrits en littérature, nous avons pu isoler seulement des phases solides issues de la réaction des ligands H1, H2, As1, L1, L2, L3 avec les cations métalliques Cu(II) et le Ni(II).

La caractérisation de l'ensemble des composés obtenus a été faite en mettant en œuvre les techniques spectroscopiques IR et UV-visible disponibles au laboratoire et la technique électrochimique, la voltampérométrie cyclique. La structure des nouvelles azines non symétriques synthétisées L1,L2,L3 a pu être déterminée par la technique de diffraction RX effectuée sur un monocristal, suggérant une stéréochimie (Z)/(E) des deux différentes liaisons iminiques présentes dans chacune des molécules.

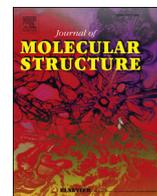
Quant aux différentes phases moléculaires à base de ces ligands, elles ont été obtenues sous forme de précipité. Différentes tentatives de recristallisation de ces complexes dans différents systèmes de solvants ont été faites mais sans vain. Elles ont été soumises à une étude électrochimique, qui nous permis de confirmer la coordination des sites donneurs présents dans chacun des ligands avec les ions métalliques. Dans l'autre volet du travail réalisé et parmi l'ensemble des bases Hydrazones et azines, les deux composés As1 et L2 ont été soumis à des tests biologiques *in vitro* pour étudier leurs éventuels pouvoirs antioxydants et antibactériens .L'activité antioxydante a été évaluée en utilisant le test de DPPH. Les bases de Schiff As1 et L2 semblent ne manifester aucune activité anti-radicalaire dans les conditions de travail que nous avons choisies. Quant à l'activité antibactérienne, elle a été évaluée, en choisissant la méthode de diffusion sur disques, vis-à-vis de trois types de bactéries, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*. Les résultats obtenus montrent que ces bases manifestent un pouvoir antimicrobien remarquable sur les deux bactéries : *Staphylococcus aureus* et *Bacillus subtilis*, et n'ont aucun effet sur la troisième : *Escherichia coli*. Ces résultats sont très proches à ceux des tests positifs effectués sur les mêmes bactéries en utilisant l'antibiotique la Gentamycine.

Enfin une étude théorique sur les nouvelles bases de Schiff L1 et L2 et L3 a été menée .Les résultats théoriques déterminant la stéréochimie conformationnelle et configurationnelle de chacun des trois ligands sont totalement en accord avec les résultats de la diffraction RX effectuée sur des monocristaux.

CONCLUSION GENERALE

Une légère différence a été enregistrée concernant les paramètres géométriques notamment les distances et les angles de liaisons, concluant que les résultats de cette étude théorique sont en bon accord avec l'expérimentale.

D'une façon générale ce travail a contribué à mettre de nouvelles pistes pour l'élaboration de nouveaux ligands organique bases de Schiff dérivés d'hydrazone et Azines symétriques et non symétriques. Les perspectives de développement qui sont ouvertes pour cette catégorie de composés demeurent vastes, notamment leur utilisation en tant que ligands et co-ligands pour la conception de nouveaux matériaux moléculaires homo et hétéro nucléaires à structures variées possédant des propriétés physico-chimiques très intéressantes et entreprendre des études biologiques approfondies déterminant la relation entre structure et activité.



Synthesis, molecular structure analyses and DFT studies on new asymmetrical azines based Schiff bases

Messaoud Yahyaoui^a, Abdelaziz Bouchama^b, Barkahem Anak^{c,d}, Chaabane Chiter^a, Amel Djedouani^{c,e,**}, Franck Rabilloud^{f,*}

^a Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, 19000, Algeria

^b Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, 19000, Algeria

^c Ecole Normale Supérieure de Constantine, Ville Universitaire Constantine 3, 25000, Algeria

^d Laboratoire de Chimie des Matériaux, Université de Constantine 1, 2500, Algeria

^e Laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallographie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires, Université Constantine 1, Route Ain el Bay, 25000, Algeria

^f Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, F-69622, Villeurbanne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 July 2018

Received in revised form

12 September 2018

Accepted 13 September 2018

Available online 18 September 2018

Keywords:

Azines

Crystal structures

DFT calculations

TD-DFT calculations

ABSTRACT

In this paper, we report the synthesis of new unsymmetrical azines Schiff bases. These compounds were prepared by condensation of hydrazine with different aldehydes and ketones to give (E) -2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde [(E) -2-thienylmethylene] hydrazone compound (I) and (Z) -2 - [(E) -1- (2-hydroxyphenyl) ethylidenehydrazin-1-ylidene] -1,2-diphenylethanone compound (II). The method adopted consists in reacting the two different carbonyl compounds simultaneously in one step in a stepwise manner reported which is practical and cost-effective. The reaction with a minor modification in operating conditions proceeded efficiently and with excellent performance. The structure of each of the two compounds (I) and (II) was determined by the X-ray diffraction technique performed on single crystals. The asymmetric unity of the two molecules consists of one asymmetry-independent molecule. In addition, hydrogen bonds C–H ... π are observed in the compound (II). We then present a detailed DFT study based on B3LYP/6-31G (d, p) geometric structures of compounds (I); (II) and another compound (III) also another asymmetric azine (Z) -2 - [(E) -2-benzylidenehydrazine-1-ylidene] -1,2-diphenylethanone whose crystal structure is reported. The fundamental vibration wave numbers are calculated and a good agreement between the observed and calculated wave numbers is obtained. The study was extended to the HOMO-LUMO analysis to calculate the energy gap. The calculated HOMO and LUMO energy reveals that the charge is transferred into the molecule.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Azines and their derivatives constitute a polyvalent class of compounds in organic chemistry. They are the product of the condensation of an aldehyde or a ketone with hydrazine [1–3] and can be symmetrical and unsymmetrical. These compounds are considered to be analogues of 2,3-diazabutadiene and commonly referred Schiff Bases because of the presence in their structures of the diiminic group C = N–N = C [4–6]. A good number of

symmetrical and unsymmetrical azines have largely contributed to the development of coordination chemistry acting as chelating agents having the design of new molecular materials with interesting physical properties [7–10]. They are known to find applications as nonlinear optical materials (NLO) [11,12]. Among the types of Schiff bases, polyazines are significantly used as nonlinear optical materials (NLO) because of their optical transparency [13]. They are of particular importance in the development of light-based technology for communication and computing [14]. These compounds have pharmacological and biological properties and close relationships with their structures, which act as anti-inflammatory, analgesic, antibacterial, antifungal, antitumor, anti-HIV and antimicrobial agents [15–19]. Azines are also important for drug design, organocatalysis and synthesis of heterocyclic

* Corresponding author.

** Corresponding author. Ecole Normale Supérieure de Constantine, Ville Universitaire Constantine 3, 25000, Algeria.

E-mail address: franck.rabilloud@univ-lyon1.fr (F. Rabilloud).

compounds [20,21] by undergoing different types of cyclo-addition reactions [21,22]. In recent years, computational studies on azines have been conducted to study their molecular properties, which involves the theoretical and experimental characterization of their electronic structure [23–26], including their conformational equilibrium structure, their tautomerism, their NMR spectra and potential energy distribution (PED) vibration frequencies [27,28]. The importance given to azine derivatives due to their wide application in various scientific fields was considered a research project in our laboratory [29,30]. Different methods of synthesis of symmetrical and unsymmetrical azines are reported [3,13,31] where the first cited are easily obtained, while their asymmetrical counterparts, they are it under harsher conditions [31–33]. These are prepared in two steps as described in the set of works reported in the literature, from two different aromatic derivatives aldehyde or ketone, and hydrazine hydrate [34,35] or selectively using hydrazine derivatives [36,37]. In our case, we have drawn from the work reported in the literature [38] which indicates the possibility of preparing unsymmetrical azines in a single step by reacting two different carbonyl derivatives simultaneously with hydrazine sulfate in the presence of a base in molecular proportions: 1/1/1, without worrying about the difference in reactivity between the C=O groups. We then borrowed this new method which proves efficient and practical, on which we made a minor modification of the reaction conditions as indicated in the experimental part. We report in this paper the synthesis of two new unsymmetrical azines (compounds I) and (II) isolated with relatively good yields whose structures were characterized using FT-IR, UV–Vis and single-crystal X-ray diffraction techniques performed on single crystals on the one hand and a Density Functional Theory (DFT) calculations and Time-Dependent DFT (TDDFT) calculations are performed to get better insight into the geometrical and electronic properties, and to give a detailed description of structures spectroscopic assignments of the IR and UV–visible for the three unsymmetrical azines compound: I, II, III on the other hand, whose crystalline structure of the latter is reported [30]. The general structures of

these compounds are given in Scheme 1.

2. Experimental section

2.1. Materials and physical measurements

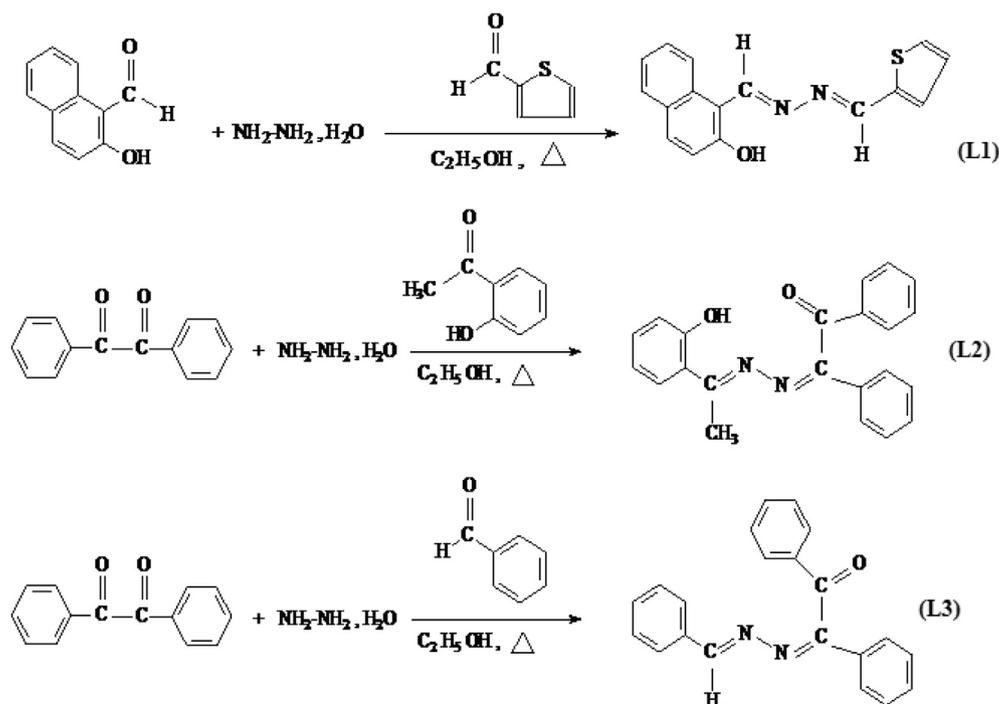
Chemicals were purchased from commercial sources and unless specified, were used without further purification. Thin layer chromatography (TLC) was performed by using Merck silica gel (60 F254) plates (0.25 mm) and visualized under Ultraviolet light (UV). Melting points were determined with a digital melting point apparatus using capillary technique. Infrared (IR) spectra were recorded with a Shimadzu FTIR-8010 M spectrometer between 400 and 4000 cm^{-1} (KBr disks). UV–Vis measurements were obtained at room temperature using an UV–Vis 1800 UNICAM (version vision 32) spectrophotometer with standard quartz (1 cm) cells with DMSO solutions.

2.2. X-ray crystallographic study

X-ray single-crystal diffraction data were collected at 150 K for I–II and 293 K for III on a Bruker APEX II CCD diffractometer equipped with a graphite monochromator using Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The structures were solved by direct methods using the SIR2002 program [39] and refined on F2 by full matrix least-squares [40]. Unit cell refinement using all observed reflections and data reduction were performed using SAINT. All non hydrogen atoms were refined anisotropically and the hydrogen atoms were included in geometric positions. The final difference Fourier maps showed no peaks of chemical significance.

