



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret

Annexe de Sougueur
Pour l'obtention de diplôme de master
Filière : CHIMIE
Spécialité : Chimie Organique

Présenté par
BENBELKACEM Fatima Zohra
MAATALA Dhaiba

Thème :

**Les énaminones, éléments constitutifs de la synthèse hétérocyclique: Une
synthèse en one pot de dérivés de la dimedone.**

Soutenu le : 19/10/2020

Devant le jury :

| | | |
|-------------------|-----|-----------|
| Mr Moumene .T | MCA | Président |
| Mme Balah .H | MAA | Examineur |
| Melle Benhaoua .C | MCA | Encadrant |

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2019/2020

Remerciements

En tout premier lieu nous remercions ALLAH le tout puissant et miséricordieux qui nous donne la santé, la force, la volonté pour avoir accomplir ce travail.

Nous remercions notre promotrices Melle C. Benhaoua pour tous les conseils et les aides qu'elle a apporté, pour sa patience, sa confiance qu'elle nous a toujours confiée pour mener à bien notre travail.

Nous remercions sincèrement Mr T. Moumene, de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury de mémoire.

Nous remercions Mm H. Baleh pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Un grand merci pour Mr R. Bagdad pour son aide.

Nous remercions Mr A. Bouaza pour son accueil au sein de son laboratoire durant cette année afin de finaliser nos travaux de mémoire.

Nos sincères remerciements vont à Mr H. Belarbi directeur du laboratoire de synthèse et catalyse pour les mesures effectuées en collaboration avec Mr Moumene.

Sans oublier les aides apportées par Melle Benzzerrouk ingénieur du laboratoire de génie physique.

Enfin, nous remercions profondément, les ingénieurs du laboratoire de graduation de chimie pour toutes les aides apportées.

Sans oublier de remercier toutes les personnes qui nous ont aidé ainsi que tous nos amis.

Dédicace

C'est avec un grand honneur que je dédie ce modeste travail aux deux personnes qui se sont sacrifiées pour que je grandisse avec un savoir-faire et qui m'ont appris à ne jamais baisser les bras.

*A mes chers parents (**Maamar** et **Aicha**), pour votre affection et de tous les efforts que vous avez déployés durant toute ma vie, j'espère que ce travail soit l'expression de ma pleine gratitude et de mon profond respect.*

Je dédie ce travail également :

*A mes chers frères : **Ahmed, Mohamed, Benissa, Saad, Lakhedar.***

Qui étaient toujours présents pour moi.

*A tous mes sœurs : **Ahlem, Amel, Wafaa, Zahra.***

A mon amie Fatima ainsi à toute sa famille.

*A ma très chère amie «**Lamia**», je te remercie infiniment pour ta présence, ton aide et ta disponibilité chaque fois que j'ai besoin de toi.*

A toute ma famille pour leur présence et leur soutien.

Ainsi qu'à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation.

A tous mes amis de la promotion chimie organique 2019/2020.

Que dieu vous protège tous inchaallah.

MATALLAH DHAIBA

Dédicace

Avant tout, c'est grâce à Allah que je suis arrivée la.

*A mes parents : **Ahmed et Amaria***

Pour vos mains qui ont tant travaillées,

Pour vos cœurs qui m'ont tant donné

Pour vos sourires qui m'a tant réchauffé,

Pour vos yeux qui furent parfois mouillés,

Pour votre amour apporté

*A ma sœurs **Salima***

*A mes frères : **Khaled, Mohamed, Rachid, Nesroddine** et leurs enfants*

*Les petits enfants **Samoraa, Tiziri, Ahmed, Ayoub, Ibrahim, Khadidja, Fatima, Soujoud.***

A toute ma famille

*A mes amies **Dhaiba et Imen Benhemed***

A tous mes amies durant mon cursus universitaire

A tous qui me connaisse de près ou de loin.

BENBELKACEM Fatima

Table de Matière

Table de Matière

| | |
|----------------------------|----|
| Remerciements | |
| Dédicace | |
| Table de Matière | 01 |
| Liste des Tableau | 04 |
| Liste des Figures..... | 05 |
| Liste Abréviations | 08 |
| Liste des Unités..... | 09 |
| Introduction Générale..... | 11 |

Chapitre I : Rappel bibliographique

| | |
|---|----|
| I.1.Introduction..... | 14 |
| I.2. Définition | 14 |
| I.3. Synthèse d'énaminones | 15 |
| I.3.a. Synthèse à partir de condensation des dérivés dicarbonylés..... | 16 |
| I.3.b. Synthèse à partir de condensation des dérivés éther-énol..... | 17 |
| I.3.c. Synthèse à partir de condensation des dérivés à partir d'halogénure vinylique..... | 18 |
| I.3.d. Synthèse à partir de condensation des dérivés à partir cétones acétyléniques..... | 18 |
| I.4. Réactive d'énaminones | 18 |
| I.4.1. Un rappel sur le produit commercial la dimedone..... | 20 |
| I.4.2. Synthèse de la dimedone..... | 21 |
| I.4.3. Réactivité de la dimedone..... | 21 |
| I.5. Les bases de <i>Schiff</i> | 22 |
| I.5.1. Synthèse générale des basses de <i>Schiff</i> | 22 |
| I.6.Mécanisme de la réaction | 23 |
| I.7. La classification des imines ou bases de <i>Schiff</i> | 23 |
| I.7.a. Les bases de <i>Schiff</i> monodentates..... | 23 |
| I.7.b. Les bases de <i>Schiff</i> bidentée..... | 24 |
| I.7.c. Les bases de <i>Schiff</i> Tridentées..... | 24 |
| I.8. Application des imines | 25 |
| I.9.Conclusion | 26 |

Chapitre II : Partie Experimental

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction..... | 28 |
| II.2. Stratégie de synthèse. | 28 |
| II.3.Synthèse de l'énaminone de départ. | 28 |

| | |
|---|----|
| II.4.Synthèse d'énaminone (5)..... | 29 |
| II.5. Synthèse des imines (7) et (9)..... | 30 |
| II.5.1.Mode Opérateur..... | 31 |
| II.6. Les caractéristiques des imines..... | 32 |
| II.6. 1. Etude IR des produits..... | 32 |
| II.6.2. Caractérisation par diffraction des rayonnements X..... | 35 |
| II.6.3. Etude par UV-visible des produits Synthétisés. | 35 |
| II.6.4. Les mesures du gap optique..... | 38 |
| II.7. Les mesures diélectriques de molécules synthétisées..... | 39 |
| II.7.1. Mesure de la conductivité..... | 38 |
| II.8.Conclusion..... | 41 |
| Chapitre III : Élaboration des couches minces | |
| III.1. Introduction..... | 43 |
| III.2 : Généralité sur la technique utilisée..... | 43 |
| III.2.1 : Mise au point du protocole de dépôt..... | 43 |
| III.2.2 : Trempage - tirage (dip-coating)..... | 43 |
| III.2.3. Elaboration des couches minces..... | 44 |
| III.3. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées | 45 |
| III.3.1. Etude IR d'imine (7)..... | 45 |
| III.3.2. Etude UV-Visible d'imine (7). | 46 |
| III.3.3. Détermination du gap optique des couches minces..... | 47 |
| III.4.Conclusion..... | 48 |
| Conclusion Générale..... | 50 |
| Référence Bibliographie | 51 |
| Annexe..... | 55 |
| Résumé | 61 |

Liste des Tableaux et Figures

Liste des Tableaux :

| | |
|--|----|
| Tableau II.1 : Les caractéristiques des réactifs..... | 29 |
| Tableau II.2 : Les caractéristiques du Benzène-1,4-diamine..... | 30 |
| Tableau II.3 : Les caractéristiques de l'énaminone(5)..... | 30 |
| Tableau II.4 : Les réactifs envisagés dans la synthèse de l'imine (7) et l'imine (9). | 32 |
| Tableau II.5 : Les données physico-chimie de l'imine(7) et l'imine(9)..... | 32 |
| Tableau II.6 : Les paramètres de maille de l'imine(7)..... | 35 |
| Tableaux II.7 : Les valeurs de coefficient d'extinction | 37 |
| Tableau II.8 : La conductivité de l'imine (7) et l'imine (9). | 40 |
| Tableau II.9 : l'énergie d'activation de l'imine (7) et l'imine (9)..... | 41 |
| Tableau III.1 : Les valeurs d'énergie de gap pour chaque épaisseur..... | 48 |
| Tableau III.2 : Les valeurs de la moyenne de l'énergie de gap..... | 48 |

Liste des Figures :

Introduction générale

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Motif énamine | 11 |
| Figure 2 : Enamine agent antiépileptique | 11 |
| Figure 3 : Enamine, agent anticonvulsant | 11 |
| Figure 4 : La dimedone possédant un méthylène actif | 12 |

Chapitre I : Rappel bibliothèque.

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : La structure de l'énamine | 14 |
| Figure I. 2 : Les différentes tautoméries de motif énamine | 14 |
| Figure I. 3 : Les différents conformères de motif énamine | 15 |
| Figure I.4 : Réactivité du motif énamine vis-à-vis de centres électrophiles (en haut), et de centres nucléophiles (en bas) | 15 |
| Figure I. 5 : La méthode de synthèse de motif énamine | 16 |
| Figure I.6 : La synthèse des dérivés énamines A | 16 |
| Figure I. 7 : La synthèse des dérivés énamines B | 16 |
| Figure I.8 : La synthèse d'énamine C | 17 |
| Figure I.9 : La synthèse d'énamine D | 17 |
| Figure I.10 : la synthèse d'énamine E | 17 |
| Figure I.11 : La synthèse des dérivés d'énamines F | 18 |
| Figure I.12 : La synthèse des dérivés d'énamines G | 18 |
| Figure I.13 : Exemples d'énamines présentant des propriétés thérapeutiques | 19 |
| Figure I.14 : Autres exemples de composés présentant des propriétés thérapeutiques | 19 |
| Figure I.15 : Exemples de complexes présentant une activité antibactérienne | 19 |
| Figure I.16 : Notre objectif de synthèse | 20 |
| Figure I.17 : L'équilibre cétonique - éolique | 21 |
| Figure I.18 : La synthèse de la dimedone | 21 |
| Figure I.19 : La synthèse de dérivés de xanthenedione | 21 |
| Figure I.20 : La synthèse de dérivés d'Azapodophyllotoxins | 22 |
| Figure I.21 : La Structure générale des imines | 22 |
| Figure I.22 : La synthèse d'une base de Schiff | 22 |
| Figure I.23 : Le mécanisme réactionnel de bases de Schiff | 23 |
| Figure I.24 : Les bases de Schiff monodentée | 24 |

| | |
|--|----|
| Figure I.25 : les bases de <i>Schiff</i> bidentées. | 24 |
| Figure I.26 : Les bases de <i>Schiff</i> tridentées. | 24 |
| Figure I.27 : Les bases de <i>Schiff</i> contenant l'antracène. | 25 |
| Figure I.28 : Les bases de <i>Schiff</i> contenant le groupement nitro. | 26 |

Chapitre II : Partie expérimentale.

| | |
|---|----|
| Figure II.1 : Le schéma de la rétro synthèse. | 28 |
| Figure II.2: La synthèse d'énaminone de départ (3). | 28 |
| Figure II.3 : Le produit de départ purifié. | 29 |
| Figure II.4 : La synthèse d'énaminone (5). | 29 |
| Figure II.5 : l'énaminone (5) purifié. | 30 |
| Figure II.6: La synthèse de l'imine (7) et l'imine (9). | 31 |
| Figure II.7 : L'imine (7) purifiée | 31 |
| Figure II.8 : L'imine (9) purifiée | 31 |
| Figure II.9 : Le spectre IR de l'imines (7)..... | 33 |
| Figure II.10 : Le spectre IR de l'imine (9). | 34 |
| Figure II.11 : Le spectre DRX de l'imine (7). | 35 |
| Figure II.12 : Le spectre de transmittance de l'imine(9) dans l'éthanol | 36 |
| Figure II.13 : Le gap optique d'imine (7) dans l'éthanol | 36 |
| Figure II.14 : Le gap optique d'imine (9) dans l'éthanol | 37 |
| Figure II.15: Le spectre d'absorption de l'imine(7) dans l'éthanol..... | 37 |
| Figure II.16 : Le spectre transmittance de l'imine(7) dans l'éthanol. | 38 |
| Figure II.17 : Le spectre d'absorbance de l'imine(9) dans l'éthanol..... | 38 |
| Figure II.18 : La variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences de l'imine (7). | 39 |
| Figure II.19 : La variation de la conductivité en fonction de la température de l'imine (9)..... | 40 |

Chapitre III : Élaboration des couches minces

| | |
|--|----|
| Figure III.1 : Le dispositif de trempage-tirage. | 44 |
| Figure III.2: les différentes étapes de dépôt | 44 |
| Figure III.3 : Le spectre d'absorption de l'imine(7) trempée durant 2min..... | 45 |
| Figure III.4 : Le spectre d'absorption de l'imine(7) trempée durant 5 min..... | 45 |
| Figure III.5 : Le gap optique de l'imine (7) trempée pendant 2min..... | 46 |
| Figure III.6 : Le gap optique de l'imine (7) trempée pendant 5min..... | 46 |
| Figure III.7 : Le spectre IR de l'imine (7) de temps de trempage égal à 2min | 47 |

Figure III.8: Le spectre IR de l'imine (7) trempée pendant 5min47

Conclusion générale

Figure 01.....50

Abréviations :

Abs : absorbance.

Ar : aromatique

c : vitesse de la lumière.

CCM : Chromatographie sur couche mince.

h : Constante de Planck.

DCM : Dichlorométhanes.

DMF_DMA : N, N-Diméthylformamiddiméthylacétal

IR: Infra-rouge

i-pr: Isopropyl

Me: méthyle

Rf : Rapport frontal.

Rdt : Rendement brute.

Trans : transmittance.

T : température.

Uv : ultraviolet.

v: La fréquence.

Unités :

$^{\circ}\text{C}$ = degré Celsius

cm = centimètre.

eV = électron volt.

g = gramme.

h = heure.

J = joule.

$^{\circ}\text{K}$ = degré kelvin.

KHz = kilohertz.

m = mètre

min = minutes

ml = millilitre.

MO = micro-onde

mol = Mol

nm = nanometer.

W = Watt.

Ω = Ohm.

Introduction Générale

1- Introduction Générale :

L'objectif de la chimie organique réside dans la découverte de structures nouvelles ayant des activités diverses dans tous les domaines possibles.

Nous nous sommes intéressés au motif énamine, et plus particulièrement ses dérivés (figure 1).