2.3. Computational details

Quantum mechanical calculations were used to carry out the optimized geometries and characterize the electronic and optical properties. All calculations were performed with the Gaussian09



Scheme 1. The synthesis schematic for I (L1), II (L2) and III (L3).

program package [41]. Density functional theory (DFT) and Time-Dependent DFT (TDDFT) were performed using the hybrid Becke's three parameters and Lee-Yang-Parr functional B3LYP [42,43] together with 6-31G(+)(d,p) basis sets [44] to investigate the ground and excited electronic states.

2.4. Synthesis

2.4.1. Synthesis of (E)-2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde[(1E)-2-thienylmethylene]hydrazone (I)

To a stirred solution of 1 eq of 2-hydroxy naphthalencarboxaldehyde dissolved in 20 ml DMSO (e.g. (1.12 g, 0.01 mol), hydrazine monohydrate (1 eq 0.5 ml) was added. Then 2-thiophencarboxaldehyde (0.92 ml, 0.01 mol) was also added. The solution was heated by refluxing the mixture for 2 h while controlling the reaction by TLC. At the end of the reaction and after cooling the reaction mixture, a brown precipitate is obtained which is filtered through Buchner and washed several times with cold DMSO (yield 69%; m.p. 315 °C). The precipitate was recrystallized by slow evaporation in dimethylsulfoxide solution.

2.4.2. Synthesis of (Z)-2-[(E)-2-(1-hydroxyphenyl)ethylidenehydrazin-1-ylidene]-1,2-diphenylethanone (II)

A mixture of benzyl (2.10 g, 0.01 mol) and hydrazine hydrate (0.48 ml, 0.01 mol) in 50 ml ethanol, we add 2-hydroxyacetophenone 1 ml (0.01 mol) and 2 drops of acetic acid (used as a catalyst) was refluxed for about 2 h. The reaction was monitored by TLC until completion. The resulting yellow solid product was recrystallized from absolute ethanol to afford yellow prism of the title compound (yield 74%; m.p. 153 °C).

2.4.3. Synthesis of (Z)-2-[(E)-2-benzylidenehydrazin-1-ylidene]-1,2-diphenylethanone (III) [30]

A mixture of benzaldehyde (1.06 g, 0.01 mol), benzil (2.10 g; 0.01 mol) and hydrazine hydrate (0.32 g, 0.01 mol) in 50 ml of ethanol containing 2 drops of acetic acid was refluxed for about 2 h. The reaction was monitored by TLC until completion. Excess solvent was evaporated under vacuum and the resulting yellow solid product was recrystallized from absolute ethanol to afford yellow needles of the title compound (yield 75%; m.p. 144 °C).

3. Result and discussion

3.1. Crystallographic studies

The crystals of molecules were grown in DMSO or ethanol solution through slow evaporation process and suitable crystals were collected and analyzed through single crystal X-rays diffraction analysis. The main crystal parameters are reported in Table 1. Some bond distances and angles are listed in Table 2. The numbering schema and a displacement ellipsoid plot of I, II and III are shown in Fig. 1. (I) crystallized in a monoclinic system in $P2_1/c$ space group and with a four unit per cell ($Z = 4$), (II) crystallized in a triclinic system in $P-1$ space group and with a two unit per cell ($Z = 2$) and (III) crystallized in an orthorhombic system in $Pnab$ space group and with eight unit per cell ($Z = 8$). The asymmetric unit of both molecules (I and II) contains one independent molecule. The average bond lengths and bond angles parameters of ring systems (phenyl, thiophene and naphthalene) are in the normal ranges [45–47]. N–N (hydrazone) distances are in the range of typical single bond [1.398(6)–1.4077(16)] Å [48–50]. C=N double bonds in hydrazone units are between [1.2893(19)–1.3014(18)] Å. The torsion angles involving the $-N=C-$ units have values in the range of $[-171.02^\circ-179.90^\circ]$. All these data have similar values to previous

Table 1
Crystallographic data and structure refinement details for (I and II).

Compound	I	II
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂
Formula weight, g/mol	280.34	342.38
Crystal description	Prism	Prism
Space group	$P2_12_1$	$P2_1/c$
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
F(000)	584	720
<i>Unit cell dimensions</i>		
a/Å	6.3030 (7)	17.8639 (11)
b/Å	12.3028 (11)	8.7124 (6)
c/Å	17.2381 (15)	11.5578 (7)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	104.782(3)
$\gamma/^\circ$	90	90
V/Å ³	1336.7 (2)	1739.29 (19)
Z	4	4
Temperature/K	150	150
θ Range for data collection (°)	2.9–24.1	2.4–26.8
Radiation	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Dcalcld (g/cm ⁻³)	1.393	1.308
μ (mm ⁻¹)	0.24	0.09
Range/indices (h, k, l)	$-7 \leq h \leq 8$ – $9 \leq k \leq 15$ – $14 \leq l \leq 22$	$-23 \leq h \leq 16$ – $11 \leq k \leq 10$ – $11 \leq l \leq 15$
Ref Nmb of reflections measured	7948	11628
Number of independent reflections	3002	3954
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	2073	2795
Number of parameters	184	239
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit (GOF)	1.013	1.019
R [F ² > 2 σ (F ²)]	0.059	0.04482
wR(F ²)	0.158	0.113
Rint	0.050	0.034
Max/min $\delta\rho$ (e/Å ³)	0.43/–0.48	0.26/–0.19

Table 2
Some selected bond distances (Å) and angles (°) for ligands.

Bond	Bond lengths (Å)	Bond Angle	Angle (°)
I			
O1–C2	1.348(6)	C2–O1–H1	101(5)
C11–C12	1.456(7)	O1–C2–C11	122.4(5)
C12–N13	1.292(6)	C2–C11–C12	120.3(4)
N13–N14	1.398(6)	N13–C12–C11	120.6(4)
N14–C15	1.294(7)	C12–N13–N14	113.6(4)
C15–C16	1.428(7)	C15–N14–N13	111.6(4)
C16–S1	1.708(5)	N14–C15–C16	121.6(4)
C19–S1	1.679(6)	C15–C16–S1	122.0(4)
II			
O1–C2	1.3536(18)	C2–O1–H1	104.1(11)
C7–C8	1.473(2)	O1–C2–C7	122.41(13)
C8–N10	1.3014(18)	C2–C7–C8	121.54(13)
N10–N11	1.4077(16)	N10–C8–C7	116.78(13)
N11–C12	1.2893(19)	C8–N10–N11	116.15(12)
C12–C13	1.475(2)	C12–N11–N10	112.20(12)
C12–C19	1.525(2)	N11–C12–C19	122.11(13)
C19–O20	1.2185(17)	O20–C19–C12	118.83(13)

structures [51,52]. The N13 and N10 atoms in both molecules acts as potent acceptor for $O_{\text{hydroxy}}-H \cdots N$ (1.805–1.715) Å hydrogen bond in which atom O_{hydroxyl} donates a proton. This indicates the relatively strong character of the intramolecular hydrogen bonding in these molecules [53].

The (I) molecular have an E conformation of the $C=N$ bonds and has near a planar structure, thiophene and naphthalene makes dihedral angles of 6.18° . Which, in addition to the observed bond distances, suggests partial delocalization of the π electrons over the whole molecule. In the crystal structure, molecules of (I) are aligned head to foot along c axis, in columns parallel to [10 0] axis Fig. 2. There are no other significant intermolecular contacts.

The (II) molecular comprises a 1-acetophenone-2-benzylidenehydrazine backbone with an approximately orthogonal almost planar a phenyl ethanone substituent on atom C12. The phenyl ring of the acetophenone unit makes dihedral angles of $88.53(6)$ and $8.67(5)$, respectively, with the $C21-C22$ and $C13-C14$ phenyl rings. The dihedral angle between the two phenyl rings of the benzil unit is $88.68(6)$. The molecule adoptan E conformation with respect to the $C8=N10$ bond and an Z conformation with respect to the $C12=N11$ bond, with the carbonyl atom O20 and the $C13-C14$ phenyl ring. The molecular configuration is determined by the presence of two intramolecular bifurcated $O1-H1 \cdots N10$ and $C9-HA9 \cdots N11$ hydrogen bonds Table 3. The first intramolecular hydrogen bond generate S(6) ring motifs [54]. This six-membered pseudocycle is almost planar, the maximum deviation from the mean plane being 0.026 Å for atom H1. In the crystal packing of II, molecules are stacked along the a-axis direction, forming a three-dimensional structure by $C-H \cdots O$ intermolecular hydrogen bonds (Fig. 3). In addition, the $C-H \cdots \pi$ interaction involving the $C21-C26$ (centroid C_g) ring helps to stabilize the crystal structure (Fig. 4).

3.2. IR spectra analyses

The infrared spectra of ligands were analyzed in the region $4000-500$ cm^{-1} . Spectra shows a band at 3447 and 2888 cm^{-1} [55] assigned to intermolecular hydrogen bonded $\nu(\text{OH})$ for I and II respectively. The bands appearing around 1600 cm^{-1} are assigned to the $\nu(\text{C}=\text{N})$ [56,57]. However, the absorption bands appearing at 1183 and 1175 cm^{-1} are assigned to the $\nu(\text{N}-\text{N})$ [58,59] stretching for three compounds. The bands due to carbonyl $\nu(\text{C}=\text{O})$ were found at 1674 cm^{-1} for II and III [60].

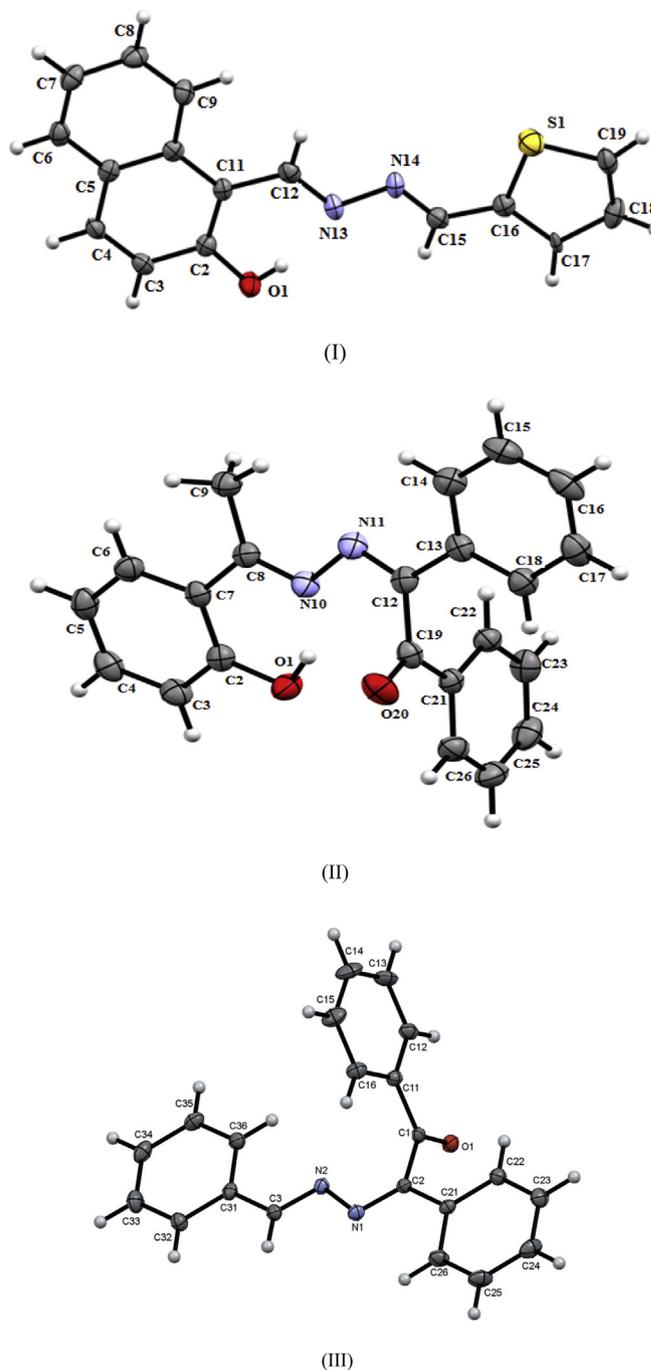
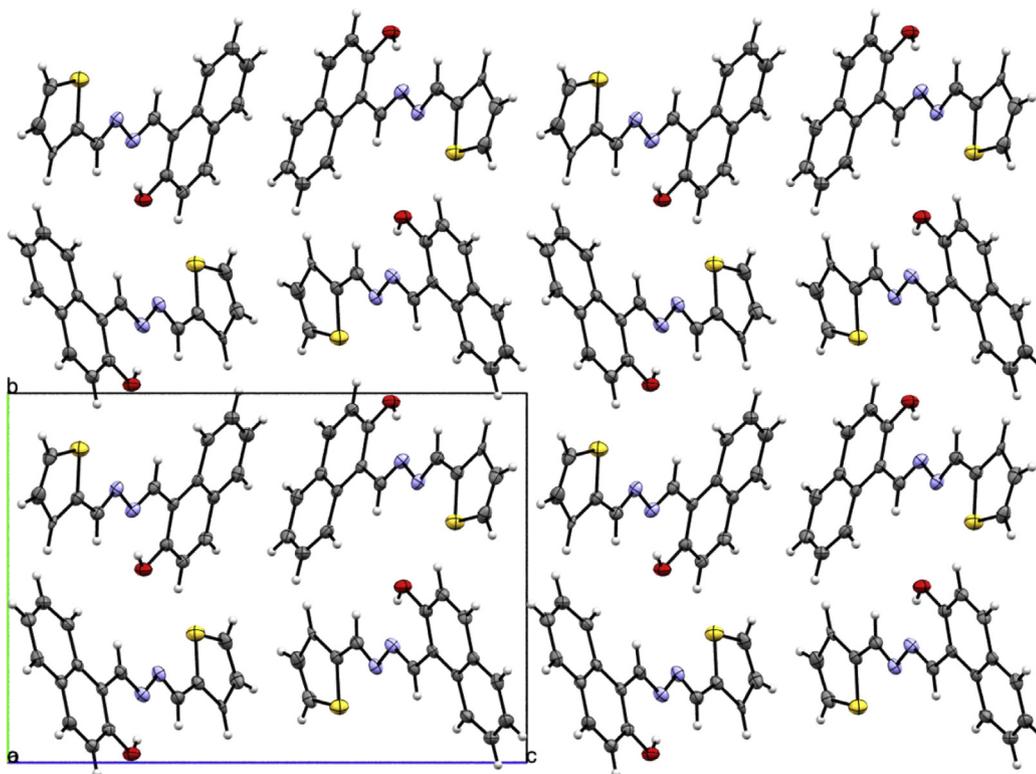


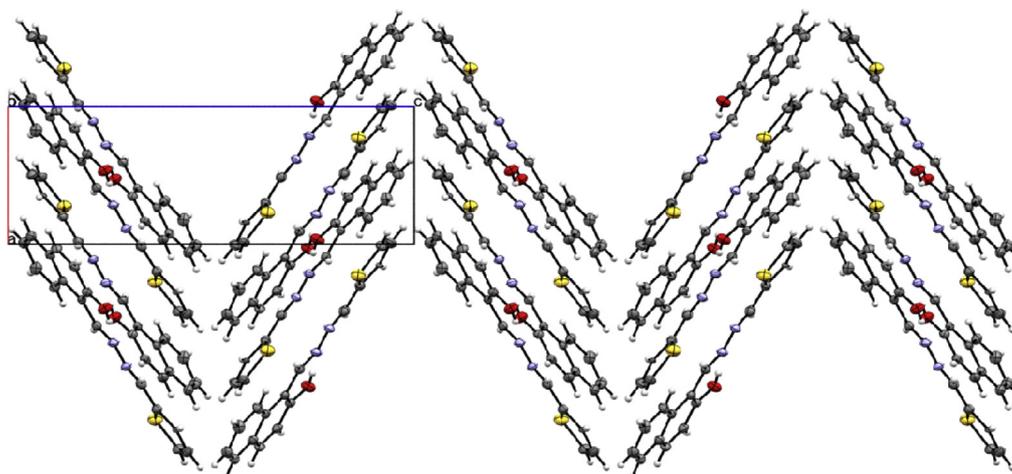
Fig. 1. View of the molecular structure of I, II and III with the atom labeling.

3.3. UV/vis studies

The electronic spectra of the ligands were recorded in DMSO solutions, at room temperature and recorded in the region of $800-200$ nm. In the spectrum of the I ligand, four absorption bands were observed. The two first bands arising at 262 and 340 nm are attributable to $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transitions associated with the naphthalene unit [61–63]. The third absorption band located at 395 nm is attributed to $n \rightarrow \pi^*$ transitions of conjugation between the lone pair of electrons and the conjugated bond of the aromatic cycle [61]. The presence of bands above 400 nm such as those at 410 nm pointed out the existence of a keto-amine tautomer of the ligand



(a)



(b)

Fig. 2. Cell packing for I. (a) along the axis a, (b) along the axis b.

[54,64,65]. In the spectrum of the II ligand, the bands at 365 and 305 nm were assigned to the imine group and the phenyl ring $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions. The transitions observed were consistent with those reported in the literature [66,67]. The electronic absorption spectrum of the III hydrazone ligand exhibits intense bands centered at 267 and 309 nm. The intense band in high-energy region of the spectrum (267 nm) is related to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of phenyl rings [68]. The other band can be assigned to

$\pi \rightarrow \pi^*$ transitions associated with azomethine (N=C) chromophore.

3.4. Optimized geometry

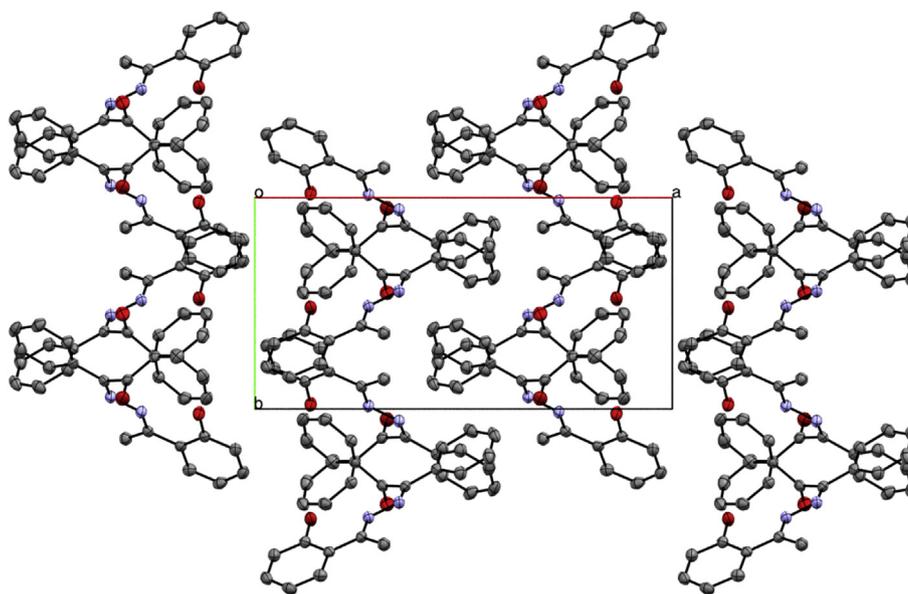
The structure of I, II and III have been optimized at DFT/B3LYP level and the calculated bond lengths and angles are presented in Table 4 together with X-ray diffraction data. The calculated N–N

Table 3
Distances (Å) and angles (°) of hydrogen bond for I and II.

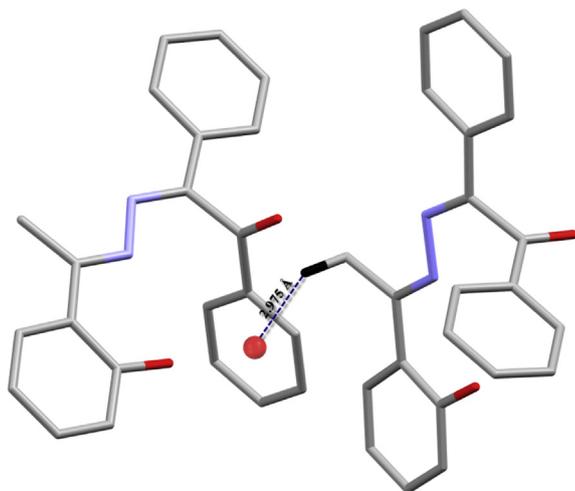
D–H ... A	d(D–H)	d(H ... A)	d(D–A)	D–H–A
I				
O1–H1 ... O13	0.78(7)	1.81(6)	2.552(6)	159(6)
II				
O1–H1 ... N10	0.91(2)	1.72(2)	2.5529(17)	152.6(16)
C9–H9A ... N11	0.9800	2.3200	2.765(2)	107.00
C4–H4 ... O1	0.98500	2.4600	3.387(2)	164.00
C5–H5 ... O1	0.9500	2.5700	3.253(19)	129.00

Table 4
Calculated bond lengths (Å) and angles (°) for (I–II–III). Experimental data are given in parentheses (in bold).

Bond lengths (Å)	I	II	III
C=N	1.292 (1.292)	1.292 (1.289)	1.293 (1.288)
N=N	1.380 (1.398)	1.383 (1.407)	1.391 (1.414)
C=N	1.303 (1.293)	1.308 (1.301)	1.288 (1.276)
Angles (°)			
N=C–C	122.61 (121.55)	119.39(116.77)	119.66(120.25)
C=N–N	113.53 (113.62)	116.75(112.19)	112.41(111.27)

**Fig. 3.** Cell packing for II.

bond lengths are smaller by 0.018, 0.024 and 0.023 Å for I, II and III respectively, while the C–N bond distances are longer within 0.003–0.01 Å than the experimental values. The calculated bond angles for the three compounds are generally in good agreement with the experimental ones as deviations do not exceed 0.02°–4.56°.

**Fig. 4.** Cell packing for II.

3.4.1. Infrared spectra

Experimental IR spectra of I, II and III are shown in Fig. S1 (in Supplementary Material) while a rigorous analysis of vibrational modes is given in Table 5. The vibrational frequencies computed for the molecule in the gas phase were multiplied by the scaling factor of 0.960 as recommended in literature when calculations are performed at B3LYP/6-31G(+)(d,p) level. The calculated values are globally in good agreement with experimental data. The frequency for carbonyl $\nu(\text{C}=\text{O})$ stretching has been calculated at 1321 cm^{-1} , 1667 cm^{-1} and 1648 cm^{-1} for I, II and III respectively in good agreement with experimental values. The experimental data of the $\nu(\text{C}=\text{N})$ stretching vibration appear at 1603 cm^{-1} for I, 1606 cm^{-1} for II and III, these bonds were calculated at 1638 cm^{-1} for I, 1618 cm^{-1} for II and 1623 cm^{-1} for III. The experimental $\nu(\text{N}=\text{N})$ stretching vibration appears at 1183 cm^{-1} for I and 1175 cm^{-1} for II and III and is well reproduced by the calculated values of 1105, 1161, and 1119 cm^{-1} for I, II and III. The experimental band at 1420 cm^{-1} for I assigned to $\nu(\text{OH})$ ring from the phenolic group is

Table 5
Calculated and experimental (given in parentheses) vibrational frequencies (cm^{-1}) for I, II and III.

Assignment (Cm^{-1})	I	II	III
$\nu(\text{O}=\text{H})$ (stretching)	1407 (1420)	–	–
$\nu(\text{C}=\text{O})$ (stretching)	1321 (1314)	1667 (1674)	1648 (1674)
$\nu(\text{C}=\text{N})$ (stretching)	1638 (1603)	1618 (1606)	1623 (1606)
$\nu(\text{C}=\text{H})_{\text{ar}}$ (stretching)	3161 (3051)	3183 (3053)	3178 (3053)
$\nu(\text{N}=\text{N})$ (stretching)	1105 (1183)	1161 (1175)	1119 (1175)

Table 6
TD-DFT calculated excitations and assignments for I, II and III.