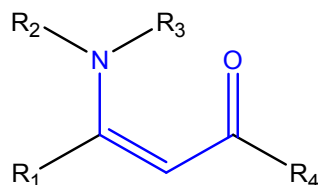


Figure1 : Motif énamine.

Ces énamines présentent un grand potentiel dans la synthèse des hétérocycles azotiques. Il est notablement possible de citer l'énamine suivante : un hétérocycle azotique ayant des propriétés antiépileptiques ¹(figure 2).

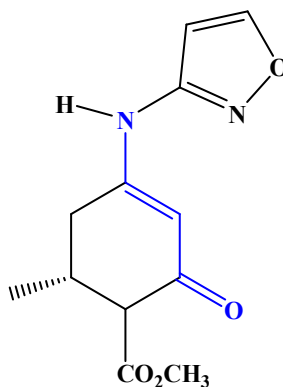


Figure 2 : Enamine agent antiépileptique.

Nous citons un autre exemple cité dans la littérature, une énamine ayant une propriété anticonvulsante² (figure 3).

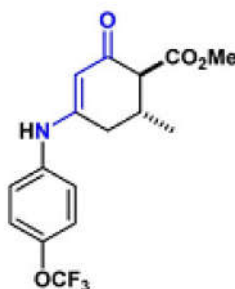


Figure3 : Enamine agent anticonvulsant.

¹P.Cruz,E. Diez- Barra, A.Loupy, *Tetrahedron Letters*, **1996**, 1113-1116.

²R. Scott, G. O. Rankin, J. P. Stables, M. S. Alexander, I. O. Edafiogho, V. A. Farrar, K. R. Kolen, J. A. Moore, L. D. Sims, A. D. Tonnut, *J. Med. Chem.* 1995, 38, 4033– 4043.

L'objectif de notre travail est de synthétiser des imines (bases de *Schiff*) à partir d'énaminone dérivé de la dimedone qui est activé par la présence d'un méthylène actif (figure 4).

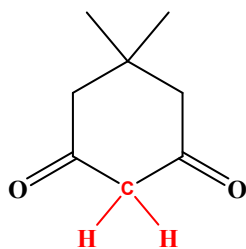


Figure 4 : La dimedone possédant un méthylène actif.

Le choix des bases de *Schiff* (imines) est dû aux différentes propriétés intitulées très importantes.

Les travaux de ce mémoire portent donc sur :

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique. Il rappellera dans un premier temps la définition du motif énamine, les différentes étapes de synthèse ainsi que leurs différentes propriétés. Nous entamerons par la suite la présentation des imines et leurs activités importantes surtout dans le domaine de la physique.

Le deuxième chapitre sera consacré à la partie expérimentale ; synthèse d'énaminones de départ et la synthèse des bases de *Schiff*. En étudiant les mesures diélectriques de nos produits finaux et les caractérisant par les différentes techniques de caractérisation.

Le troisième chapitre, est consacré à la préparation des couches minces à l'aide de la technique de dip-coating.

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I :
Rappel bibliographique

I. Introduction :

Les énamines sont de plus en plus utilisés comme intermédiaires réactionnels dans des réactions intra- et intermoléculaires pour la synthèse des produits naturels. La diversité de réactivité de ces énamines vis-à-vis de nucléophiles et d'électrophiles dans diverses réactions sont des outils de synthèse très appréciés.³

Dans ce chapitre bibliographique, nous présenterons brièvement les différentes voies de préparation de ces intermédiaires ainsi que leurs utilisations en synthèse organique seront développées.

I.2. Définition :

Les énamines sont des composés chimiques qui se composent d'un groupe énamine, réunis de façon adjacente par un groupement carbonyle (Figure I.1).

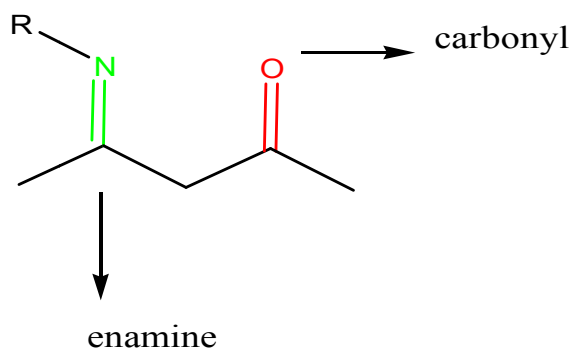


Figure I.1 : La structure de l'énamine.

Cette structure qui existe sous différentes tautoméries (figure I.2) et conformères (figure I.3), permet de combiner nucléophilicité de l'énamine avec électrophilicité de groupe carbonyle.³

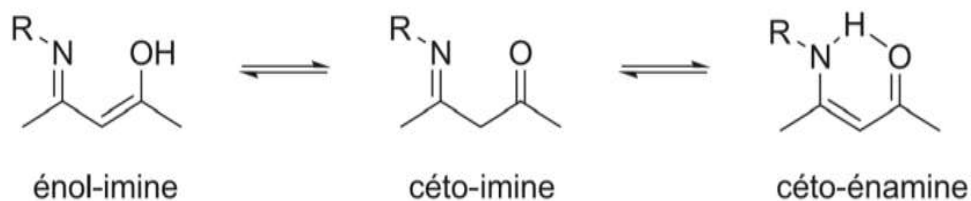


Figure I.2 : Les différentes tautoméries de motif énamine.

³J. V. Greenhill, *Chem. Soc. Rev.* **1977**, 277-294. b) A. A. Elassar, A. A. El-Khair, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 8463-8480. c) H. M. C. Ferraz, E. R. S. Gonçalo, *Quim. Nova*, **2007**, 30, 957-964.

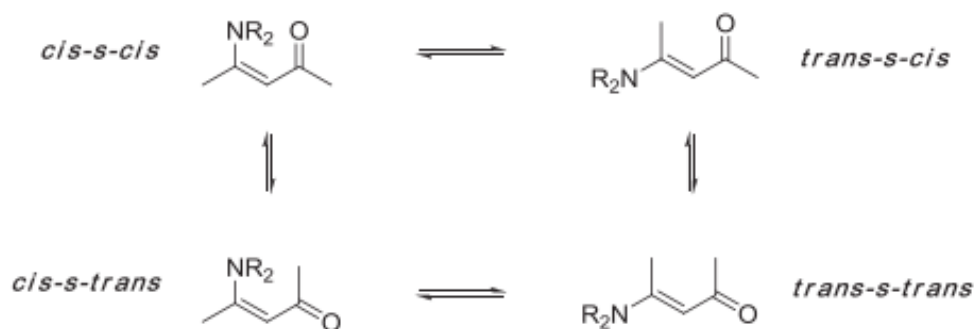


Figure I.3 : Les différents conformères de motif énamine.

Ce motif, qui combine à la fois un caractère nucléophile issu du squelette énamine et un caractère électrophile issu de la fonction énone, représente un bon candidat en tant qu'intermédiaire de synthèse de molécules diverses et est donc utilisé pour de multiples applications (Figure I.4).³

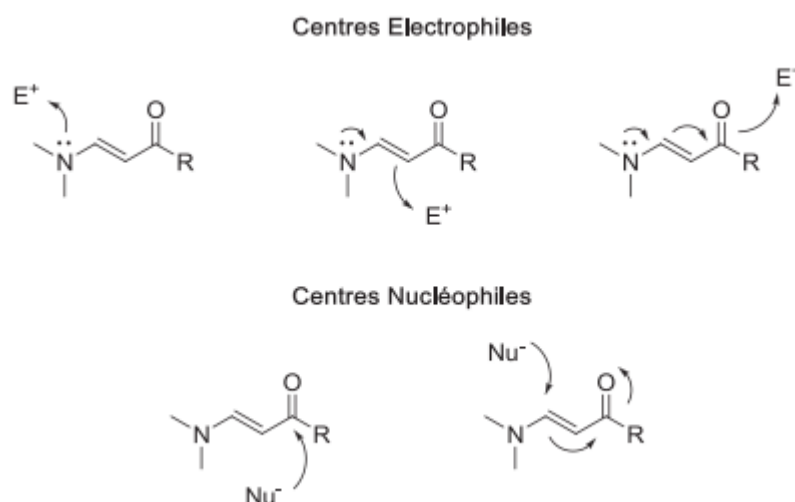


Figure I.4 :La réactivité du motif énamine vis-à-vis de centres électrophiles (en haut), et de centres nucléophiles (en bas).

I.3. Synthèse d'énaminones :

Les énamines sont très souvent formés par attaque nucléophile des amines primaires ou secondaires avec des dérivés dicarboxylés, ou sur un dérivé activé de type éther d'énol ou bien encore halogénure vinylique (Figure I.5).⁴

⁴ S. V. Druzhinin, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, *Tetrahedron* **2007**, 63, 7753-7808

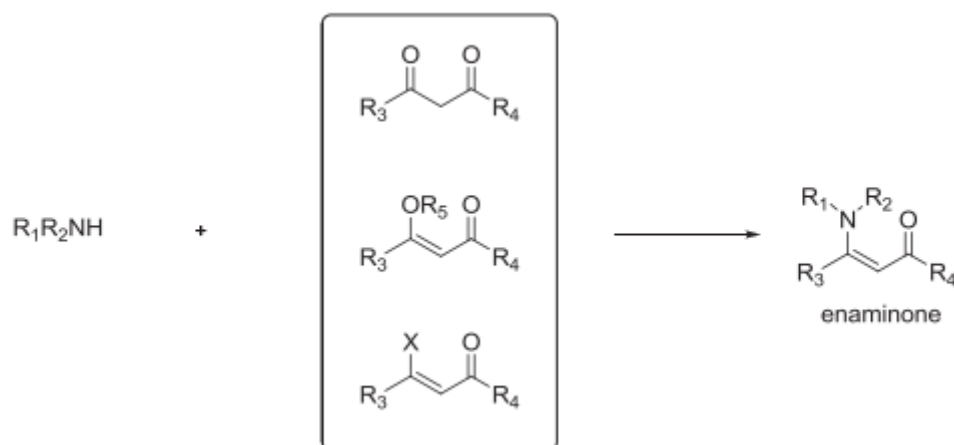
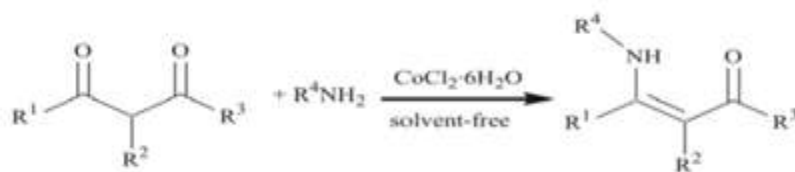


Figure I. 5 : La méthode de synthèse du motif énamine.

I.3.a. Synthèse à partir de condensation des dérivés dicarbonylés :

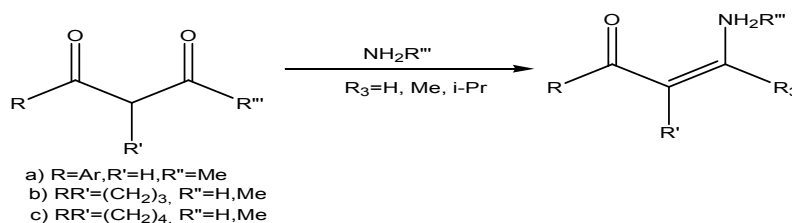
Zhang a synthétisé des énamines à partir des dérivés dicarbonylés avec l'aniline en présence de 5% ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à température ambiante, sans solvant, cette réaction donne un rendement de 95%.⁵



A

Figure I.6 : La synthèse des dérivés énamines A.

Un autre exemple illustre la synthèse des énamines par réaction des β -dicétones avec de l'ammoniac ou des amines primaires, les rendements sont de 40 à 95 %, la réaction s'effectue sur un support solide (la montmorillonite K-10) sous ultrasons.⁶



B

Figure I. 7 : La synthèse des dérivés énamines B.

⁵ Z-H Zhang, J-Y. Hub. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 1447-1451.

⁶ C. J. Valduga, A. Squizani,; H.-S. Braibante, *Synthesis*, **1998**, 1019.

La condensation de l'acétylacétone avec N-méthylhydroxyl-amine donne l'énaminone suivante.⁷



Figure I.8 : La synthèse d'énaminone C.

Un exemple important, la cyclohexanedione condensée avec les pyridylméthylamines donne l'énaminone correspondante.⁸

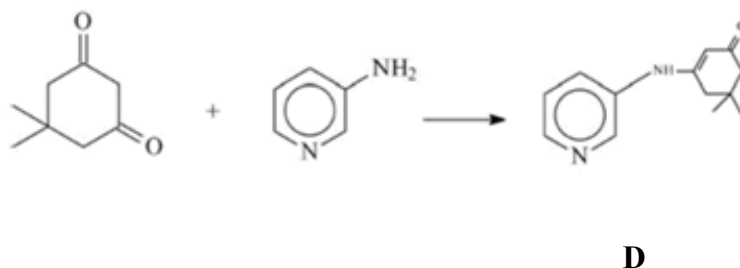


Figure I.9 : La synthèse d'énaminone D.

I.3.b. Synthèse à partir de condensation des dérivés étheréol :

L'acide fongicide déshydroacétique condensé avec le diméthylacétalN,N-diméthylacétal a donné 72% de l'énaminone correspondante.⁹

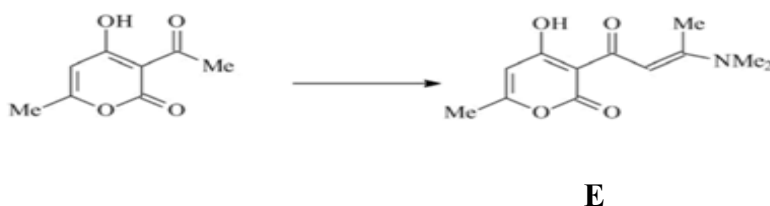


Figure I.10 : La synthèse d'énaminone E.

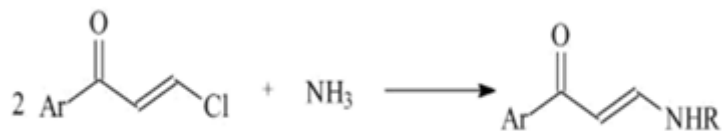
⁷Wright, W. S.; Harris, R. R.; Kerr, S. J.; Green, M. A.; Pinto, J. D.; Bruin, M. E.; Collins, J. R.; Dorow, L. R.; Mantegna, R. L.; et al. *J. Med. Chem.* 1992, 35, 4061.