	Wavelength(nm)	Oscillator Strength (<i>f</i>)	Major contribution	Expwavelength (nm)
I				
Band I	255	0.040	H-2 → L (56.49%)	262
Band II	337	0.148	H-1 → L (86.76%)	340
Band III	351	0.002	H-3 → L (98%)	395
Band IV	409	0.764	H → L (98.14%)	410
II				
Band I	233	0.0339	H-2 → L+4 (79.12%)	234
Band II	316	0.4968	H-2 → L (58.64%)	305
III				
Band I	267	0.015	H-5 → L+1 (54.18%)	267
Band II	328	0.885	H → L (56.1%)	309

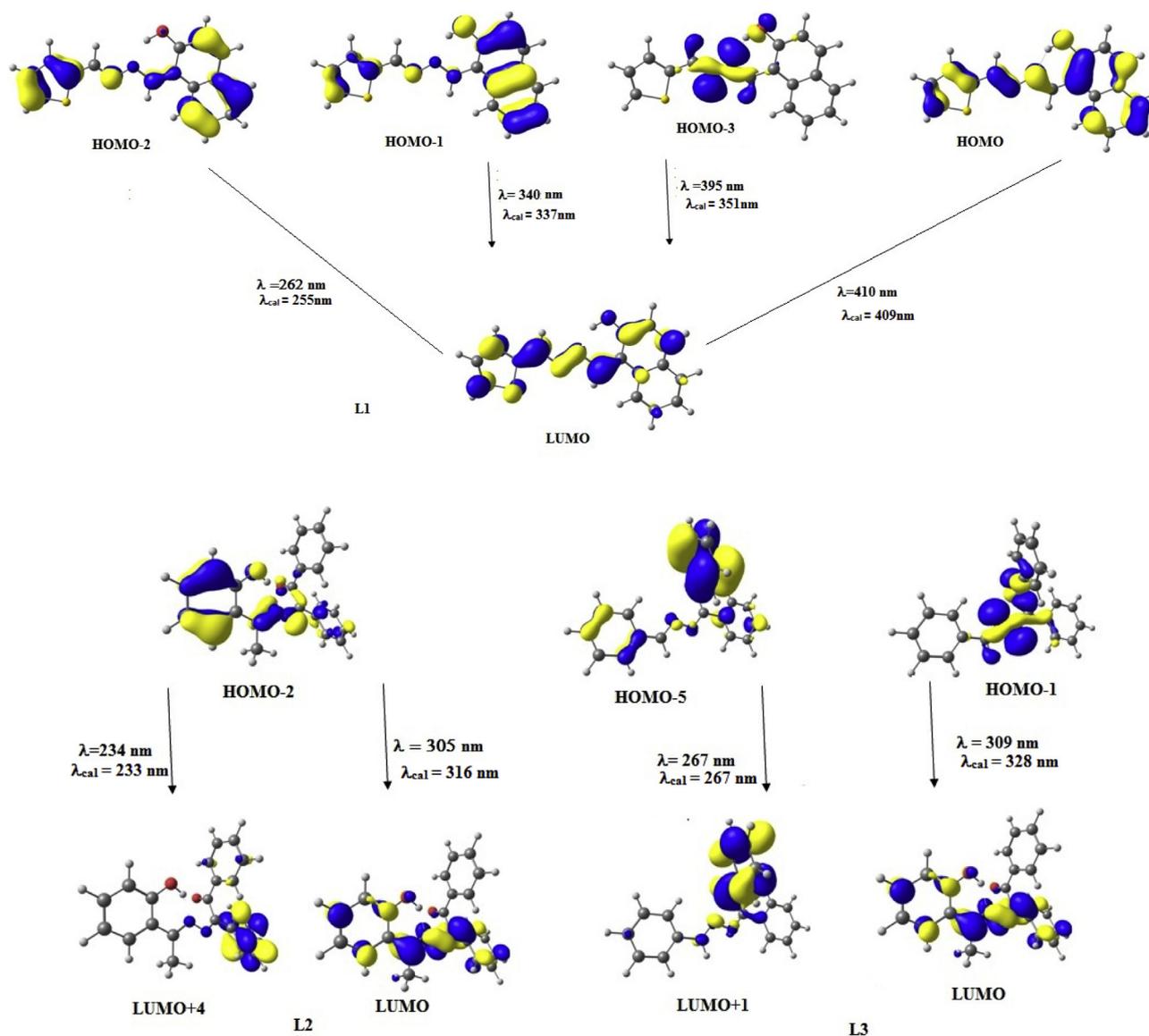


Fig. 5. Isodensity plots of selected molecular orbitals of I, II and III.

calculated at 1407 cm^{-1} . The high frequency region above 3051 cm^{-1} for I and 3053 cm^{-1} for II and III is the characteristic region for identification of $\nu(\text{CH})$ from aromatic phenyl group while these bonds were computed at 3161 cm^{-1} for I, 3183 cm^{-1} for II and 3172 cm^{-1} for III.

3.4.2. Electronic absorption spectra

The calculated UV–visible absorption spectra of I, II and III are in good agreement with experimental results (see Fig. S2 in Supplementary Material). For I, four absorption features in the UV–visible region have been assigned to the experimental data

(Table 6). The absorption wavelength in band (I) calculated at 255 nm and attributed to HOMO-2 → LUMO with π - π^* character (Fig. 5) can be assigned to the experimental band at 262 nm. The calculated band (II) at 340 nm corresponds to a HOMO-1 → LUMO transition character and is attributed to an intra transfer π - π^* , they are likely corresponds to the experimental band measured at 340 nm. The band (III) and (IV) calculated at 351 nm and 409 nm and originated from HOMO-3/HOMO → LUMO transitions respectively with a π - π^* character on C=C ring (band III) and n - π^* character from the azomethine (C=N) ring (band IV). For II, the experimental band measured at 234 nm and 305 nm are calculated at 233 nm and 316 nm and are attributed to HOMO-2 → LUMO+4/LUMO transitions originating from n - π^* band (I) and π - π^* from band (II). For III, peaks calculated at 267 and 328 nm and involved mainly HOMO-5 → LUMO+1 and HOMO → LUMO transition with an inter ligand charge transfer π - π^* are likely correspond to the experimental bands measured at 267 and 309 nm.

4. Conclusion

In the present work, we have reported the synthesis of three new hydrazone: (*E*)-2-hydroxynaphtalene-1-carbaldehyde[(1*E*)-2-thienylmethylene]hydrazone (**I**), (*Z*)-2-[(*E*)-2-(1-hydroxyphenyl)ethylidene-hydrazin-1-ylidene]-1,2-diphenylethanone (**II**) and (*Z*)-2-[(*E*)-2-benzylidenehydrazin-1-ylidene]-1,2-diphenylethanone (**III**) with good yields. Their structures were established through UV–Vis, FT-IR spectral data and X-ray analysis. A theoretical study at DFT/B3LYP level for the three new compounds have furnished structural parameters, IR spectra, and UV–vis absorption in excellent agreement with the experimental data.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, the Algerian Directorate General for Scientific Research and Technological Development, and Ferhat Abbas Sétif 1 University for financial support. Pr Lahcène Ouahab and Dr.Thierry Roisnel from the University of Rennes 1, France, are thanked for the data collection.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.09.039>.

References

- [1] B. Singh, A.K. Srivastav, A new route to bimetallic azine-bridged complexes: synthesis and characterization of mononuclear (Mn, Co, Ni, Cu, Zn), homo-binuclear (Zn-Zn) and heterobinuclear (Mn-Zn, Co-Zn, Ni-Zn, Cu-Zn) azine-bridged complexes, *Transition Met.Chem.* 21 (1996) 413–417.
- [2] Z. Yu, Y. Duan, L. Cheng, Z. Han, Z. Zheng, H. Zhou, J. Wu, Y. Tian, Aggregation induced emission in the rotatable molecules: the essential role of molecular interaction, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16927–16932.
- [3] J. Safari, S. Gandomi-Ravandi, Structure, synthesis and application of azines: a historical perspective, *RSC Adv.* 4 (2014) 46224–46249.
- [4] P.W. Zheng, W. Wang, X.M. Duan, N,N'-Bis(4-chlorobenzylidene)hydrazine, *Acta Crystallogr.* 61 (2005) o3020–o302.
- [5] E.C. Kesslen, W.B. Euler, Single crystal X-ray structures of 2-pyridinecarboxaldehydeazine and Biacetylazine: implications of the conjugation in systems with Carbon–Nitrogen double bonds, *Chem. Mater.* 11 (1999) 336–340.
- [6] J.A. Armstrong, J.C. Barnes, T.J. RWeakley, 1,2-Bis(2-pyridylformimidoyl)hydrazine, *Acta Crystallogr. C* 54 (1998) 1923–1925.
- [7] a) S. Gopinathan, S.A. Pardhy, I.R. Unny, C. Gopinatha, Synthesis and characterisation of binuclear phosphite complexes of rhodium(I) with bridging azines, *Inorg. Chim. Acta.* 169 (1990) 39–42; b) N. Kundu, P.B. Chatterjee, M. Chaudhury, E.R.T.A. Tiekink, Binuclear iminodiacetato–copper(II) complex with the N,N'-bis(pyridin-4-ylmethylene)hydrazine ligand as spacer, *Acta Crystallogr.* E61 (2005) m1583–m1585.
- [8] Z. Xu, L.K. Thompson, D.O. Miller, Dicopper(II) complexes bridged by single N–N bonds. Magnetic exchange dependence on the rotation angle between the magnetic planes, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3985–3995.
- [9] P. Barbazan, R. Carballo, B. Covelo, C. Lodeiro, J.C. Lima, E.M. Vazquez-Lopez, Synthesis, characterization, and photophysical properties of 2-hydroxybenzaldehyde [(1*E*)-1-pyridin-2-ylidene]hydrazone and its rhenium(I) complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* 17 (2008) 2713–2720.
- [10] a) A. Panday, B. Singh, Synthesis, characterization and mesomorphic properties of aromatic acid dimers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 552 (2012) 123–133; b) M. Sutradhar, Armando J.L. Pombeiro, Coordination chemistry of non-oxido, oxido and dioxidovanadium (IV/V) complexes with azine fragment ligands, *Coord. Chem. Rev.* 265 (2014) 89–124.
- [11] R. Glaser, N. Knotts, P. Yu, L. Li, M. Chandrasekar, C. Martin, C.L. Barnes, Perfect polar stacking of parallel beloamphiphile layers. Synthesis, structure and solid-state optical properties of the unsymmetrical acetophenone azine DCA, *Dalton Trans.* 21 (2006) 2891–2899.
- [12] S. Poojary, D. Sunil, D. Kekuda, S. Sreenivasa, Fluorescent aromatic symmetrical azines: synthesis and appraisal of their photophysical and electrochemical properties, *Opt. Mater.* 85 (2018) 1–7.
- [13] H.S. Nalwa, A. Kakuta, A. Mukoh, Third-order nonlinear optical properties of processable polyazine thin films, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 4743–4745.
- [14] A. Jarczyk-Jedryka, K. Bijak, D. Sek, M. Siwy, M. Filapek, G. Malecki, S. Kula, G. Lewinska, E.M. Nowak, J. Sanetra, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Mackowski, E. Schab-Balcerzak, Unsymmetrical and symmetrical azines toward application in organic photovoltaic, *Opt. Mater.* 39 (2014) 58–68.
- [15] J. Lasri, M.A. Magda, N.E. Eltayeb, B.A. Babgi, Synthesis of symmetrical and asymmetrical azines from hydrazones and/or ferrocenecarboxaldehyde as potential antimicrobial–antitumor agents, *J. Mol. Struct.* 1164 (2018) 1–8.
- [16] J. Gómez, A.H. Klahn, M. Fuentealba, D. Sierra, C. Olea-Azar, J.D. Maya, M.E. Medina, Ferrocenyl and cyrhetrenyl azines containing a 5-nitroheterocyclic moiety: synthesis, structural characterization, electrochemistry and evaluation as anti-Trypanosoma cruzi agents, *J. Organomet. Chem.* 839 (2017) 108–115.
- [17] S. Bondock, H. Gieman, A. El-Shafei, Selective synthesis, structural studies and antitumor evaluation of some novel unsymmetrical 1-hetaryl-4-(2-chloroquinolin-3-yl)azines, *J. Saudi Chem Soc.* 20 (2016) 695–702.
- [18] E. Viñuelas-Zahinos, F. Luna-Giles, P. Torres-García, A.B. Rodríguez, A. Bernalte-García, Effects of a derivative thiazoline/thiazolidine azine ligand and its cadmium complexes on phagocytic activity by human neutrophils, *Inorg. Chim. Acta.* 366 (2011) 373–379.
- [19] a) R. Manikannan, R. Venkatesan, S. Muthusubramanian, P. Yogeewari, D. Sriram, Pyrazole derivatives from azines of substituted phenacyl aryl/cyclohexylsulfides and their antimycobacterial activity, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20 (2010) 6920–6924; b) I. Picón-Ferrer, F. Hueso-Ureña, N.A. Illán-Cabeza, S.B. Jiménez-Pulido, J.M. Martínez-Martos, M.J. Ramírez-Expósito, M.N. Moreno-Carretero, Chlorofac-tricarbonylrhenium(I) complexes of asymmetric azines derived from 6-acetyl-1,3,7-trimethylpteridine-2,4(1*H*,3*H*)-dione with hydrazine and aromatic aldehydes: preparation, structural characterization and biological activity against several human tumor cell lines, *J. Inorg. Biochem.* 103 (2009) 94–100.
- [20] a) H. Hayashi, J. Somei, M. Akei, T. Suga, H. Kigami, N. Hiramatsu, H. Itoyama, T. Nakano T. Okazaki, Preparation of sulfonated resins as an immobilized phase-transfer catalyst for the hydrolysis of benzophenone azine to hydrazine, *J. Catal.* 130 (1991) 547–555; b) Milan Potáček, Radek Marek, Žák Zdirad, Julie Trottier, Zdeněk Janoušek, Heinz G. Viehe, Novel thermal tetracyclization by intramolecular azine “criss-cross” addition, *Tetrahedron Lett.* 34 (1993) 8341–8344; c) B. Krishnakumar, M. Swaminathan, An expeditious and solvent free synthesis of azine derivatives using sulfated anatase–titania as a novel solid acid catalyst, *Catal. Commun.* 16 (2011) 50–55.
- [21] R. Grashey, A. Padwa, Azomethine imines in 1,3-dipolar cycloaddition chemistry, *General Heterocycl Chem* 1 (1984) 733–814.
- [22] T. Wagner-Jauregg, Reactions of azines and imines (azomethines, Schiff's bases) with dienophiles, *Synthesis* 6 (1976) 349–373.
- [23] M. Lewis, R. Glaser, The azine bridge as a conjugation Stopper: an NMR spectroscopic study of electron delocalization in acetophenone azines, *Org. Chem.* 67 (2002) 1441–1447, 67.
- [24] R. Glaser, M. Lewis, Z. Wu, Stereochemistry and stereoelectronics of azines. 13. Conformational effects on the quadrupolarity of azines. An Ab initio quantum-mechanical study of a lateral synthon, *Mol. Model.* 6 (2000) 86–98.
- [25] R. Glaser, G.S. Chen, Asymmetrization effects on structures and populations of the ground state of dipolar donor–acceptor-substituted molecular organic NLO materials, *J. Comput. Chem.* 19 (1998) 1130–1140.
- [26] V.A. Sauro, M.S. Workentin, Evaluation of the extent of conjugation in symmetrical and asymmetrical aryl-substituted acetophenone azines using electrochemical methods, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 831–838.

- [27] a) R. Arulmani, K.R. Sankaran, Synthesis, spectral, SHG efficiency and computational studies of some newly synthesized unsymmetrical azines of 4-biphenylcarboxaldehyde, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 129 (2014) 491–498;
b) V. Arun, K.R. Sankaran, Characterization and Computational analysis of unsymmetrical azines, *Can. J. Trans.* 3 (3) (2015) 319–326.
- [28] T. Karakurt, A. Cukurovali, N. Tuna Subasi, A. Onaran, A. Ece, S. Eker, I. Kani, Experimental and theoretical studies on tautomeric structures of a newly synthesized 2,2′(hydrazine-1,2-diylidenebis(propan-1-yl-1-ylidene))diphenol, *Chem. Phys. Lett.* 693 (2018) 132–145.
- [29] A. Bouchama, A. Bendaas, S. Bouacida, M. Yahiaoui, P. Benard-Rocherulle, A. Djedouani, (Z)-1,2-Diphenyl-2-(phenylhydrazono)ethanone, *Acta Crystallogr.* 63 (2007) o1990–o1992.
- [30] A. Bouchama, M. Yahiaoui, C. Chiter, Z. Setifi, J. Simpson, Crystal structure of (Z)-2-[(E)-2-benzylidenehydrazin-1-ylidene]-1,2-diphenylethanone, *Acta Crystallogr.* 71 (2015) 35–37.
- [31] I. Timtcheva, A. Pentchev, St. Metsov, Sn. Bakalova, V. Kolevab, P. Nikolov, Unsymmetrical azines of 4-acetyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone. Spectral characteristics and structure, *Dyes Pigments* 28 (2) (1995) 131–138.
- [32] K.S. Singh, Y.A. Mozharivskiy, C. Thöne, M.R. Kollipara, New mononuclear ruthenium complexes of η⁵-cyclohexadiene carbon containing azine ligands: syntheses, spectral and structural studies, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 3720–3729.
- [33] a) S.-M. Chi, Y.-F. Wang, X. Gan, D.-H. Wang, W.-F. Fu, Synthesis, structures, and spectroscopic properties of copper(I) complexes bearing 7-acetamido-4-methyl-1,8-naphthyridin-2-carbaldehyde azine and 1,2-bis(diphenylphosphino) ethane ligands, *Cent. Eur. J. Chem.* 7 (4) (2009) 923–928;
b) B. An, R.-M. Zhou, L. Sun, Y. Bai, D.-B. Dang, Crystal structures and spectral properties of two polyoxometalate-based inorganic–organic compounds from silver–azine building blocks with bis-bidentate and tridentate ligands, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 128 (2014) 319–326.
- [34] S.-H. Kim, S.-Y. Gwon, S.M. Burkinshaw, Y.-A. Son, The synthesis and proton-induced spectral switching of a novel azine dye and its boron complex, *Dyes Pigments* 87 (2010) 268–271.
- [35] a) K. Karaoğlu, K. Serbest, M. Emirik, E. Sahin, An unsymmetrical ferrocene based azine and its Cu(II) complex: spectroscopy, crystal structure, electrochemistry and DFT calculations, *J. Organomet. Chem.* 775 (2015) 80–87;
b) G. Elmaci, E. Aktan, N. Seferoğlu, T. Hökelek, Z. Seferoğlu, Synthesis, molecular structure and computational study of (Z)-2-[(E)-4-nitrobenzylidene]hydrazono-1,2-diphenylethan-1-one, *J. Mol. Struct.* 1099 (2015) 83–91.
- [36] J.C. Justo de Pomar, J.A. Soderquist, *Tetrahedron Lett. Unsymmetrical Azines via Triisopropylsilyl Hydrazine*, vol. 41, 2000, pp. 3285–3289.
- [37] J. Galeta, S. Man, A. Valoušková, M. Potáček, Substituted homoallyl aldehydes and their derivatives. Part 2: Azines, *Chem. Pap.* 67 (2013) 40–50.
- [38] J. Safari, S. Gandomi-Ravandi, M. Novemi, Novel and selective synthesis of unsymmetrical azine derivatives via a mild reaction, *Monatsh. Chem.* 144 (2013) 1375–1380.
- [39] M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. DeCaro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 38 (2005) 381–390.
- [40] (a) G.M. Sheldrick, SHELX97 – Program for Crystal Structure Analysis (Release 97 2), 1998. Göttingen;
(b) Bruker-AXS, SAINT and SADABS, Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI, 2009.
- [41] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A.N. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian Inc, Wallingford, CT, (2009).
- [42] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [43] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [44] G.A. Petersson, M.A. Al-Laham, A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6081–6090.
- [45] I. Warad, S.F. Haddad, M. Al-Noaimi, B. Hammoutid, T. Ben Hadda, N-[(E)-2-Chlorobenzylidene]thiophene-2-carbohydrazide, *Acta Crystallogr.* 69 (2013) o1442.
- [46] C. Glidewell, J.N. Low, J.M.S. Skakle, J. Wardell, Isomers and polymorphs of (E,E)-1,4-bis(nitrophenyl)-2,3-diaza-1,3-butadienes, *Acta Crystallogr. B* 62 (2006) 666–675.
- [47] Y. Ishikawa, Y. Motohashi, (E)-6,8-Dichloro-3-[(naphthalen-1-ylmethyl)iminiumyl]methyl-2H-chromen-4-olate, *Acta Crystallogr.* 69 (2013) o1226.
- [48] X.-M. Duan, P.-W. Zheng, B. Zhou, N,N00-Bis(3-hydroxy-4-methoxybenzylidene)-hydrazine, *Acta Crystallogr.* 61 (2005) o3449–o3451.
- [49] Q.-H. Wang, G.-C. Guo, M.-S. Wang, 1,4-Bis(4-dimethylaminobenzyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene, *Acta Crystallogr.* 61 (2005) o1156–o1157.
- [50] P.-W. Zheng, Q.-M. Qiu, Y.-Y. Lin, K.-F. Liu, N,N00-Bis(2,6-dichlorobenzylidene)hydrazine, *Acta Crystallogr.* 62 (2006) o1913–o1914.
- [51] G. Elmaci, E. Aktan, N. Seferoğlu, T. Hökelek, Z. Seferoğlu, Synthesis, molecular structure and computational study of (Z)-2-[(E)-4-nitrobenzylidene]hydrazono-1,2-diphenylethan-1-one, *J. Mol. Struct.* 1099 (2015) 83–91.
- [52] H. Tanak, Crystal structure, spectroscopy, and quantum chemical studies of (E)-2-[(2-Chlorophenyl)iminomethyl]-4-trifluoromethoxyphenol, *J. Phys. Chem.* 115 (47) (2011) 13865–13876.
- [53] A. Abbasi, G. Mohammadi Ziarani, S. Tarighi, (Z)-2-[(E)-2-(1-Benzothiophen-3-ylmethylidene)hydrazin-1-ylidene]-1,2-diphenylethanone, *Acta Crystallogr.* 3 (2007) o2579–o2580.
- [54] A. Djedouani, S. Boufas, F. Cleymand, M. François, S. Fleutot, Crystal structure of (E)-4-hydroxy-3-[1-[(4-hydroxyphenyl)imino]ethyl]-6-methyl-2H-pyran-2-one, *Acta Crystallogr.* 71 (2015) o564–o565.
- [55] M. El Amane, Y. Kennouche, M.M. EIM, Synthesis and characterization of Salicylaldehyde and its mixed ligand complexes [ML(H₂O)]₂, [M(LH)₂(caf)_n], M = Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, n = 1,2, caf = caffeine, *Res. J. Chem. Sci.* 4 (2014) 72–84.
- [56] S. Bondock, H. Gieman, A. El-Shafei, Selective synthesis, structure al studies and antitumor evaluation of some novel unsymmetrical 1-hetaryl-4-(2-chloroquinoxalin-3-yl)azines, *J. Saudi Chem Soc* 20 (2016) 695–702.
- [57] R.A. Nyquist, T.L. Peters, P.B. Budde, Infrared and Raman correlations of arylaldehyde azines: asymmetric and symmetric (C=N)₂ stretching, *Spectrochim. Acta* 34 (1977) 503–504.
- [58] M.M. Abo Aly, Infrared and Raman spectra of some symmetric azines, *Spectrochim. Acta, Part A* 55 (1999) 1711–1714.
- [59] R. Arulmani, K.R. Sankaran, Synthesis spectral, SHG efficiency and computational studies of some newly synthesized unsymmetrical azines of 4-biphenylcarboxaldehyde, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 129 (2014) 491–498.
- [60] V.N. Patange, B.R. Arbad, V.G. Mane, S.D. Salunke, Synthesis, physico-chemical and antimicrobial screening studies of some transition metal complexes with O:O donor ligands, *Transit. Met. Chem.* 32 (2007) 944–949.
- [61] A.M. Ajlouni, Z. Taha, K. Al-Hassan, A.M. Abu Anzeh, Synthesis, characterization, luminescence properties and antioxidant activity of Ln(III) complexes with a new aryl amide bridging ligand, *J. Lumin.* 132 (2012) 1357–1363.
- [62] Z.A. Taha, A.M. Ajlouni, W.A. Momani, Structural, luminescence and biological studies of trivalent lanthanide complexes with N,N′-bis(2-hydroxynaphthylmethylidene)-1,3-propanediamine Schiff base ligand, *J. Lumin.* 132 (2012) 2832–2841.
- [63] H. Temel, S. Pasaa, Y.S. Ocak, I. Yilmaz, S. Demird, I. Ozdemird, Synthesis, characterization, electrochemical behaviors and applications in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions of N2S2O2 thio Schiff base ligand and its Cu(II), Co(III), Ni(II), Pd(II) complexes and their usage in the fabrication of organic–inorganic hybrid devices, *Synth. Met.* 161 (2012) 2765–2775.
- [64] Ö. Güngör, P. Gürkan, Synthesis and spectroscopic properties of novel asymmetric Schiff bases, *Spectrochim. Acta A* 77 (2010) 304–311.
- [65] H. Ünver, E. Kendi, K. Güvenand, T. Nuri Durlu, Synthesis, spectroscopic studies, crystal structure and conformation analysis of N-(2-Fluoro-3-methoxy)salicylaldehyde, *Z. Naturforsch.* 57b (2002) 685–690.
- [66] M. Gülcan, M. Sönmez, I. Berber, Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of a new pyrimidine Schiff base and its Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), and Pd(II) complexes, *Turk. J. Chem.* 36 (2012) 189–200.
- [67] M. Sönmez, M.E. Hacıyusufoğlu, Synthesis, characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Schiff base and complexes derived from acetylacetone with 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one, *Asian J. Chem.* 18 (2006) 2032–2036.
- [68] A. Bottcher, T. Takeuchi, K.I. Hardcastle, T.J. Meade, H.B. Gray, Spectroscopy and electrochemistry of cobalt(III) Schiff base complexes, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2498–2504.