⁸Ohishi, H.; Iihama, T.; Ishimitsu, K.; Yamada, T. *PCT Int. Appl. WO 92 00, 964 (C1. C07D 213/61)*, 1992; *Chem. Abstr.* 1992, 117, 7806K.

⁹W. Lowe, B. Braun, B.Muller, *J. Heterocycl. Chem.* 1994, 31, 1577

I.3.c. Synthèse à partir de condensation des dérivés à partir d'halogénure vinylique :

Cette réaction est obtenue par action de l'ammoniac sur un dérivé d'halogénure vinylique.¹⁰

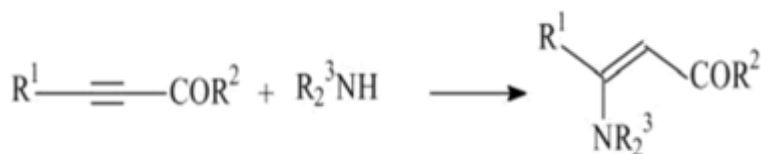


F

Figure I.11 : La synthèse des dérivés d'énaminones F.

I.3.d. Synthèse à partir de condensation des dérivés à partir cétones acétyléniques :

L'ajout d'amines aux cétones acétyléniques a également été utilisé pour permettre l'obtention des énaminones.^{11,12}



G

Figure I.12 : La synthèse des dérivés d'énaminones G.

I.4. Réactivité d'énaminone :

Le motif énaminone est retrouvé dans le squelette de multiples molécules. Employé dans la synthèse de molécules d'intérêt thérapeutique ou comme synthoncoordinant retrouvé comme ligand dans les complexes métalliques.

Nous pouvons citer certaines énaminones comme les molécules **H₁** et **H₂** synthétisées par Kase *et al.* Possédant des propriétés analgésiques et une activité comme anti-convulsant.¹³

¹⁰Y. Onural, *Chim. Acta. Turc.* **1991**, 19, 45.

¹¹S. G. Hegde, C.R. Jones, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, 30, 1501.

¹²R. Huisgen, K. Herbig, K. Siegel, H. Huber, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2526.

¹³Y. Kase, M. Saita, K. Takahama, K. Masaki, T. Miyata, *Jpn. J. Pharmacol.* **1974**, 24, 86.

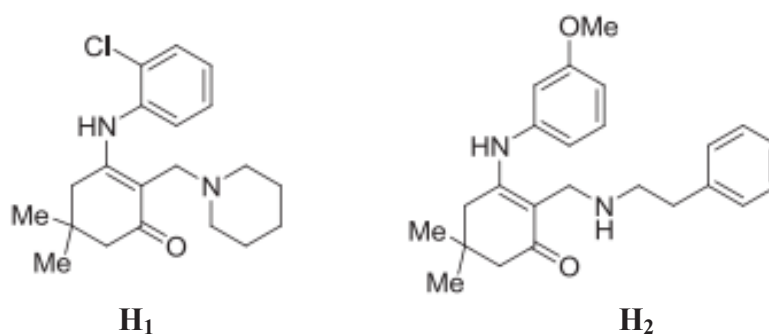


Figure I.13 : Exemples d'énaminones présentant des propriétés thérapeutiques.

Un autre exemple de dérivés à avoir été synthétisés pour des activités anti-tumoralportant un motif énaminoele benzylidène indole **I**₁, ou encore le polycycle **I**₂un agent inflammatoire.¹⁴

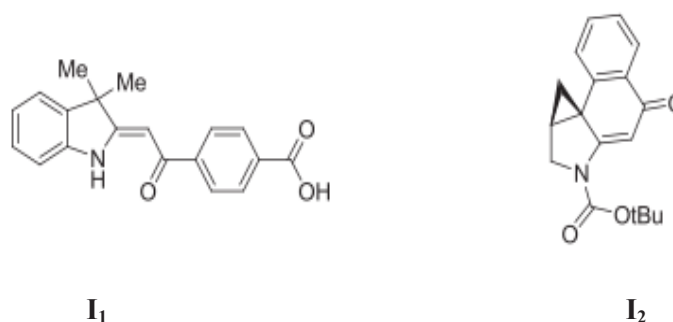


Figure I.14 : Autres exemples de composés présentant des propriétés thérapeutiques.

Récemment, on retrouve le motif énaminoone utilisé en tant que ligand notamment dans la synthèse de complexe de Ni (**J**₂) et de Sb (**J**₁) ayant des propriétés antibactériennes (Figure I.15).¹⁵

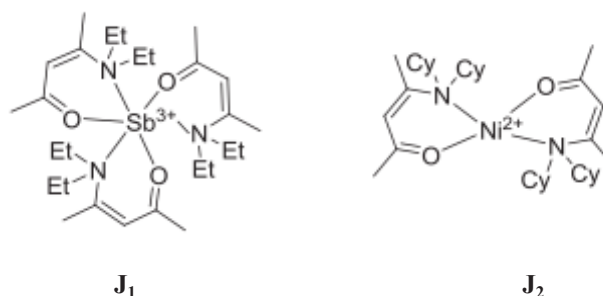


Figure I.15 : Exemples de complexes présentant une activité antibactérienne.

¹⁴a) I. O. Edafogho, S. B. Kombian, K. V. V. Ananthalakshmi, N. N. Salama, N. D.Eddington, T. L. Wilson, M. S. Alexander, P. L. Jackson, C. D. Hanson, K. R. Scott, *J. Pharm. Sci.* **2007**, *96*, 2509-2531. b) H. M. Gaber, M. C. Gabley, *ChemMedChem*.**2009**, *4*, 1043-1050.

¹⁵T. Mahmud, R. Rehman, R. Hussain, M. Salman, U. Shafique, J. Anwar, U. Z. Waheed, A. Sana, *J. Chem. Soc. Pak.* **2011**, *33*, 426-432.

Vu l'intérêt que porte le motif énaminone, nous envisageons de synthétiser des bases de *Schiff* comportant ce dernier, comme le montre la figure I.16.

Nous avons fait des essais en one pot pour aboutir à nos produits imines. Mais vu le manque de temps et la crise sanitaire due au Covid19, nous avons séparé les étapes en synthétisant l'énaminone de départ ensuite l'énaminone intermédiaire.

Étudier ainsi ses propriétés physiques et chimiques pour une éventuelle application dans le domaine des semi-conducteurs.

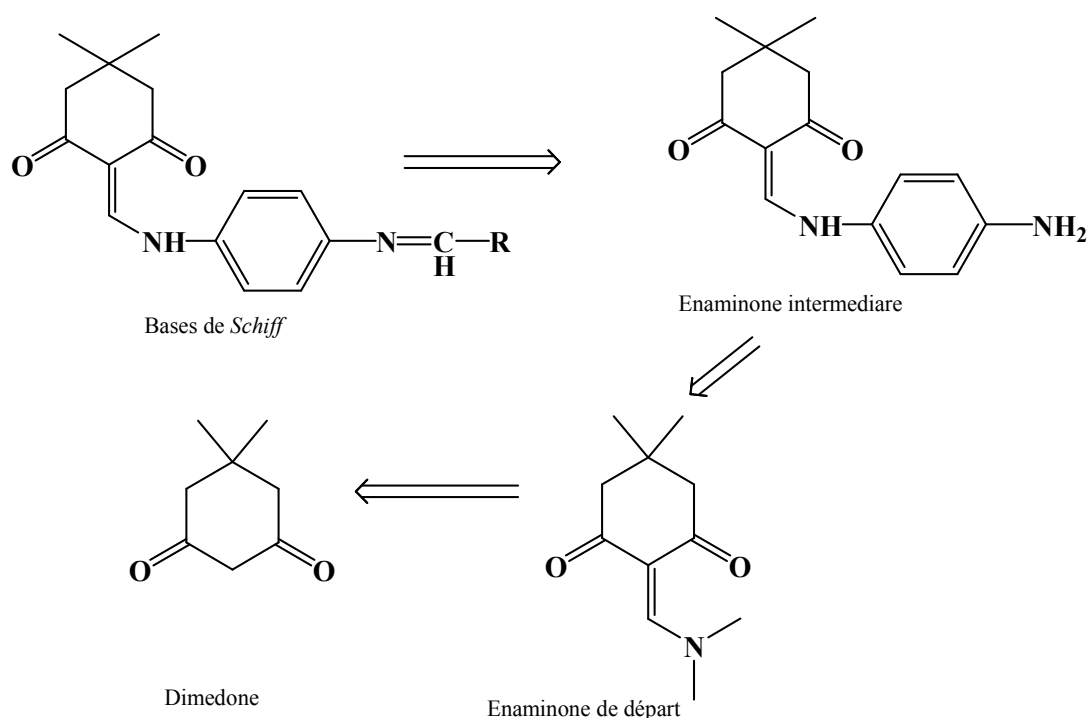


Figure I.16 : Notre objectif de synthèse.

I.4.1. Un rappel sur le produit commercial la dimedone :

Le 5,5-diméthylcyclohexane-1,3-dione est un composé chimique de forme cyclique dicétone se trouve sous plusieurs noms dimedone, cyclomethone, et méthone¹⁶.

Il possède des activités biologiques comme antioxydant,^{17,18} antihistaminique¹⁹ et anticoagulant.²⁰

¹⁶K. Nikoofar, F. Yielzoleh, *Journal of Saudi Chemical Society*, **2018**, Pages 715-741.

¹⁷M.G.A. Lusania, C.P.A. Maria, D.C.D. Joana, L.P.B. Maria, *Mutat. Res.-Gen. Tox. En.*, **2000**, 131-137

¹⁸H.B. Rasmussen, S.B. Christensene, L.P. Kirs, A. Karazmi, *Planta Med.* **2000**, 396- 397.

¹⁹T. Matsuzaki, A. Koiwai, *Agric. Biol. Chem.* **1988**, 2341-2342.

²⁰L.E. Francis, D.E. Douglas, *Res. Commun Chem. Pathl. Pharmacol.*, **1977**, 357-364.

Ce composé est caractérisé par l'acidité de son groupement méthylène qui se trouve en équilibre avec la forme énol.²¹ Ce phénomène est utile dans des réactions chimiques (figure I.17).

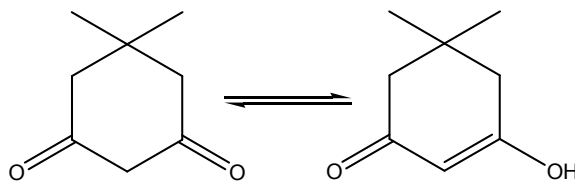


Figure I.17 : L'équilibre cétonique - éolique.

I.4.2. Synthèse de la dimédone :

Le motif dimédone est préparé par une réaction de Michael à partir d'oxyde de mésityle et du malonate diéthylique (figure I.18).²²

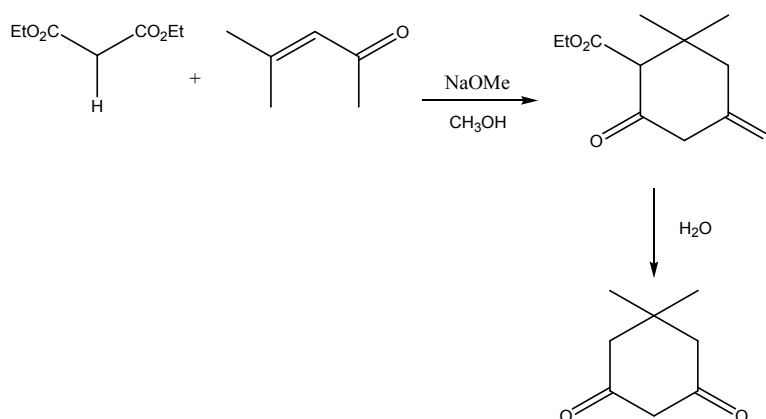
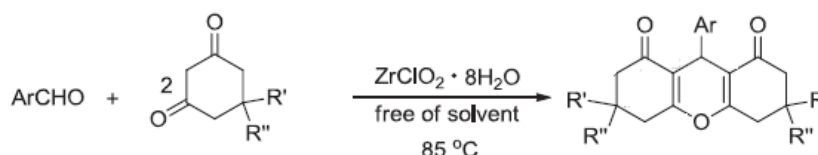


Figure I.18 : La synthèse de la dimédone.

I.4.3. Réactivité de la dimédone :

Récemment des dérivés de xanthenedione ont été préparés par une réaction de Knoevenagel faisant réagir la dimédone avec des aldéhydes aromatiques en présence de catalyseurs.²³



K

Figure I.19 : La synthèse de dérivés de xanthenedione.

²¹J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry, 1st ed.*, Oxford University Press, **2001**, p. 532.

²²R.L. Shriner, H.R. Todd, *Org. Synth*, **1953**, 16-17.

²³M-L, Silva, R. Teixeira, T.-C. Ramalho, *Arabian Journal of Chemistry*, (2020) 13, 974-987

Des azapodophyllotoxins L sont synthétisés à partir de la dimedone et l'aldéhyde aromatique sous irradiation Micro-ondes.²⁴

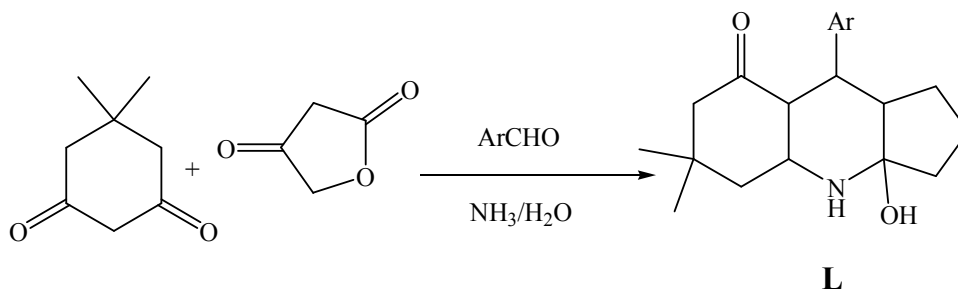


Figure I.20 : La synthèse de dérivés d'azapodophyllotoxins.

I.5. Les bases de Schiff :

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Schiff.²⁵ C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff). Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde.

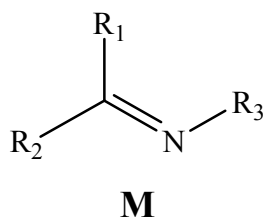


Figure I.21 : La structure générale des imines.

I.5.1. Synthèse générale des bases de Schiff :

La synthèse classique fait par Schiff conduit à condenser un composé carbonyle avec amine primaire sous distillation azéotropique.²⁵

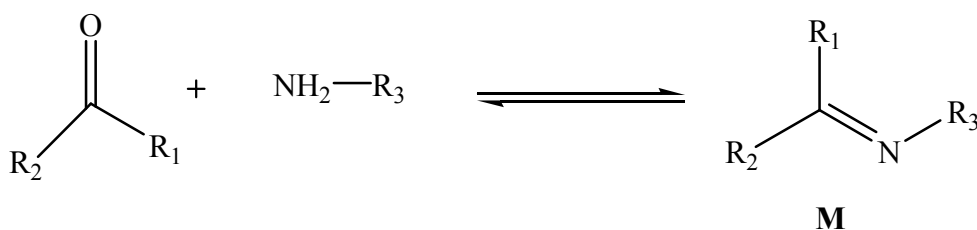


Figure I.22 : La synthèse d'une base de Schiff.

²⁴Y. Hitotsuyanagi, M. Fukuyo, K. Tsuda, M. Kobayashi, A. Ozeki, H. Itokawa, K. Takeya, *Bioorg. Med. Chem.* **2000**, 315-317.

²⁵H. Schiff, *Justus Liebigs Ann Chem*, **1864**, pp. 118-119

I.6. Mécanisme de la réaction :

Dans un premier temps, l'activation du caractère électrophile du dérivé carbonyle par protonation de l'atome d'oxygène (**I.1**). L'attaque nucléophile de l'amine sur le dérivé carbonyle protoné formant l'intermédiaire (**I.2**). L'atome de l'azote est déprotoné formant ainsi l'intermédiaire (**I.3**) ensuite l'intermédiaire (**I.4**) se forme, après protonation de l'atome d'oxygène du carbonyle et élimination d'une molécule d'eau, l'imine est formée (figure I.19).²⁶

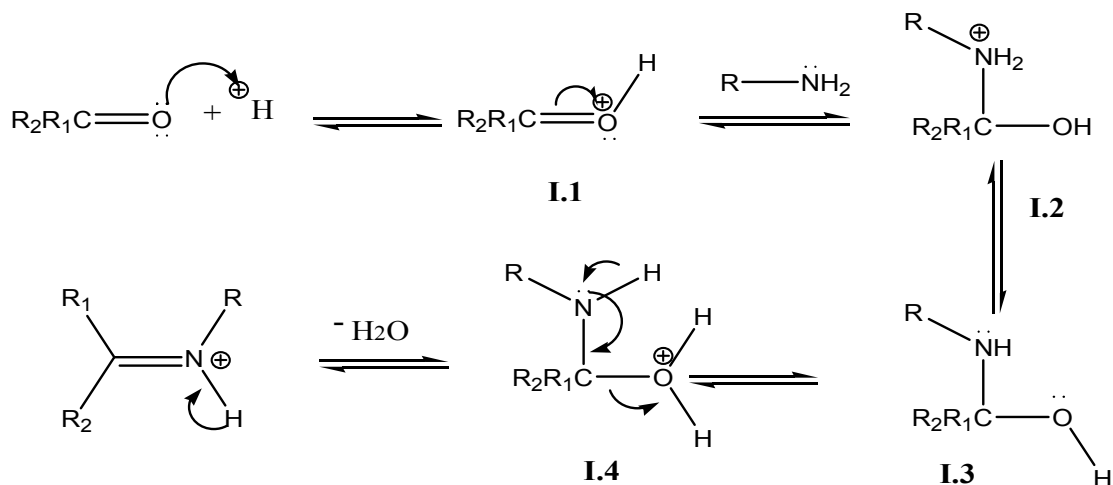


Figure I.23 : Le mécanisme réactionnel de bases de Schiff.

I.7. La classification des imines ou bases de Schiff :

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de *Schiff*, selon plusieurs structures : mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et hepta-dentée comme suit :

I.7.a. Les Bases de *Schiff* monodentées :

C'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. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthylamine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation :

²⁶Fensterbank L, Jullien L, Document D'accompagnement De Chimie Organique , 2007, Université Pierre Et Marie Curie PCEM 1. 2007, P171, P109 La Science A Paris.

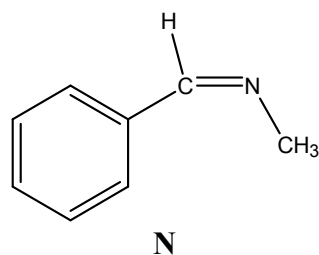


Figure I.24 : *Les bases de Schiff monodentées.*

I.7.b. Les bases de Schiff bidentées :

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentées peuvent être O, O ou bien N,N tels que les composés suivants :

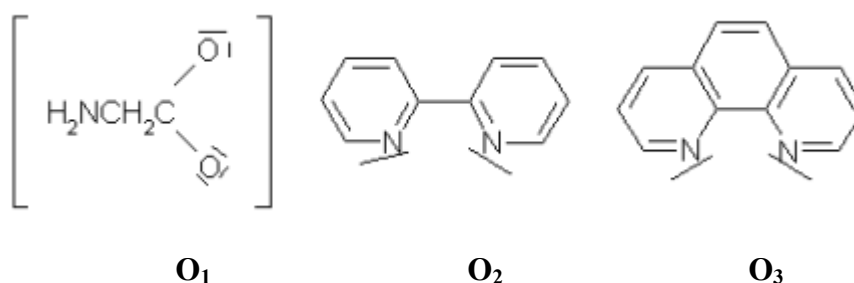


Figure I.25 : *Les bases de Schiff bidentées.*

I.7.c. Les bases de Schiff tridentées :

L'utilisation des ligands tridentés dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate²⁷ nous citons un exemple : les ligands tridentés qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables.

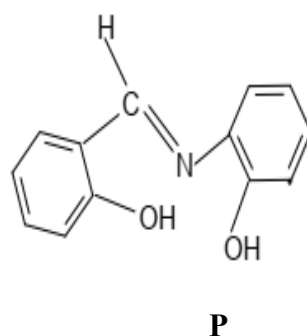


Figure I.26 : *Les bases de Schiff tridentées.*

²⁷P. Dematos, C. Bacani, W. Vilegas, E. Aparecida, Ilcemara de Sylloscólus .*Mutation Research*, 719; 2011;47-50.

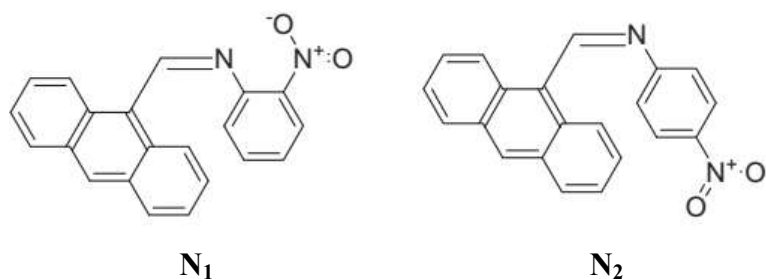


Figure I.28 : Les bases de Schiff contenant le groupement nitro.

I.9.Conclusion :

On peut conclure que les énaminones forment une classe très importante de composés chimiques. Ils possèdent des activités biologiques intéressantes et des propriétés complexantes diverses. D'autres applications récentes se sont révélées prometteuses dans le domaine de la physique vis-à-vis de ces composés.

Nous nous sommes focalisés particulièrement sur les imines comportant le motif énaminone dérivé de la dimedone. La suite de ce travail fait l'objet du chapitre 2 : qui consiste à synthétiser des enaminone-imines. Une fois les composés sont purifiés, des mesures diélectriques seront entamées en collaboration avec l'équipe physique.

Chapitre II :
Partie Expérimentale

II.1. INTRODUCTION

Le système énamine offre plusieurs possibilités comme un intermédiaire des réactions plus importantes.

Nos objectifs dans ce travail est d'étudier la réactivité du motif énamine pour synthétiser des nouvelles molécules appelées bases de *Schiff* à partir d'un réactif commercial la dimedone.

II.2. Stratégie de synthèse :

Pour aboutir à nos produits nous avons effectués des séries de réactions successives. Le schéma de la rétro synthèse envisagé est le suivant :

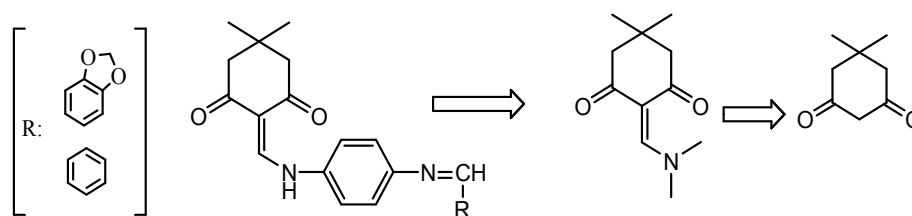


Figure II. 1 : Le Schéma de la rétro synthèse.

II.3.Synthèse de l'énamine de départ :

A une quantité de 1g de dimedone, 1ml de DMF-DMA est ajouté, le mélange est laissé sous agitation pendant la nuit. Après filtration, le précipité jaune est obtenu avec un rendement de 87%.

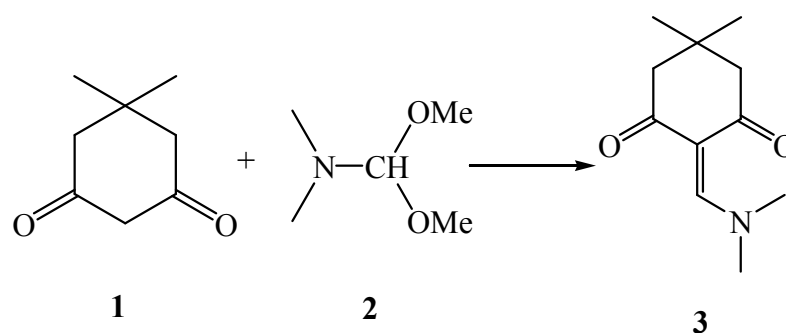


Figure II.2 : La synthèse d'énamine de départ(3).

Le produit obtenu est purifié par recristallisation dans l'éthanol. On obtient des cristaux de couleur jaune vif.



Figure II. 3 : Le produit de départ purifié.

Les caractéristiques des réactifs utilisés pour la préparation l'énaminone **3** sont répertoriées dans le tableau II.1

| Non des réactifs | Formule | M(mol/g) | Aspe physique |
|---|--|----------|---------------|
| (5,5-diméthyl cyclohexane-1,3-dione) | C ₈ H ₁₂ O ₂ | 140,18 | Solide blanc |
| 1-(N, N-Diméthylformamidediméthyl acétal) | C ₅ H ₁₃ NO ₂ | 119,16 | Liquide |

Tableau II.1 : Les caractéristiques des réactifs.

II.4.Synthèse d'énaminone (**5**) :

La réaction d'énaminone de départ (**3**) avec le para-phénylènediamine (**4**) conduit à l'énaminone (**5**). Le schéma de synthèse envisagé est le suivant (figure II.4) :

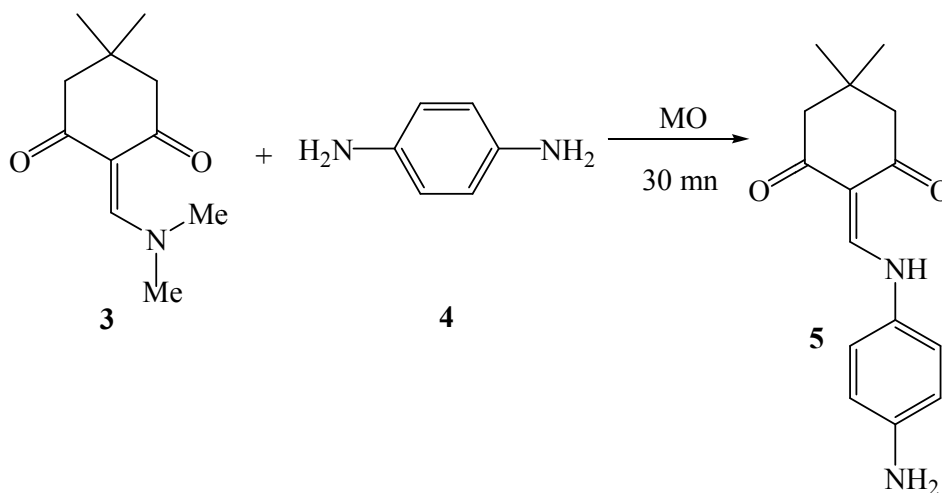


Figure II.4 : La synthèse d'énaminone (**5**).

On introduit 250 mg d'énaminone de départ (3) et 140 mg de diamine (4), le mélange est mis sous irradiation Micro-onde à 560W pendant 30 min. Le produit est obtenu avec un rendement de 40%.



Figure II.5 : L'énaminone (5) purifié

Les caractéristiques du réactif utilisé pour la préparation de l'énaminone 5 sont répertoriées dans le tableau II.2.

| Nom du réactif | Formule | M (mol/g) | Etat physique |
|---------------------|--|-----------|---------------|
| Benzène-1,4-diamine | C ₆ H ₈ N ₂ | 108,14 | Solide |

Tableau II.2 : Les caractéristiques du Benzène-1,4-diamine.

| Nom | Formule | M (mol/g) | Etat physique | Rdt |
|-------------|---|-----------|---------------|-----|
| Enaminone 5 | C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ | 258 | Solide | 40% |

Tableau II.3 : Les caractéristiques de l'énaminone(5)

II.5. Synthèse des imines (7) et (9) :

L'énaminone(5) réagit avec l'aldéhyde correspondant pour former l'imine(7) et l'imine (9)(figure II.6).

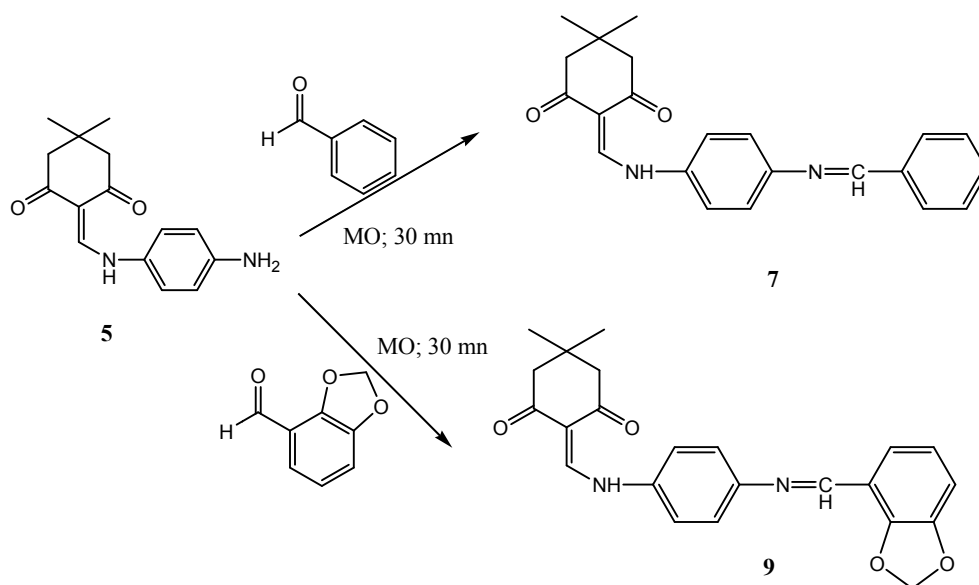


Figure II.6: La synthèse de l'imine (7) et l'imine (9).