Received 21 November 2014

Accepted 1 December 2014

Edited by H. Stoeckli-Evans, University of
Neuchâtel, Switzerland

Keywords: crystal structure; Schiff base; azines;
dimers; C—H... π contacts

CCDC reference: 1036846

Supporting information: this article has
supporting information at journals.iucr.org/e

Crystal structure of (Z)-2-[(E)-2-benzylidenehydrazin-1-ylidene]-1,2-diphenylethanone

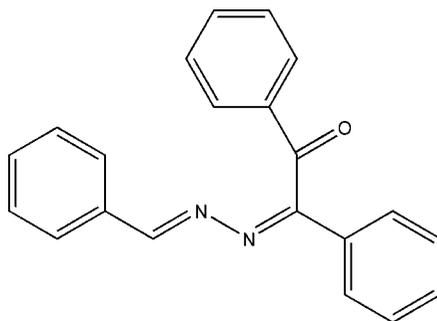
Abdelaziz Bouchama,^a Messaoud Yahiaoui,^b Chaabane Chiter,^b Zouaoui Setifi^{c,a*}
and Jim Simpson^d

^aLaboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN), Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria, ^bLaboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (L.E.M.M.C.), Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria, ^cDépartement de Technologie, Faculté de Technologie, Université 20 Août 1955-Skikda, BP 26, Route d'El-Hadaiek, Skikda 21000, Algeria, and ^dDepartment of Chemistry, University of Otago, PO Box 56, Dunedin, New Zealand. *Correspondence e-mail: setifi_zouaoui@yahoo.fr

The title compound, C₂₁H₁₆N₂O, has an almost planar (r.m.s. deviation = 0.0074 Å) 1,2-dibenzylidenehydrazine backbone with an approximately orthogonal almost planar (r.m.s. deviation = 0.0368 Å) phenylethanone substituent on one of the imine C atoms. The dihedral angle between the two mean planes is 76.99 (4)°. In the crystal, molecules are linked *via* C—H...O hydrogen bonds and C—H... π contacts, forming a three-dimensional structure with molecules stacked along the *a*-axis direction.

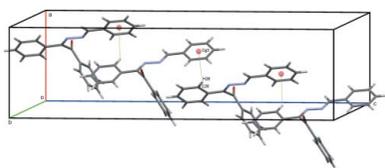
1. Chemical context

Aromatic carbonyl compounds react easily with hydrazines to form hydrazones, which can condense with a second molecule of a carbonyl compound to yield an azine. As a result of their fascinating physical and chemical properties, azines and their derivatives have been utilized extensively in areas such as dyes (Kim *et al.*, 2010) and non-linear fluorophores (Facchetti *et al.*, 2002). They are also noted for their biological and pharmaceutical applications (Wadher *et al.*, 2009; Pandeya *et al.*, 1999). Furthermore, there are many reports of polyazines as highly conjugated polymers functioning in electronic, optoelectronic and photonic applications (Dudis *et al.*, 1993). As part of our studies of Schiff base azines, the title compound was synthesized and its molecular and crystal structure are reported on herein.



2. Structural commentary

The molecule of the title compound, Fig. 1, comprises a 1,2-dibenzylidenehydrazine backbone with a phenyl ethanone substituent on atom C2. Both the hydrazine and ethanone fragments are approximately planar with r.m.s. deviations of 0.0074 Å from the O1/C1/C11–C16 mean plane and 0.0368 Å from the plane through the 16 atoms of the dibenzyl-



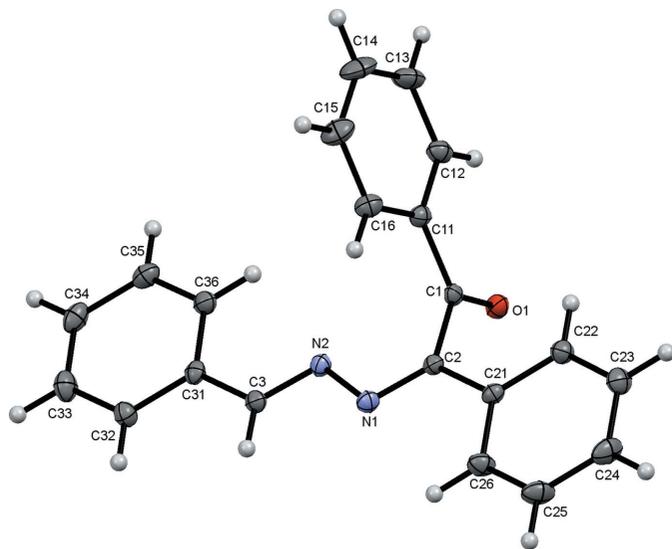


Figure 1
The molecular structure of the title compound, showing the atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

idenehydrazine unit. The two mean planes are almost orthogonal with a dihedral angle of $76.99(4)^\circ$. The molecule adopts a *Z* conformation with respect to the $C2=N1$ bond and an *E* conformation with respect to the $C3=N2$ bond, with the carbonyl atom O1 and the C11–C16 phenyl ring located on opposite sides of the dibenzylidenehydrazine plane. The bond lengths and angles in the title molecule agree reasonably well with those found in closely related structures (Abbasi *et al.*, 2007; Wieland *et al.*, 2011).

3. Supramolecular features

In the crystal, a pair of $C35-H35 \cdots O1$ hydrogen bonds link adjacent molecules into dimers with $R_2^2(20)$ ring motifs (Fig. 2 and Table 1). Atom O1 is also involved in two further C–

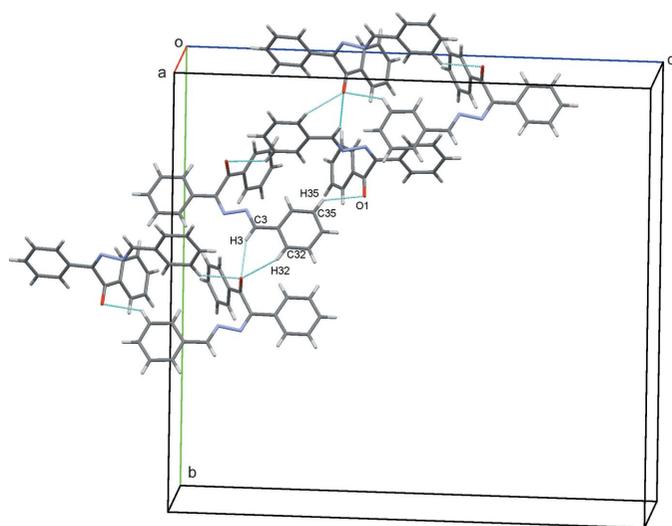


Figure 2
A view of the dimers formed *via* C–H \cdots O contacts (blue dashed lines; see Table 1 for details) and linked into stacks running parallel to (011) in the crystal of the title compound.

Table 1
Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$).

Cg is the centroid of the C31–C36 phenyl ring.

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$C35-H35 \cdots O1^i$	0.95	2.61	3.337 (3)	134
$C3-H3 \cdots O1^{ii}$	0.95	2.41	3.272 (3)	151
$C32-H32 \cdots O1^{ii}$	0.95	2.68	3.478 (3)	141
$C26-H26 \cdots Cg^{iii}$	0.95	2.97	3.699 (3)	135

Symmetry codes: (i) $x, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (ii) $x + \frac{1}{4}, y - \frac{1}{4}, -z + \frac{3}{4}$; (iii) $x + \frac{1}{4}, -y + \frac{1}{4}, z + \frac{1}{4}$.

$H \cdots O$ hydrogen bonds, $C3-H3 \cdots O1$ and $C32-H32 \cdots O1$ that generate $R_2^1(6)$ ring motifs. These contacts link the dimers into stacks parallel to (011); see Table 1 and Fig. 2. Interestingly, neither of the hydrazine N atoms are involved in significantly close intermolecular contacts with the shortest intermolecular $H12 \cdots N1$ contact being *ca* 2.85 \AA . A contribution to the packing is, however, made by a C–H \cdots π

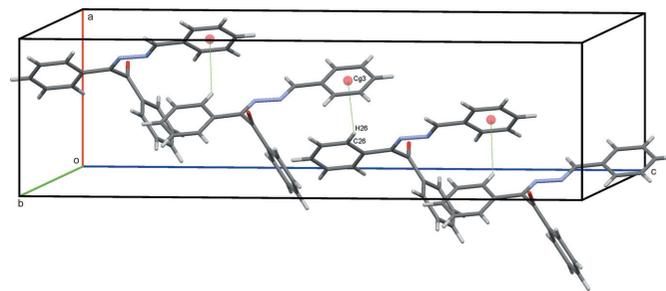


Figure 3
A view of the chains along the *c*-axis direction formed by C–H \cdots π contacts in the crystal of the title compound (shown as green dotted lines with the ring centroids displayed as coloured spheres, see Table 1 for details).

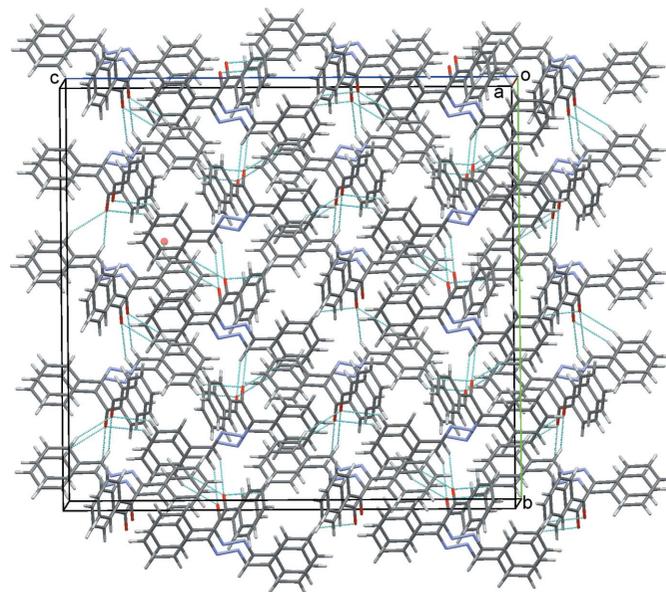


Figure 4
A view along the *a*-axis direction of the crystal packing of the title compound. Hydrogen bonds are drawn as blue dashed lines with a representative C–H \cdots π contact shown as a green dotted line (see Table 1 for details).