II.5.1. Mode Opérateur :

A propos de l'imine (7) : On introduit 450 mg d'enaminone (5) (1éq), avec 1 ml de benzaldéhyde(6) dans un petit bécber, le mélange est irradié sous activation Micro-ondes à 560W pendant 30min. Le produit est filtré après ajout de l'éther.

A propos de l'imine (9) : On introduit 200 mg d'enaminone (5) avec 200 mg de pipéronal (8) (1éq) dans un petit bécber, le mélange est irradié sous activation Micro-ondes à 800W pendant 30 mn. Le produit est filtré après ajout de l'éther.

Les produits obtenus sont lavés à l'éther. On obtient des poudres :



Figure II.7 : L'imine (7) purifiée



Figure II.8 : L'imine (9) purifiée.

Les caractéristiques sont répertoriées dans le tableau II.4 et II.5

| Noms des réactifs | Formule | M (mol/g) | Aspe physique |
|--------------------------------|-------------|-----------|---------------|
| Aldéhyde benzoïque Réactif | C_7H_6O | 106,12 | Liquide jaune |
| 3-benzodioxole-5-carbaldéhyde. | $C_8H_6O_3$ | 150,13 | Solide |

Tableau II.4 : Les réactifs envisagés dans la synthèse de l'imine (7) et l'imine (9).

Les caractéristiques de ces imines sont répertoriées dans le tableau II.5 :

| Noms des produits | Formule | M (mol/g) | Aspe physique | T_f (°C) | Rdt |
|-------------------|----------------------|-----------|---------------|------------|-----|
| Imine7 | $C_{22}H_{22}N_2O_2$ | 346,42 | Vert | 214 | 82% |
| Imine 9 | $C_{23}H_{22}N_2O_4$ | 390.43 | Rouge | 254 | 80% |

Tableau II.5 : Les données physico-chimiques de l'imine(7) et l'imine(9).

II.6. Les caractéristiques des imines :

Les produits synthétisés sont analysés par les différentes méthodes optiques : Infra Rouge, UV-visible et diffraction par rayon X.

II.6.1. Étude IR des produits :

Les caractéristiques IR de l'imine (7) et l'imine (9) sont présentés dans (figure II.9) et (figure II.10) respectivement :

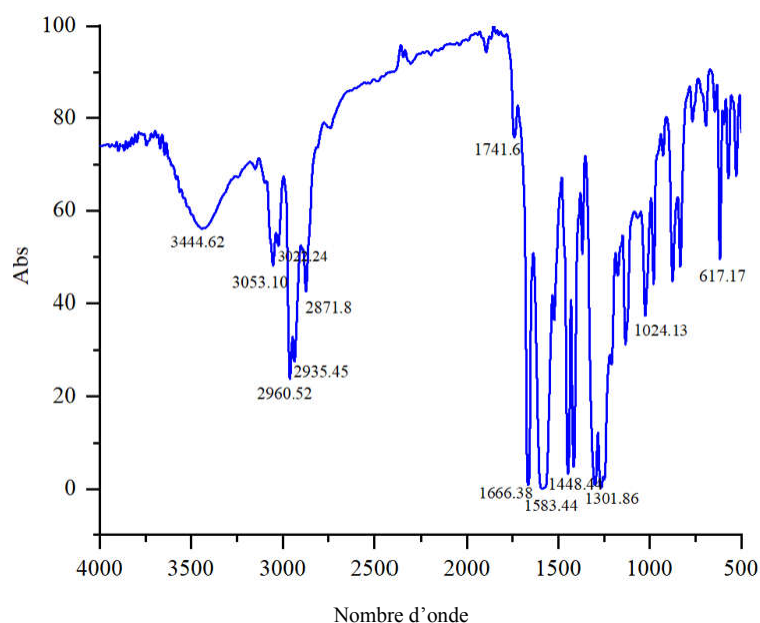


Figure II.9 : Les spectres IR de l'imines (7).

- La bande vers $3444,62\text{ cm}^{-1}$ confirme la présence de liaison NH.
- Les bandes d'élongation vers $3053,1\text{ cm}^{-1}$, $3023,4\text{ cm}^{-1}$ confirme la présence de groupe CH_2 aromatique.
- Les bandes d'élongation vers $2960,52\text{ cm}^{-1}$, $2935,5\text{ cm}^{-1}$, $2871,8\text{ cm}^{-1}$ confirment la présence de groupe CH_2 .
- La bande vers $1741,6\text{ cm}^{-1}$ confirme la présence de liaison $\text{C}=\text{O}$.
- La bande vers $1666,4\text{ cm}^{-1}$ confirme présence de liaison $\text{C}=\text{N}$.
- Les bandes d'élongation vers $1589,2\text{ cm}^{-1}$, $1523,1\text{ cm}^{-1}$ et $1448,4\text{ cm}^{-1}$, indiquent la présence de la liaison $\text{C}=\text{C}$ aromatique.
- La bande vers $1301,86\text{ cm}^{-1}$ confirme présence de liaison $\text{C}-\text{N}$.

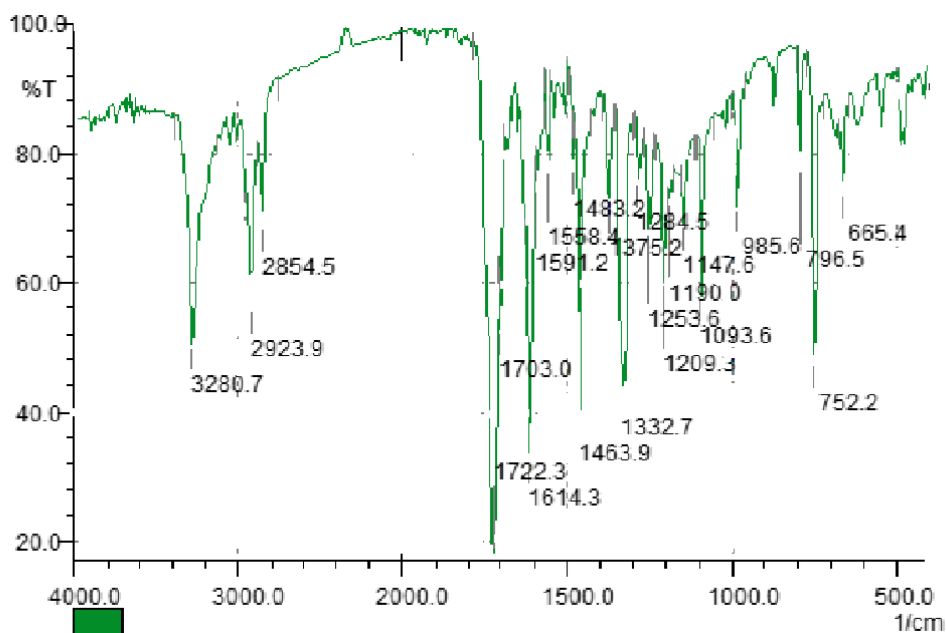


Figure II.10 : Le spectre IR de l'imine (9).

- La bande vers 3280.7cm^{-1} confirme la présence de liaison NH.
- La bande d'élongation vers 2923.9cm^{-1} et 2854.5cm^{-1} confirme la présence de groupement CH_2 .
- Les bandes vers 1722.3cm^{-1} , 1703cm^{-1} confirment la présence de liaison $\text{C}=\text{O}$.
- La bande vers 1614.3cm^{-1} confirme présence de liaison $\text{C}=\text{N}$.
- La bande vers 1591.2cm^{-1} confirme présence de liaison $\text{C}=\text{C}$.
- Les bandes vers 1558.4cm^{-1} , 1483.2cm^{-1} et 1483.2cm^{-1} , indiquent la présence de la liaison $\text{C}=\text{C}$ aromatique.
- La bande vers 1332.7cm^{-1} confirme présence de liaison $\text{C}-\text{N}$.

II.6.2. Caractérisation par diffraction des rayonnements X :

Seule la base de Schiff (7) est caractérisée par DRX.

La figure (II.17) montre le spectre diffraction de rayon X (a variation de l'intensité des photons diffractés en fonction de l'angle de diffraction) pour l'imine(7) synthétisée. Le diffractogramme obtenu a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre RX MiniFlex 600 W (Rugaku), au sein du laboratoire de Synthèse et Catalyse, à l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret.

A partir de la figure II.7 notre imine présente une bonne cristallinité de structure monoclinique.

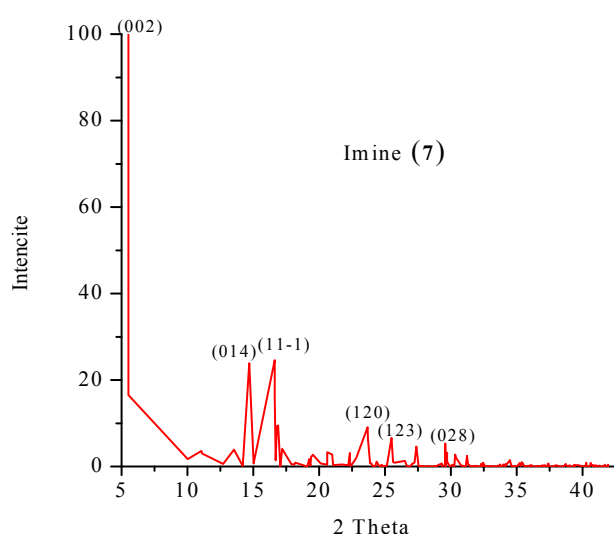


Figure II.11 : Le spectre DRX de l'imine (7).

Selon le diffractogramme, l'apparition d'une raie intense à $2\theta = 5.52^\circ$ correspondant au plan (002). Cette raie est attribuée à la présence de système monoclinique.

Les plans hkl sont bien indexés en un système monoclinique avec un paramètre de maille $a=6,5610\text{\AA}$, $b=9,1710$, $c=32,0720$, $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$, $\beta=94,608$.

I

| Produit | (hkl) | 2θ | D (\AA) | Paramètres de maille (\AA) |
|-----------|-------|--------------|--------------------|--|
| Imine (7) | (002) | 5.52° | 15.984 | $a=6,5610$ $b=9,1710$ $c=32,0720$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$ $\beta=94,608$ |

Tableaux II.6 : Les paramètres de la maille de l'imine 7

II.6.3. Étude par UV-visible des produits Synthétisés :

La caractérisation UV-Visible a été effectuée au niveau du laboratoire de Génie Physique à l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de Marque : SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceau.

L'étude des spectres UV obtenus des solutions diluées de l'imine (7) dans l'éthanol est présentée dans les figures II.12, II.13.

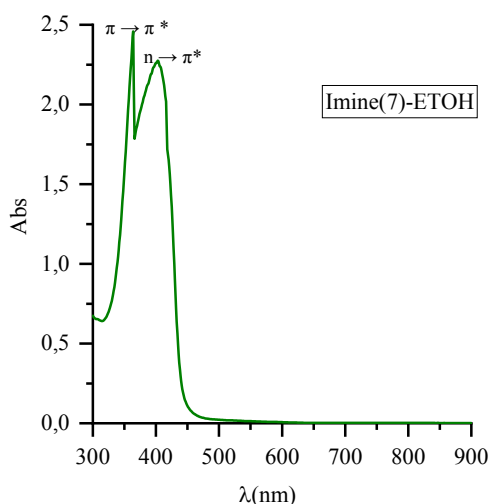


Figure II.12: Le spectre d'absorption de l'imine(7) dans l'éthanol.

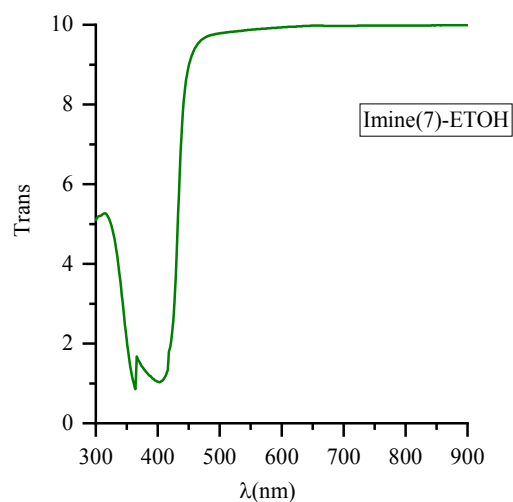


Figure II.13 : Le spectre transmittance de l'imine(7) dans l'éthanol.

La figure II.12 présente deux pics l'un à $\lambda_1 = 364$ nm et l'autre à $\lambda_2 = 403$ nm. Nous constatons que ces bandes correspondent à l'excitation des électrons π (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) dans les cycles aromatiques (un max d'absorption pour $\lambda_1 = 364$ nm). Ainsi que la transition $n \rightarrow \pi^*$ (une absorption à $\lambda_2 = 403$ nm).

La figure II.13 représente la transmittance de la solution diluée de notre imine (7) dans l'éthanol, par analogie on trouve deux pics l'un à 364 nm et l'autre à 403 nm.

L'étude des spectres UV obtenus des solutions diluées de l'imine (9) dans l'éthanol est présentée dans les figures II.14, II.15.

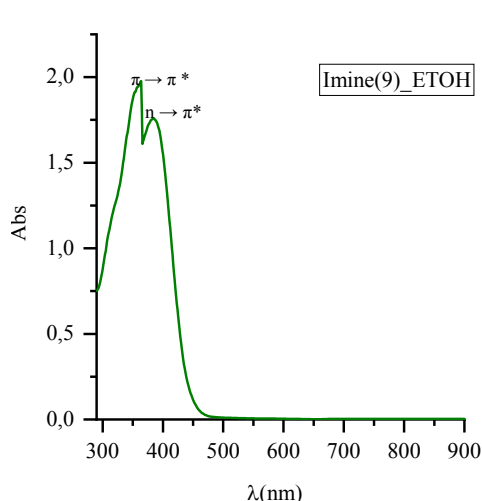


Figure II.14 : Le spectre d'absorbance de l'imine(9) dans l'éthanol.

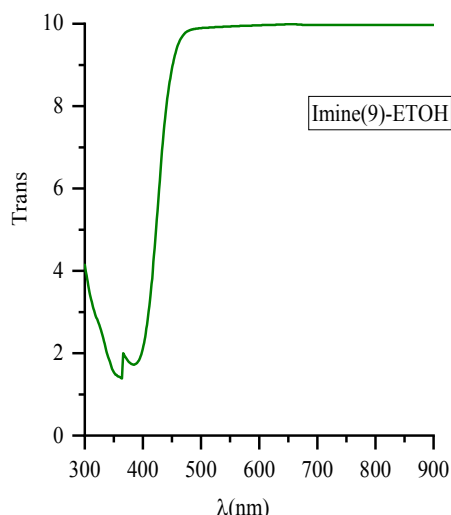


Figure II.15 : Le spectre de transmittance de l'imine(9) dans éthanol.

Les deux figures II.14 et II.15 présentant deux pics l'un à $\lambda_1 = 364$ nm et l'autre à $\lambda_2 = 394$ nm. Ces bandes correspondent à l'excitation des électrons π (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) dans les cycles aromatiques. Ainsi que la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Connaissant la concentration de la solution mère qui est 10^{-3} mol / L, longueur d'onde correspondante au maximum absorption, nous avons calculé les coefficients d'extinction, en appliquant la loi de Beer-Lambert³² :

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C \dots\dots\dots \text{Eq II.1}$$

Tel que :

I_0 : l'intensité de rayonnement incident.

I : l'intensité de rayonnement transmit.

l : l'épaisseur de la cuve ($l = 1$ cm).

C : concentration de la solution.

Le tableau suivant résume les valeurs des λ max et ϵ de nos matériaux synthétisés.

| Solution d'éthanol | Concentration Mol/l | λ (nm) | A | Coefficients d'extinction ϵ (mol L ⁻¹ cm ⁻¹) |
|--------------------|---------------------|----------------|-------|--|
| Imine 7 | 10^{-3} | 364 | 2.458 | 2458 |
| Imine 9 | 10^{-3} | 384 | 1.977 | 1977 |

Tableau II.7 : Les valeurs du coefficient d'extinction.

³²D.F. Swinehart, J. Chem. Educ, 1962, 39, 333.

II.6.4. Les mesures du gap optique :

Pour déterminer la valeur du gap optique (E_g) de nos imines (7) et (9) synthétisées, nous allons utiliser la relation proposée par Tauc,³³ ce modèle donne la relation entre

l'énergie du gap et le coefficient d'absorption. Cette relation est donnée par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots \text{Eq II.2.}$$

Avec :

α : est le coefficient d'absorption

A : c'est une constante

$h\nu$: est l'énergie du photon incident

E_g : est l'énergie du gap optique

L'étape suivante consiste à tracer la tangente de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$, le point d'intersection de la tangente avec l'axe des énergies donne directement la valeur de E_g .

Les résultats obtenus sont présentés dans les figures (Figure II.16) et (figure II.17).

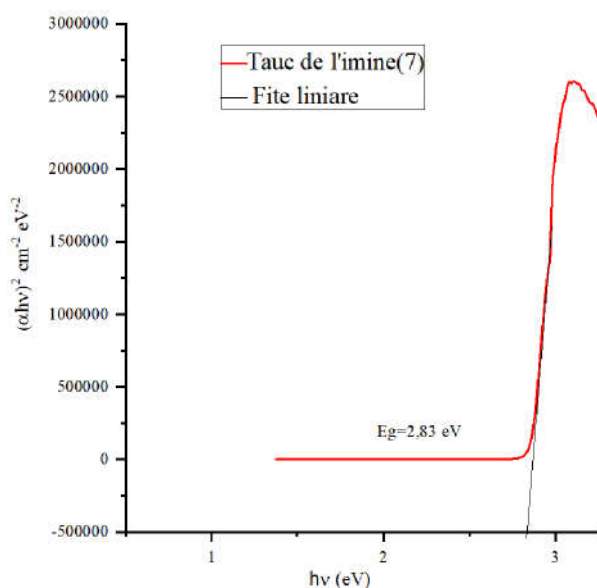


Figure II.16: Le gap optique de l'imine (7) dans l'éthanol.

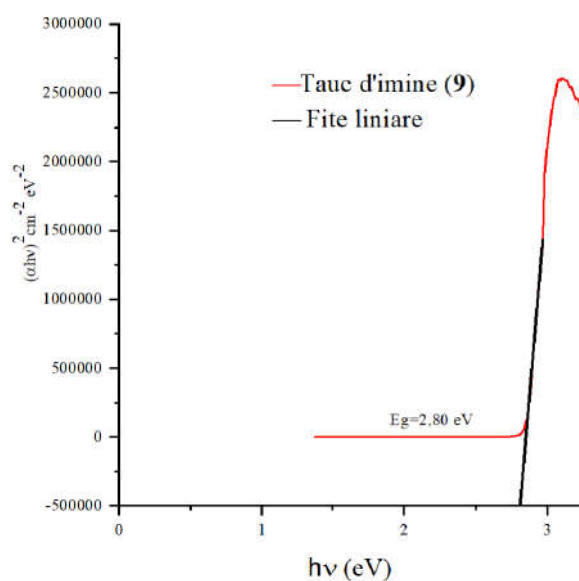


Figure II.17 : Le gap optique de l'imine (9) dans l'éthanol.

D'après les figures en dessus, le gap est estimé entre 2,83 eV dans éthanol pour l'imine(7) et 2,80 eV dans éthanol pour l'imine (9) selon la littérature le gap de certains matériaux organiques bases de Schiff est aux alentour 2.8–2.9 eV.³⁴

³⁴D. Sek, M. Grucela-Zajac, M. Krompiec, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 175 (2017) 24–35

II.7. Les mesures diélectriques de molécules synthétisées :

Dans notre travail, les mesures électriques en alternatif ont été effectuées à l'aide d'un dispositif de mesure de marque GW-Instek 821-LCR-Meter.

Cette méthode

Afin d'étudier le comportement semi-conducteur des échantillons, nous avons effectué des mesures en fonction de la température à fréquence fixe. Les échantillons étaient préparés sous forme cylindrique (pastilles), avec une épaisseur de 13mm.

Les figures II.18 et II.19 représentent la variation de la conductivité en fonction de la température pour les échantillons

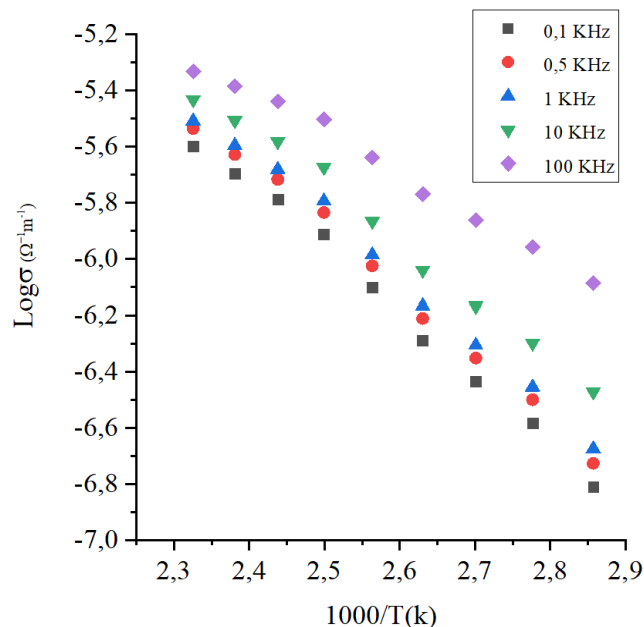


Figure II.18 : La variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences de l'imine(7).

La figure II.18 représente respectivement la variation de la conductivité $\log \sigma$ en fonction de la température pour une série de fréquences : 0.1KHz, 0.5KHz, 1KHz et 100KHz pour l'imine(7).

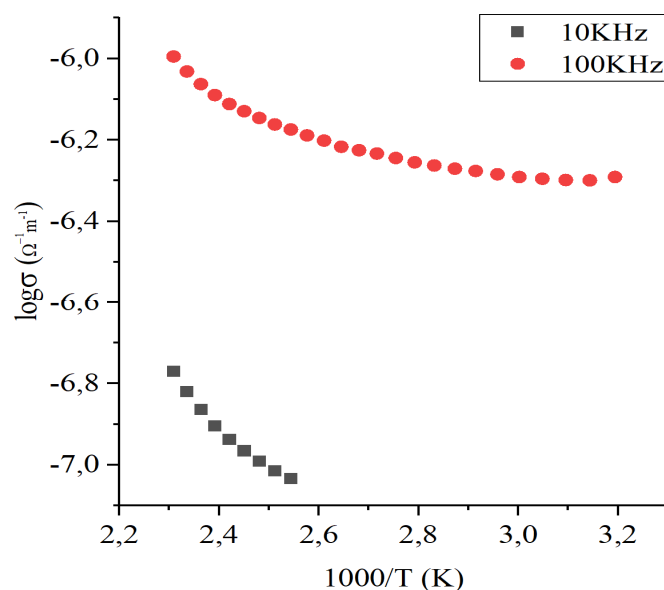


Figure II.19 : La variation de la conductivité en fonction de la température de l'imine (9).

La figure II.19, représente respectivement la variation de conductivité $\log \sigma$ en fonction de la température pour deux fréquences : 10 KHz et 100KHz pour l'imine (9).

Seules deux réponses ont été obtenues dans le cas de l'imine (9). Le produit (9) donne des réponses à des hautes fréquences.

L'allure de la courbe (figure II.18) suit la loi d'Arrhenius, avec une conductivité activée thermiquement selon la formule suivante $\sigma = \sigma_0 e^{(E_a/K_B T)}$Eq II.3

Où E_a est l'énergie d'activation thermique.

L'allure de la courbe (figure II.19) n'est pas vraiment une droite, elle ne suit pas la loi d'Arrhenius donc nous ne pouvons pas calculer l'énergie d'activation.

Cette allure montre que la conductivité augmente avec la température, c'est un comportement connu dans le cas des semi-conducteurs.

Dans le cas de l'imine (7), la conductivité est activée suivant la loi d'Arrhenius. Par contre dans le cas de l'imine (9), nous pensons que le type de conduction est autre que celui d'Arrhenius.

Nous avons calculé la conductivité de nos produits à partir du graphe en fonction de la température, les résultats sont répertoriés dans le tableau II.8.

| Produits | Fréquence | σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) |
|-----------|-----------|---|
| Imine (7) | 100 KHz | 4.26×10^{-5} |
| Imine (9) | 100 KHz | 4.81×10^{-7} |

Tableau II.8 : La conductivité de l'imine (7) et l'imine (9).

Selon les mesures faites aucune réponse n'est obtenue à partir des températures : 300 °K pour l'imine (7), 310 °K, 320°K ,330 °K qui correspondent à 27°C, 37, 47 et 57°C

Nous remarquons que la conductivité augmente avec l'augmentation de la température, ce qui est typiquement observé dans les matériaux semi-conducteurs.

L'ajustement linéaire donne une énergie d'activation E_a pour l'imine (7). Les résultats sont répertoriés dans le tableau II.9.

| Produits | Fréquence | E_a (eV) |
|-----------|-----------|------------|
| Imine (7) | 100 KHz | 2.03 |
| Imine (9) | 100 KHz | / |

Tableau II.9 :L'énergie d'activation de l'imine (7)et l'imine (9).

II.8. Conclusion :

Cette partie du travail nous a permis de synthétiser des énaminones à partir de la dimedone pour aboutir à des énaminones –imines (les bases de *Schiff*). Ces produits ont été caractérisés par les différentes méthodes de caractérisation UV-visible, Infra-Rouge. Par les mesures électriques nous avons étudié le comportement de la conductivité des deux bases préparées .Ces résultats nous a poussé à préparer des films minces à travers notre imine (7) qui fait l'objet d'un troisième chapitre.

Chapitre III :
Élaboration Des Couches
Minces

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de l'élaboration des couches minces préparées à partir de nos matériaux. Il faut noter que le matériau de choix est l'imine (7), et la technique utilisée pour nos dépôts est le dip-coating.

III.2. Généralité sur la technique utilisée :

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à retirer à vitesse constante. Notant qu'elle permet le dépôt sur les deux faces du substrat. La physique du procédé de "dip-coating" a été largement étudiée par Brinker et Scherer³⁵

III.2.1. Mise au point du protocole de dépôt :

Nous préparons une solution de notre produit l'imine (7) dans l'éthanol sous agitation magnétique pour une heure à température constante. [500 mg de l'imine (7) /20 ml EtOH].

La solution est ensuite placée dans un récipient maintenu immobile afin de stabiliser le liquide perturbé par l'immersion du substrat. La lame est introduite dans la solution et retirée à vitesse constante (50 mm/min) à partir d'une machine réalisée au laboratoire. Elle est ensuite suspendue pendant 5min pour permettre l'évaporation des solvants et la formation de la couche fine, le dépôt de fait 10 fois afin d'avoir une bonne couche et la lame est placée dans un recuit pendant 30 minutes à pression atmosphérique, portée à une température de 100°C.

III.2.2 : Trempage - tirage (dip-coating) :

La méthode « dip-coating » permet de déposer un film mince sur un substrat de verre, pyrex ou silice, avant que la gélification n'ait lieu. Après un ou plusieurs traitements thermiques, le film densifié constitue un guide d'ondes optiques. On peut, en adoptant le traitement thermique, déposer de nombreuses couches et obtenir des guides d'épaisseurs importantes. Les plaques de verre sont plongées puis tirées 10 fois de la solution préparée afin d'obtenir un dépôt de couche. Les films étaient séchés à 100°C pendant 30 mn.

Seul l'imine (7) est utilisé dans ce travail à cause du manque de temps.

³⁵P. Scherrer, N.G.W. Gottingen, Math-Pys. Kl, **1918**, 296–100.

III.2.3. *Élaboration des couches minces* :

Le dépôt des couches minces a été réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage présenté sur la figure (III.1).

- Pression, Humidité atmosphérique.
- Température ambiante.
- Vitesse $V=50\text{mm/min}$.
- Temps de trempage : $t=2\text{ min}$, $t=5\text{ min}$
- Temps de suspension : $t=5\text{ min}$.
- Dépôt : 10 fois.