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O
<i>M_r</i>	312.36
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>F2dd</i>
Temperature (K)	150
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8.1653 (3), 27.6113 (11), 29.6818 (13)
<i>V</i> (Å ³)	6691.9 (5)
<i>Z</i>	16
Radiation type	Mo <i>K</i> α
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.08
Crystal size (mm)	0.55 × 0.29 × 0.24
Data collection	
Diffractometer	Bruker APEXII
Absorption correction	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Bruker, 2006)
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.884, 0.982
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	8049, 3350, 3036
<i>R_{int}</i>	0.032
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.649
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.039, 0.094, 1.06
No. of reflections	3350
No. of parameters	217
No. of restraints	1
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.18, -0.16

Computer programs: *APEX2* and *SAINT* (Bruker, 2006), *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2008), *Mercury* (Macrae *et al.*, 2008), *CRYSCAL* (T. Roisnel, local program), *enCIFer* (Allen *et al.*, 2004), *PLATON* (Spek, 2009), *WinGX* (Farrugia, 2012) and *pubCIF* (Westrip 2010).

interaction (Table 1). These interactions link molecules in a head-to-tail fashion, forming chains along *c*, as shown in Fig. 3. With 16 molecules in the orthorhombic unit cell, these various contacts combine to form a three dimensional structure with molecules stacked along the *a*-axis direction, as shown in Fig. 4.

4. Database survey

A search for the (benzylidenehydrazono)-1,2-diphenylethanone skeleton in the Cambridge Structural Database (Version 5.35, November 2013 with three updates; Groom & Allen, 2014) revealed only 7 similar compounds. The closest to the title structure are 2-[(*Z*)-2-[(*E*)-1-(2-hydroxyphenyl)methylidene]hydrazono]-1,2-diphenylethan-1-one (Abbasi *et al.*, 2007), with an hydroxy substituent in the *p* position on the equivalent of the benzene ring, and 1,2-diphenyl-2-[4-(4-pyridyl)benzylidenehydrazono]ethan-1-one, with a pyridyl ring in the same position (Patra & Ng, 2009). Two reports of polymorphs of the symmetrical 2,2'-(1,2-hydrazinediylidene)-bis(diphenylethanone) have also appeared (Patra *et al.*, 2009; Wieland *et al.*, 2011)

5. Synthesis and crystallization

A mixture of benzaldehyde (0.01 mol, 1.06 g), benzil (0.01 mol, 2.10 g) and hydrazine hydrate (0.01 mol, 0.32 g) in 50 ml of ethanol containing 2 drops of acetic acid was refluxed

for about 2 h. The reaction was monitored by TLC until completion. Excess solvent was evaporated under vacuum and the resulting yellow solid product was recrystallized from absolute ethanol to afford yellow needles of the title compound (m.p. 453 K, 75% yield). Analysis calculated for C₂₁H₁₆N₂O (312.36): C 80.75, H 5.16, N 8.97%; found: C 80.73, H 5.17, N 9.01%.

6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. The C-bound H atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms: C—H = 0.95 Å with *U*_{iso} = 1.2*U*_{eq}(C).

Acknowledgements

The authors acknowledge the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, the Algerian Directorate General for Scientific Research and Technological Development, and Ferhat Abbas Sétif 1 University for financial support. The Chemistry Department of the University of Otago is also thanked for support of the work of JS. Dr Lahcène Ouahab from the University of Rennes 1, France, is thanked for the data collection.

References

- Abbasi, A., Mohammadi Ziarani, G. & Tarighi, S. (2007). *Acta Cryst. E* **63**, o2579–o2580.
- Allen, F. H., Johnson, O., Shields, G. P., Smith, B. R. & Towler, M. (2004). *J. Appl. Cryst.* **37**, 335–338.
- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
- Bruker (2006). *APEX2*, *SAINT* and *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Dudis, D. S., Yeates, A. T., Kost, D., Smith, D. A. & Medrano, J. (1993). *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8770–8774.
- Facchetti, A., Abboto, A., Beverina, L., van der Boom, M. E., Dutta, P., Evmenenko, G., Marks, T. J. & Pagani, G. A. (2002). *Chem. Mater.* **14**, 4996–5005.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 662–671.
- Kim, S. H., Gwon, S. Y., Burkinshaw, S. M. & Son, Y. A. (2010). *Dyes Pigm.* **87**, 268–271.
- Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. & Wood, P. A. (2008). *J. Appl. Cryst.* **41**, 466–470.
- Pandeya, S. N., Sriram, D., Nath, G. & De Clercq, E. (1999). *Pharm. Acta Helv.* **74**, 11–17.
- Patra, G. K., Mukherjee, A. & Ng, S. W. (2009). *Acta Cryst. E* **65**, o1745.
- Patra, G. K. & Ng, S. W. (2009). *Acta Cryst. E* **65**, o1810.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112–122.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst. D* **65**, 148–155.
- Wadher, J. S., Puranik, M. P., Karande, N. A. & Yeole, P. G. (2009). *J. Pharm. Tech. Res.* **1**, 22–33.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.
- Wieland, M., Seichter, W., Schwarzer, A. & Weber, E. (2011). *Struct. Chem.* **22**, 1267–1279.

supporting information

Acta Cryst. (2015). E71, 35-37 [doi:10.1107/S2056989014026358]

Crystal structure of (Z)-2-[(E)-2-benzylidenehydrazin-1-ylidene]-1,2-diphenylethanone

Abdelaziz Bouchama, Messaoud Yahiaoui, Chaabane Chiter, Zouaoui Setifi and Jim Simpson

Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINTE* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *Mercury* (Macrae *et al.*, 2008); software used to prepare material for publication: *CRYSCAL* (T. Roisnel, local program), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2008), *enCIFer* (Allen *et al.*, 2004), *PLATON* (Spek, 2009), *publCIF* (Westrip 2010) and *WinGX* (Farrugia, 2012).

(Z)-2-[(E)-2-Benzylidenehydrazin-1-ylidene]-1,2-diphenylethanone

Crystal data

C₂₁H₁₆N₂O

M_r = 312.36

Orthorhombic, *F*2*dd*

Hall symbol: F -2d 2

a = 8.1653 (3) Å

b = 27.6113 (11) Å

c = 29.6818 (13) Å

V = 6691.9 (5) Å³

Z = 16

F(000) = 2624

D_x = 1.240 Mg m⁻³

Mo *Kα* radiation, λ = 0.71073 Å

Cell parameters from 2807 reflections

θ = 2.7–27.3°

μ = 0.08 mm⁻¹

T = 150 K

Prism, yellow

0.55 × 0.29 × 0.24 mm

Data collection

Bruker APEXII
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

CCD rotation images, thin slices scans

Absorption correction: multi-scan

(*SADABS*; Bruker, 2006)

T_{min} = 0.884, *T_{max}* = 0.982

8049 measured reflections

3350 independent reflections

3036 reflections with *I* > 2σ(*I*)

R_{int} = 0.032

θ_{max} = 27.5°, θ_{min} = 3.0°

h = -9→10

k = -35→24

l = -38→38

Refinement

Refinement on *F*²

Least-squares matrix: full

R[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.039

wR(*F*²) = 0.094

S = 1.06

3350 reflections

217 parameters

1 restraint

Hydrogen site location: inferred from
neighbouring sites

H-atom parameters constrained

w = 1/[σ²(*F_o*²) + (0.0407*P*)² + 4.1058*P*]

where *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3

(Δ/σ)_{max} < 0.001

Δρ_{max} = 0.18 e Å⁻³

Δρ_{min} = -0.16 e Å⁻³

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C11	0.4692 (3)	0.24563 (8)	0.36467 (7)	0.0255 (5)
C12	0.4156 (3)	0.28709 (9)	0.34210 (7)	0.0316 (5)
H12	0.4758	0.3164	0.3444	0.038*
C13	0.2746 (3)	0.28525 (11)	0.31643 (9)	0.0426 (7)
H13	0.2381	0.3134	0.3010	0.051*
C14	0.1865 (3)	0.24267 (12)	0.31313 (10)	0.0504 (8)
H14	0.0888	0.2418	0.2958	0.060*
C15	0.2393 (4)	0.20147 (11)	0.33483 (10)	0.0453 (7)
H15	0.1790	0.1722	0.3322	0.054*
C16	0.3810 (3)	0.20282 (9)	0.36059 (8)	0.0326 (6)
H16	0.4178	0.1744	0.3755	0.039*
C1	0.6212 (3)	0.24786 (8)	0.39198 (6)	0.0222 (4)
O1	0.7037 (2)	0.28433 (5)	0.39542 (5)	0.0300 (4)
C2	0.6774 (3)	0.20274 (8)	0.41744 (7)	0.0220 (5)
C21	0.6542 (3)	0.20065 (8)	0.46670 (6)	0.0234 (5)
C22	0.5622 (3)	0.23566 (9)	0.48904 (7)	0.0291 (5)
H22	0.5110	0.2608	0.4723	0.035*
C23	0.5449 (3)	0.23409 (10)	0.53561 (8)	0.0344 (6)
H23	0.4825	0.2582	0.5507	0.041*
C24	0.6182 (3)	0.19755 (11)	0.55991 (8)	0.0401 (6)
H24	0.6067	0.1966	0.5917	0.048*
C25	0.7083 (4)	0.16228 (11)	0.53816 (8)	0.0406 (7)
H25	0.7575	0.1369	0.5550	0.049*
C26	0.7272 (3)	0.16376 (9)	0.49169 (8)	0.0332 (6)
H26	0.7901	0.1396	0.4769	0.040*
N1	0.7555 (2)	0.16872 (7)	0.39690 (6)	0.0265 (4)
N2	0.7675 (2)	0.17867 (7)	0.35026 (6)	0.0255 (4)
C3	0.8450 (3)	0.14520 (8)	0.32965 (7)	0.0245 (5)
H3	0.8903	0.1192	0.3465	0.029*
C31	0.8657 (3)	0.14596 (8)	0.28078 (7)	0.0252 (5)
C32	0.9510 (3)	0.10863 (9)	0.25997 (8)	0.0307 (5)
H32	0.9991	0.0838	0.2777	0.037*
C33	0.9664 (3)	0.10743 (10)	0.21338 (8)	0.0383 (6)
H33	1.0228	0.0814	0.1993	0.046*
C34	0.9002 (3)	0.14389 (9)	0.18749 (8)	0.0371 (6)
H34	0.9115	0.1431	0.1556	0.045*
C35	0.8166 (3)	0.18203 (10)	0.20799 (8)	0.0346 (6)
H35	0.7721	0.2074	0.1902	0.041*
C36	0.7987 (3)	0.18291 (9)	0.25427 (8)	0.0294 (5)