Figure III.1 : *Le dispositif de trempage-tirage.*

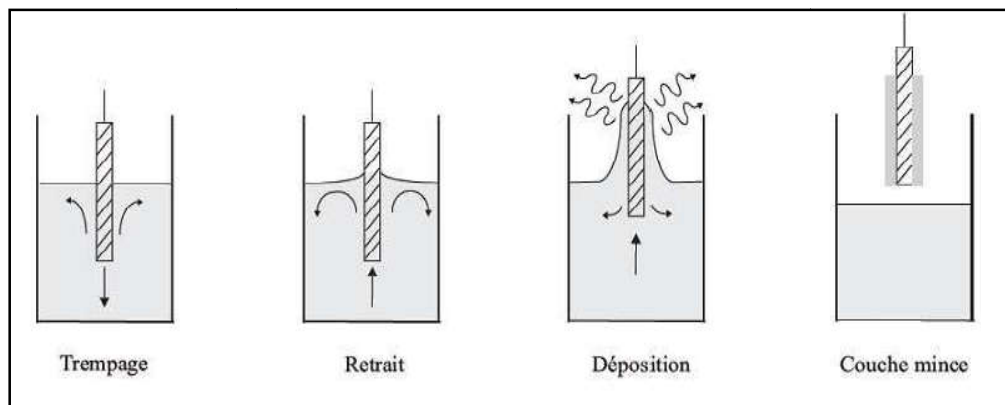


Figure III.2: *Les différentes étapes de dépôt*³⁶

³⁶C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *J. Non Cryst. Sol.*, 147, **1992**, 424-436.

III.3. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :

Une fois les couches minces sont préparées, les caractérisations réalisées sont la spectrophotométrie (Ultraviolet –Visible) et l'infra-Rouge.

III.3.1. Etude IR d'imine (7) :

Les caractéristiques IR des films de l'imine (7) sont présentées dans les (Figure III.3) et (Figure III.4).

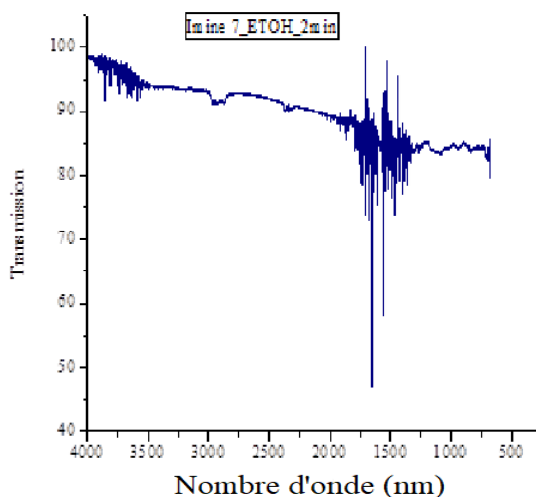


Figure III.3 : Le spectre IR de l'imine (7) trempée pendant 2min.

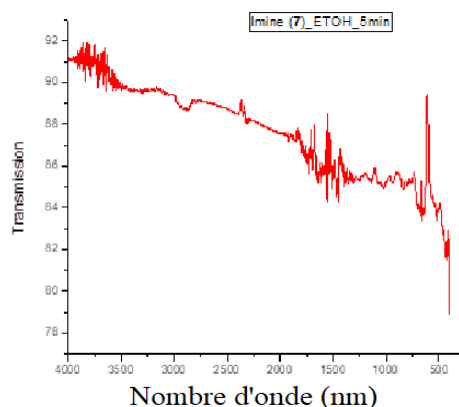


Figure III.4 : Le spectre IR de l'imine (7) trempée pendant 5min.

Les allures des spectres n'est pas significative cela est dû au dépôt des deux faces de la couche. Vu le manque de temps et la crise sanitaire du Covid -19, nous nous sommes contentés de cette méthode.

III.3.2. Étude UV-Visible d'imine (7) :

Les spectres mesures UV-visible effectués sur nos couches minces sont présentés dans les deux figures suivantes :

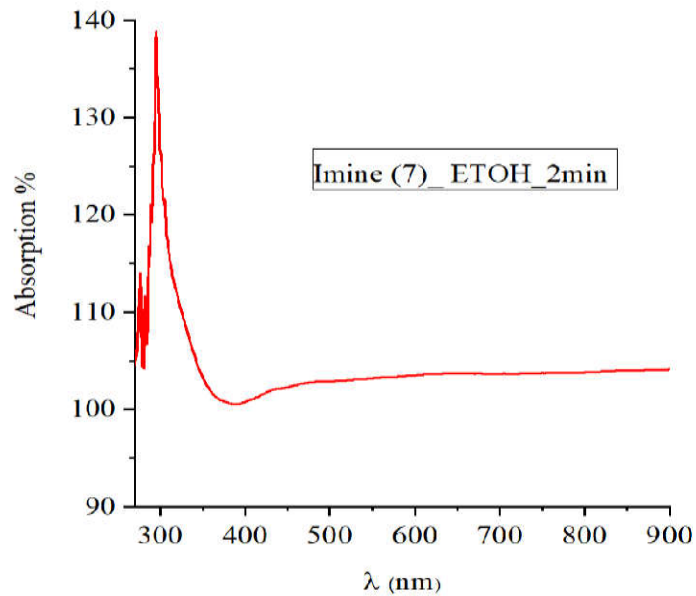


Figure III.5 : Le spectre d'absorption de l'imine(7) trempée durant 2min.

A partir de cette figure, le maximum d'absorption apparait une longueur d'onde de 293.47nm.

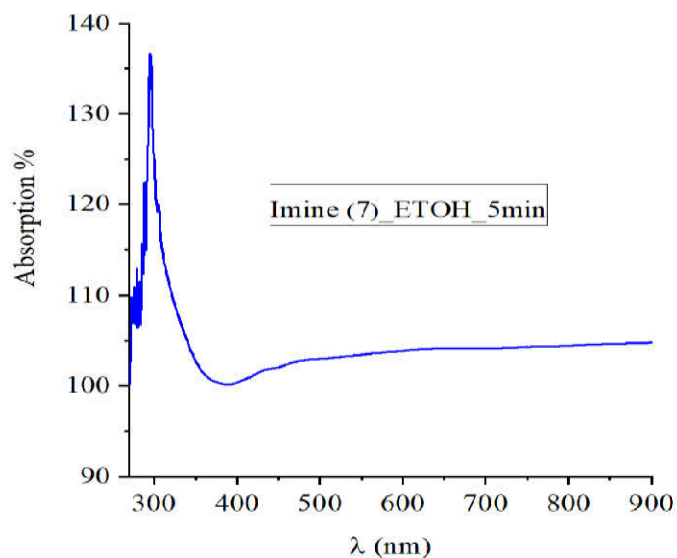


Figure III.6 : Le spectre d'absorption de l'imine(7) trempée durant 5 min.

Le même pic est observé à 293.47nm pour la couche trempée pendant 5 min.

III.3.3. Détermination du gap optique des couches minces :

Des mesures du gap optique (E_g) des deux couches sont obtenues à partir du spectre de transmission, en se basant sur la relation de Tauc ; $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$

L'extrapolation de la partie linéaire du tracé de $Tauc(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ donne la largeur de la bande interdite E_g ou le gap. Les résultats obtenus sont présentés dans les (figure III.7) et (figure III.8). Nous avons estimé que l'épaisseur de la couche est de 200 nm.

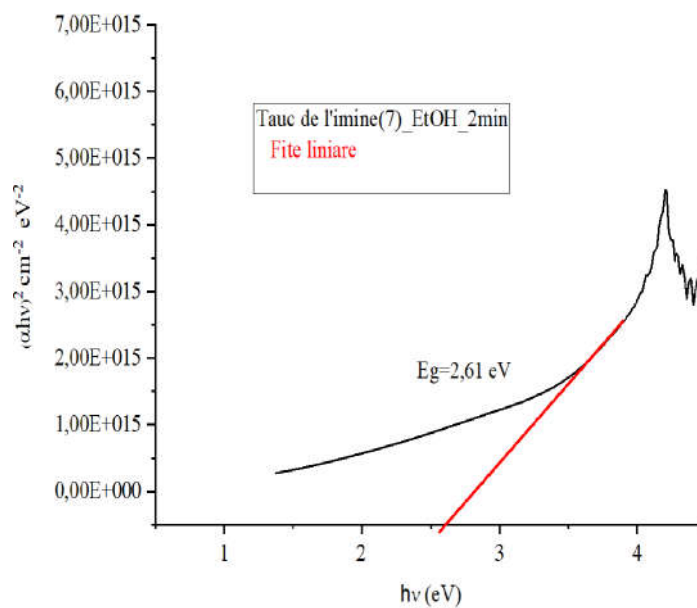


Figure III.7 : Le gap optique de l'imine (7) trompée pendant 2min.

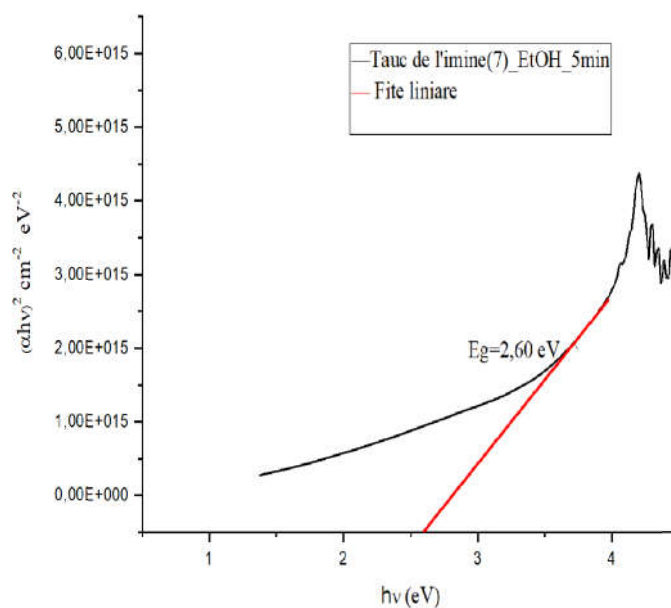


Figure III.8 : Le gap optique de l'imine (7) trompée pendant 5min.

Chapitre III *Élaboration des couches minces*

La valeur de l'énergie de gap est de 2.60 eV.

D'autres estimations de l'épaisseur de la couche ont été utilisées afin de vérifier les calculs de l'énergie de gap.

Les résultats sont répertoriés dans le tableau III.1.

| Épaisseurs du substrat (nm) | Énergie de gap pour l'imine (7) (eV) | |
|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| | 2 min de temps de trempage | 5min de temps de trempage |
| 200 | 2.61 | 2.60 |
| 250 | 2.60 | 2.62 |
| 300 | 2.61 | 2.62 |

Tableau III.1 : Les valeurs d'énergie de gap pour d'autre estimation d'épaisseur.

Nous constatons que la valeur de l'énergie de gap est aux alentours de 2.6 eV pour les couches minces préparés et 2.80 concernant la solution préparée. Ces deux valeurs sont compatibles avec les résultats selon la littérature.³⁴

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

| Énergie de gap (eV) | La moyenne d'Eg(eV) |
|--|---------------------|
| Mesure pour la solution Imine (7) | 2.83 |
| Mesure pour la couche mince Imine (7) | 2.61 |

Tableau III.2 : Les valeurs de la moyenne de l'énergie de gap.

III.4.Conclusion :

Nous pouvons conclure que les couches minces du matériau déposées par dip-coating, sont transparentes avec un gap optique de l'ordre de 2.60eV absorbant dans la gamme spectrale des ultraviolets.

CONCLUSION

GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé deux matériaux organiques comportant la fonction imine, base de *Schiff* à partir de dérivés d'énaminone, selon le schéma synthétique suivant (Figure 01).

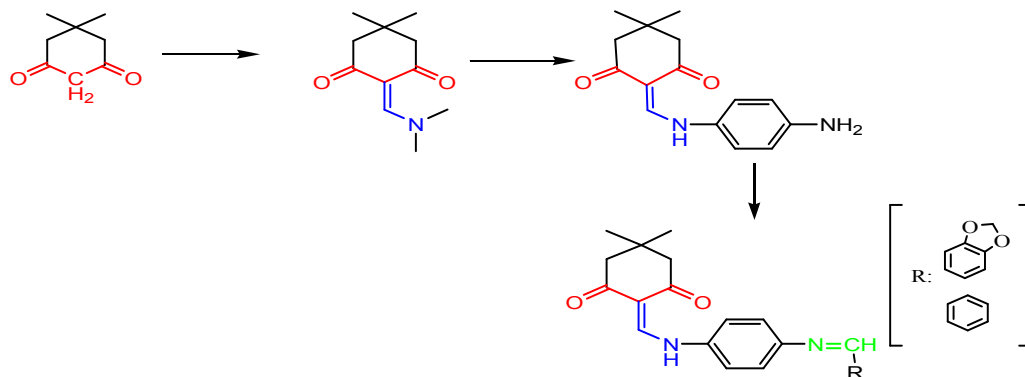


Figure 01 : La synthèse des matériaux organiques (bases de Schiff).

Les produits obtenus sont caractérisés par la spectroscopie UV-visible et la spectroscopie infrarouge.

Les mesures électriques effectuées sur nos produits ont révélé un caractère semi-conducteur avec une énergie de gap de l'ordre de 2.83 eV pour l'imine (7) et 2.80 eV pour l'imine (9). Les résultats des DRX, révèlent une structure de maille monoclinique pour l'imine (7) (quantité de produit suffisante).

Les mesures électriques montrent que la conductivité est de l'ordre de $4.26 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour l'imine (7) et $4.81 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour l'imine (9).

A travers ces mesures ; l'énergie d'activation est déterminée pour l'imine (7) 2.03 eV car l'évolution de la conductivité suit la loi d'Arrhenius. Nous pensons que le type de conduction concernant l'imine (9) est par saut, c'est typiquement un comportement habituelle aux matériaux organiques³⁷.

Par l'étude de la spectrophotométrie UV-visible, nous avons optimisé les propriétés optiques telles que le gap optique et l'absorbance des films élaborés par dip-Coating.

³⁷F. Yakuphanolgu, Physica B 393,2007,235-236.

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

- 1P.Cruz,E. Diez- Barra, A.Loupy, *TetrahedronLetters*, **1996**, 1113-1116.
- 2R. Scott, G. O. Rankin, J. P. Stables, M. S. Alexander, I. O. Edafiogho, V. A. Farrar, K. R. Kolen, J. A. Moore, L. D. Sims, A. D. Tonnut, *J. Med. Chem.* 1995, 38, 4033– 4043.
- 3J. V. Greenhill, *Chem. Soc. Rev.* **1977**, 277-294. b) A. A. Elassar, A. A. El-Khair, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 8463-8480. c) H. M. C. Ferraz, E. R. S. Gonçalo, *Quim. Nova*,**2007**, 30, 957-964.
- 4 S. V. Druzhinin, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, *Tetrahedron* 2007, 63, 7753-7808
- 5Z-H Zhang, J-Y. Hub. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 1447-1451.
- 6]C. J .Valduga., A .Squizani,.; H.-S. Braibante, *Synthesis***1998**, 1019.
- 7Wright, W. S.; Harris, R. R.; Kerr, S. J.; Green, M. A.; Pinto, J. D.; Bruin, M. E.; Collins, J. R.; Dorow, L. R.; Mantegna, R. L.; et al. *J. Med. Chem.* 1992, 35, 4061.
- 8Ohishi, H.; Iihama, T.; Ishimitsu, K.; Yamada, T. PCT Int. Appl. WO 92 00, 964 (C1. C07D 213/61), 1992; Chem. Abstr. 1992, 117,7806K.
- 9W. Lowe, B. Braun, B.Muller, *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, 31, 1577.
- 10 Y. Onural, *Chim. Acta. Turc.* **1991**, 19, 45.
- 11S. G. Hegde, C.R. Jones, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, 30, 1501.
- 12 R. Huisgen, K. Herbig, K. Siegel, H.Huber, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2526.
- 13 Y. Kase, M. Saita, K. Takahama, K. Masaki, T. Miyata, *Jpn. J. Pharmacol.* **1974**, 24,86.
- 14 a) I. O. Edafiogho, S. B. Kombian, K. V. V. Ananthalakshmi, N. N. Salama, N. D.Eddington, T. L. Wilson, M. S. Alexander, P. L. Jackson, C. D. Hanson, K. R. Scott, *J. Pharm. Sci.* **2007**, 96, 2509-2531. b) H. M. Gaber, M. C. Gabley, *ChemMedChem*.**2009**, 4, 1043-1050
- 15 T. Mahmud, R. Rehman, R. Hussain, M. Salman, U. Shafique, J. Anwar, U. Z. Waheed, A. Sana, *J. Chem. Soc. Pak.* **2011**, 33, 426-432.

- 16 K. Nikoofar, F. Yielzoleh, *Journal of Saudi Chemical Society*, **2018**, Pages 715-741.
- 17 M.G.A. Lusania, C.P.A. Maria, D.C.D. Joana, L.P.B. Maria, *Mutat. Res.-Gen. Tox. En* , **2000**, 131-137
- 18 H.B. Rasmussen, S.B. Christensene, L.P. Kirs, A. Karazmi, *Planta Med.* **2000**, 396- 397.
- 19 :T. Matsuzaki, A. Koiwai, *Agric. Biol. Chem.* **1988**, 2341-2342.
- 20 L.E. Francis, D.E. Douglas, *Res. Commun Chem. Pathl. Pharmacol*, **1977**, 357-364.
- 21 J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry, 1st ed., Oxford University Press*, **2001**, p. 532.
- 22 R.L. Shriner and H.R. Todd, *Org. Synth*, **1953**, 16-17.
- 23M-L, Silva, R. Teixeira, T.-C. Ramalho, *Arabian Journal of Chemistry*,**2020**, 13, 974–987
- 24 Y. Hitotsuyanagi, M. Fukuyo, K. Tsuda, M. Kobayashi, A. Ozeki, H. Itokawa, K. Takeya, *Bioorg. Med. Chem.* **2000**, 315-317.
- 25 H. Schiff , *Justus Liebigs Ann Chem*, **1864**, pp. 118-119
- 26Fensterbank L, Jullien L; *Document D'accompagnement De Chimie Organique*,**2007**, Université Pierre Et Marie Curie PCEM 1. 2007, P171, P109 La Science A Paris.
- 27 : P. Dematos, C. Bacani, W. Vilegas, E. Aparecida, Ilcemara de Sylloscólus *Mutation Research*, 719; 2011;47-50
- 28 F. Z. Chiboub Fellah .,**2008**., Synthèse et détermination structurale de complexes de métaux de transition et d'entités 3d-4f, thèse de doctorat ; Université Tlemcen.
- 29 Y. Ma, Y. Fan, D.Y. Wang., *International Journal of Applied Research et Studies*, **2005**,2278 – 9480,
- 30Sek, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2017**, 24–35.

31 S. Vijayalakshmi, S. Kalyanaraman, *Optical Materials*, **2013**, 35, 440–443.

32D.F. Swinehart, *J. Chem. Educ.*, 1962, 39, 333

33 36 Kadri

34D. Sek, M. Grucela-Zajac, M. Krompiec, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 175, **2017** 24–35.

35P. Scherrer, N.G.W. Gottingen, *Math-Pys. Kl*, 1918, 296–100.

36C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *J. Non Cryst. Sol.*, 147, **1992**, 424-436.

37F. Yakuphanolgu, *Physica B* 393, **2007**, 235-236.

Annexe

I. Les techniques spectrométries :

I.1. Spectroscopie IR :

La spectroscopie infrarouge Le rayonnement a été découverte en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel, est un outil d'analyse systématique qui peut être réalisé dans un temps court pour la caractérisation des différentes phases des échantillons.

Cette technique permet de donner des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement selon la fréquence du rayonnement incident (c'est-à-dire son énergie).

I.1.1. Principe spectroscopie IR :

Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre $12\ 800\ \text{cm}^{-1}$ et $10\ \text{cm}^{-1}$. La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain

IR proche: $1400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$.

IR moyen : $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$.

IR lointain : $400\text{-}200\text{cm}^{-1}$.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

Cette analyse envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

I.1.2. Description de dispositif IR :

Un spectromètre infrarouge dispersif comporte :

- Une source IR.
- Un emplacement échantillon.
- Un monochromateur avec réseaux et filtres passe bandes.
- Un détecteur.
- Un enregistreur.

L'échantillon est placé entre la source et le monochromateur de façon que l'émission propre de l'échantillon soit éliminée. Avec un tel instrument, l'obtention du spectre de transmission d'un échantillon nécessite trois étapes :

- L'enregistrement du spectre référence obtenu sous l'échantillon.
- L'enregistrement du spectre échantillon obtenu avec l'échantillon.
- Le calcul point par point, du rapport de ces deux courbes précédentes.

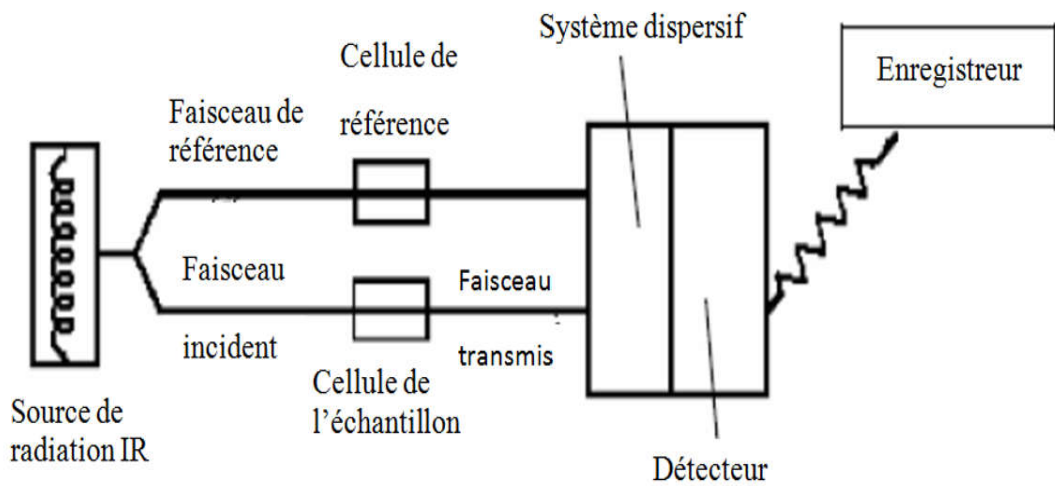


Figure 01: Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.



Figure 02 : L'appareil spectrophotomètre IR.

I.2. Diffraction des rayons X :

La Diffraction de Rayons X (DRX) sur poudre est une technique communément utilisée pour l'identification de phases cristallines dans un matériau. Les raies de diffraction du composé, propres à chaque structure cristalline, indiquent la nature des phases dans le composé.

Dans cette configuration, le faisceau incident fait un angle θ avec la surface de l'échantillon et le détecteur est en position 2θ par rapport au faisceau incident, comme indiqué sur la figure 03.

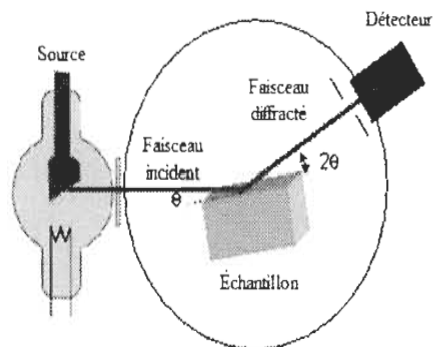


Figure 03 : le Schéma de montage d'un diffractomètre à rayons X.

I.3. Spectroscopie UV-Visible :

Spectroscopie UV-Visible montre les propriétés des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800nm. Les mesures d'absorption du rayonnement ultraviolet et visible sont très utilisées dans l'analyse quantitative d'un grand nombre d'espèces inorganiques et organiques³⁸.

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de la transmittance T ou de l'absorbance A de solutions. En général, la concentration C d'un analyse absorbant et l'absorbance, il existe une relation linéaire qui exprime par l'équation :

L'expression mathématique de la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \log P_0 - \log P = \varepsilon \times b \times c$$

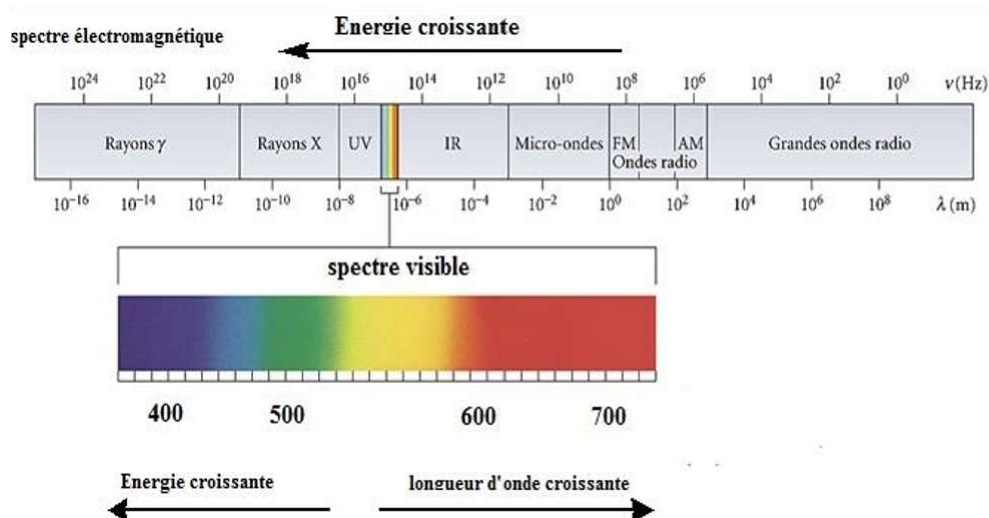


Figure 04 : Domaine de rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie

³⁸M. I. Degtev , L. I. Toropov, Zavods. Lab, 50 , 1984 ,No. 7,9

I.2.1. Dispositif expérimentales :

Les spectres d'absorption des différentes solutions du ligand ou des complexes, ont été enregistrés à l'aide d'un appareil spectrophotomètre Perkin-Elmer model Lambda 25, piloté par un ordinateur au moyen du programme UV-Winlab avec une cuve en quartz (Helman) de trajet optique égal à 1cm et d'autre appareil 6800 UV /Visible, spectrophotometer JENWAY (figure 2 et 3).



Figure 05 : *L'appareil 6800 UV /Vis. spectrophotometer JENWAY.*



Figure 06 : *L'appareil spectrophotomètre Perkin-Elmer model Lambda 25.*

II. Mesures électriques :

II.1. Conductivité :

La conductivité est la capacité d'une solution, d'un métal ou d'un gaz – autrement dit de tous les matériaux – à faire passer un courant électrique. Dans une solution, ce sont les anions et les cations qui transportent le courant alors que dans un métal ce sont les électrons.

Un certain nombre de facteurs entre en jeu pour qu'une solution conduise l'électricité :

- la concentration
- la mobilité des ions
- la valence des ions.
- la température.

La conductivité se mesure en appliquant un courant électrique alternatif (I) à deux électrodes immergées dans une solution et en mesurant la tension (V) qui en résulte. Lors de cette expérience, les cations migrent en direction de l'électrode négative, les anions se dirigent vers l'électrode positive et la solution se comporte comme un conducteur électrique.

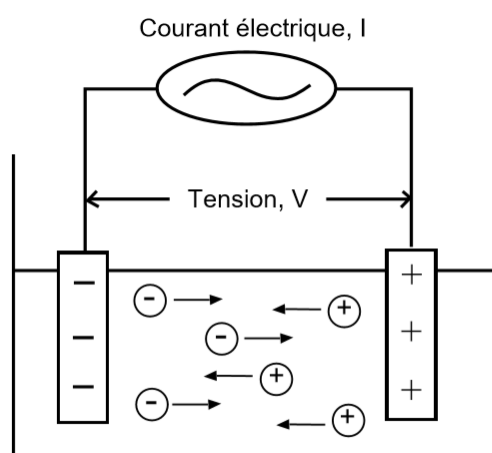


Figure 07 : *Migration des ions en solution.*

Résumé :

Dans ce travail de mémoire, nous avons synthétisés des dérivés d'énaminones pour aboutir à des imines.

Le travail comporte deux parties :

La première partie : la synthèse s'est produite en trois étapes. Les produits escomptés sont obtenus avec de bons rendements.

La deuxième partie : l'étude des propriétés électriques des composés caractérisés bien sur par les méthodes optiques IR, UV-visible et DRX pour une des imines synthétisées. Un essai de préparation des films à partir d'une base de *Schiff* a révélé un résultat prometteur pour une éventuelle continuité.

Mots clés : l'énaminone, l'imine, méthodes optiques, dip-coating.

Abstract:

In this memory work, we have synthesized derivatives enaminones to achieve imines.

The work has two parts:

The first part: the synthesis occurred in three stages. The expected products are obtained with good yields.

Second part: the study of the electrical properties of well-characterized compounds on by optical methods IR, UV-visible and XRD. An attempt to prepare the films from a Schiff base revealed a promising result for possible continuity.

Keywords: enaminone, imine, optical methods, dip-coating.