H36 0.7406 0.2087 0.2682 0.035*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C11	0.0250 (11)	0.0314 (12)	0.0200 (9)	0.0026 (11)	0.0015 (8)	0.0014 (8)
C12	0.0328 (13)	0.0337 (13)	0.0283 (11)	0.0066 (11)	-0.0003 (10)	0.0044 (10)
C13	0.0368 (15)	0.0525 (17)	0.0385 (14)	0.0136 (14)	-0.0061 (11)	0.0126 (12)
C14	0.0283 (15)	0.076 (2)	0.0472 (15)	-0.0018 (15)	-0.0157 (12)	0.0105 (15)
C15	0.0348 (15)	0.0542 (17)	0.0471 (15)	-0.0116 (14)	-0.0096 (12)	0.0049 (13)
C16	0.0298 (13)	0.0375 (14)	0.0304 (11)	-0.0016 (12)	-0.0019 (9)	0.0049 (10)
C1	0.0268 (11)	0.0233 (11)	0.0166 (8)	0.0035 (10)	0.0021 (8)	-0.0012 (8)
O1	0.0370 (10)	0.0233 (8)	0.0298 (8)	-0.0021 (8)	-0.0063 (7)	0.0013 (6)
C2	0.0214 (11)	0.0228 (10)	0.0217 (9)	-0.0008 (10)	-0.0023 (8)	0.0004 (8)
C21	0.0236 (12)	0.0262 (11)	0.0205 (9)	-0.0027 (9)	-0.0012 (8)	0.0029 (8)
C22	0.0292 (13)	0.0311 (13)	0.0268 (11)	0.0028 (11)	0.0008 (9)	0.0009 (9)
C23	0.0317 (14)	0.0428 (15)	0.0288 (12)	0.0041 (12)	0.0054 (10)	-0.0010 (10)
C24	0.0344 (14)	0.0655 (18)	0.0203 (10)	0.0006 (14)	0.0028 (10)	0.0063 (12)
C25	0.0372 (15)	0.0549 (17)	0.0297 (12)	0.0075 (14)	-0.0009 (10)	0.0153 (11)
C26	0.0347 (14)	0.0367 (14)	0.0284 (12)	0.0061 (12)	0.0004 (10)	0.0079 (10)
N1	0.0320 (11)	0.0263 (10)	0.0212 (9)	0.0019 (9)	-0.0025 (8)	0.0019 (7)
N2	0.0317 (11)	0.0248 (10)	0.0201 (9)	0.0012 (9)	-0.0014 (8)	-0.0013 (7)
C3	0.0258 (12)	0.0213 (11)	0.0265 (10)	-0.0013 (10)	-0.0021 (8)	0.0005 (9)
C31	0.0237 (12)	0.0250 (11)	0.0268 (10)	-0.0049 (10)	-0.0009 (9)	-0.0034 (9)
C32	0.0327 (14)	0.0296 (12)	0.0299 (12)	0.0014 (11)	0.0035 (9)	-0.0009 (9)
C33	0.0395 (16)	0.0419 (15)	0.0335 (13)	-0.0008 (13)	0.0100 (10)	-0.0070 (11)
C34	0.0386 (15)	0.0490 (16)	0.0238 (10)	-0.0104 (13)	0.0031 (10)	-0.0019 (10)
C35	0.0359 (14)	0.0378 (14)	0.0299 (12)	-0.0038 (12)	-0.0064 (10)	0.0054 (10)
C36	0.0319 (13)	0.0256 (12)	0.0307 (11)	-0.0002 (11)	-0.0049 (10)	0.0005 (9)

Geometric parameters (Å, °)

C11—C16	1.390 (3)	C23—H23	0.9500
C11—C12	1.397 (3)	C24—C25	1.381 (4)
C11—C1	1.483 (3)	C24—H24	0.9500
C12—C13	1.382 (4)	C25—C26	1.388 (3)
C12—H12	0.9500	C25—H25	0.9500
C13—C14	1.382 (4)	C26—H26	0.9500
C13—H13	0.9500	N1—N2	1.415 (2)
C14—C15	1.377 (4)	N2—C3	1.276 (3)
C14—H14	0.9500	C3—C31	1.461 (3)
C15—C16	1.387 (4)	C3—H3	0.9500
C15—H15	0.9500	C31—C32	1.389 (3)
C16—H16	0.9500	C31—C36	1.400 (3)
C1—O1	1.216 (3)	C32—C33	1.389 (3)
C1—C2	1.528 (3)	C32—H32	0.9500
C2—N1	1.288 (3)	C33—C34	1.377 (4)
C2—C21	1.476 (3)	C33—H33	0.9500

C21—C22	1.392 (3)	C34—C35	1.395 (4)
C21—C26	1.394 (3)	C34—H34	0.9500
C22—C23	1.390 (3)	C35—C36	1.382 (3)
C22—H22	0.9500	C35—H35	0.9500
C23—C24	1.377 (4)	C36—H36	0.9500
C16—C11—C12	119.5 (2)	C23—C24—C25	120.2 (2)
C16—C11—C1	121.1 (2)	C23—C24—H24	119.9
C12—C11—C1	119.4 (2)	C25—C24—H24	119.9
C13—C12—C11	119.7 (2)	C24—C25—C26	120.2 (2)
C13—C12—H12	120.1	C24—C25—H25	119.9
C11—C12—H12	120.1	C26—C25—H25	119.9
C12—C13—C14	120.3 (2)	C25—C26—C21	120.2 (2)
C12—C13—H13	119.9	C25—C26—H26	119.9
C14—C13—H13	119.9	C21—C26—H26	119.9
C15—C14—C13	120.4 (2)	C2—N1—N2	110.84 (16)
C15—C14—H14	119.8	C3—N2—N1	111.29 (17)
C13—C14—H14	119.8	N2—C3—C31	121.5 (2)
C14—C15—C16	119.8 (3)	N2—C3—H3	119.2
C14—C15—H15	120.1	C31—C3—H3	119.2
C16—C15—H15	120.1	C32—C31—C36	119.1 (2)
C15—C16—C11	120.2 (2)	C32—C31—C3	119.3 (2)
C15—C16—H16	119.9	C36—C31—C3	121.6 (2)
C11—C16—H16	119.9	C31—C32—C33	120.4 (2)
O1—C1—C11	122.96 (19)	C31—C32—H32	119.8
O1—C1—C2	117.85 (19)	C33—C32—H32	119.8
C11—C1—C2	119.19 (19)	C34—C33—C32	120.2 (2)
N1—C2—C21	120.24 (19)	C34—C33—H33	119.9
N1—C2—C1	120.61 (18)	C32—C33—H33	119.9
C21—C2—C1	118.91 (18)	C33—C34—C35	120.1 (2)
C22—C21—C26	118.99 (19)	C33—C34—H34	120.0
C22—C21—C2	120.9 (2)	C35—C34—H34	120.0
C26—C21—C2	120.1 (2)	C36—C35—C34	119.9 (2)
C23—C22—C21	120.4 (2)	C36—C35—H35	120.0
C23—C22—H22	119.8	C34—C35—H35	120.0
C21—C22—H22	119.8	C35—C36—C31	120.3 (2)
C24—C23—C22	120.0 (2)	C35—C36—H36	119.8
C24—C23—H23	120.0	C31—C36—H36	119.8
C22—C23—H23	120.0		
C16—C11—C12—C13	0.7 (3)	C2—C21—C22—C23	-178.2 (2)
C1—C11—C12—C13	179.7 (2)	C21—C22—C23—C24	-0.4 (4)
C11—C12—C13—C14	0.2 (4)	C22—C23—C24—C25	-0.3 (4)
C12—C13—C14—C15	-1.0 (4)	C23—C24—C25—C26	0.8 (4)
C13—C14—C15—C16	0.7 (5)	C24—C25—C26—C21	-0.5 (4)
C14—C15—C16—C11	0.2 (4)	C22—C21—C26—C25	-0.2 (4)
C12—C11—C16—C15	-1.0 (3)	C2—C21—C26—C25	178.7 (2)
C1—C11—C16—C15	-179.9 (2)	C21—C2—N1—N2	-178.27 (18)

C16—C11—C1—O1	178.1 (2)	C1—C2—N1—N2	-3.8 (3)
C12—C11—C1—O1	-0.8 (3)	C2—N1—N2—C3	179.9 (2)
C16—C11—C1—C2	-2.4 (3)	N1—N2—C3—C31	176.64 (19)
C12—C11—C1—C2	178.7 (2)	N2—C3—C31—C32	-180.0 (2)
O1—C1—C2—N1	-100.0 (2)	N2—C3—C31—C36	-1.3 (3)
C11—C1—C2—N1	80.6 (3)	C36—C31—C32—C33	-1.4 (4)
O1—C1—C2—C21	74.6 (3)	C3—C31—C32—C33	177.3 (2)
C11—C1—C2—C21	-104.9 (2)	C31—C32—C33—C34	1.5 (4)
N1—C2—C21—C22	-176.3 (2)	C32—C33—C34—C35	-0.4 (4)
C1—C2—C21—C22	9.1 (3)	C33—C34—C35—C36	-0.7 (4)
N1—C2—C21—C26	4.9 (3)	C34—C35—C36—C31	0.7 (4)
C1—C2—C21—C26	-169.7 (2)	C32—C31—C36—C35	0.4 (4)
C26—C21—C22—C23	0.6 (4)	C3—C31—C36—C35	-178.3 (2)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

Cg is the centroid of the C31–C36 phenyl ring.

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C35—H35...O1 ⁱ	0.95	2.61	3.337 (3)	134
C3—H3...O1 ⁱⁱ	0.95	2.41	3.272 (3)	151
C32—H32...O1 ⁱⁱ	0.95	2.68	3.478 (3)	141
C26—H26...Cg ⁱⁱⁱ	0.95	2.97	3.699 (3)	135

Symmetry codes: (i) $x, -y+1/2, -z+1/2$; (ii) $x+1/4, y-1/4, -z+3/4$; (iii) $x+1/4, -y+1/4, z+1/4$.

Résumé

Ce travail entrepris a pour objet la synthèse et la caractérisation de nouvelles bases de Schiff type hydrazones et azines symétriques non symétriques à partir du benzile et le 2-hydroxy naphthaldéhyde, puis la mise en évidence de leur pouvoir chélatant vis-à-vis de quelques métaux divalents en vue de préparer des matériaux mono et bi-nucléaires. L'ensemble des composés préparés sont caractérisés à l'aide des techniques spectroscopiques IR et UV-vis et soumis à une étude électrochimique.

Dans un second volet, une tentative d'évaluation des propriétés biologiques est menée sur les deux azines As1 et L2 et enfin une étude computationnelle utilisant la théorie de DFT est faite sur les trois nouvelles azines non symétriques L1 , L2 et L3 dont les structures ont été déterminées par la technique de diffraction RX effectuée sur des monocristaux. Les résultats obtenus semblent pertinents et suscitent à entreprendre ultérieurement des investigations plus approfondies.

Mots clés : Hydrazones , Azines , Complexes , Electrochimie , Activité biologique , Etude théorique

Abstract

This work has object to synthesis and characterization new symmetrical unsymmetrical hydrazone and azine Schiff bases from benzil and 2-hydroxy naphthaldehyde, and then to demonstrate their chelating power with respect to a few divalent metals to prepare mono and bi-nuclear materials. All the compounds prepared are characterized using IR and UV-vis spectroscopic techniques and subjected to an electrochemical study. In a second part, an attempt at evaluation of the biological properties is carried out on the two azines As1 and L2 and finally a computational study using the theory of DFT is made on the three new unsymmetrical azines L1,L2 and L3 whose structures have were determined by the X-ray diffraction technique performed on single crystals. The results obtained seem relevant and prompt further investigation.

Keywords: Hydrazones , Azines , Complexes , Electrochemistry , Biological activity , Theory study

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تجميع وتوصيف قواعد متوازنة جديدة غير متناظرة من هيدرازون وأزين شيف انطلقا من بنزيل و2-هيدروكسي نفتالديهيد، ومن ثم إثبات قوتها المخليبية فيما يتعلق ببعض المعادن ثنائية التكافؤ لإعداد المواد الأحادية والثنائية النووية. تتميز جميع المركبات المعدة باستخدام تقنيات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية وتخضع لدراسة كهروكيميائية. في الجزء الثاني قمنا بإجراء محاولة لتقييم الخواص البيولوجية على أزينين وهما As1 و L2 . وأخيراً تم إجراء دراسة حسابية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية على ثلاثة أزيينات جديدة غير متناظرة L1 و L2 و L3 لها بنيات تم تحديدها بواسطة تقنية الأشعة السينية التي أجريت على بلورات أحادية.

النتائج التي تم الحصول عليها تبدو ذات صلة ومزيد من التحقيق المعمق لاحقاً.

كلمات مفتاحية : الهيدرازونات ، الأزيينات ، المعقدات ، الكيمياء الكهربائية ، النشاط البيولوجي ، الدراسة النظرية