

La condensation de l'aniline et l'aniline substituée en trois positions de nitro sur l'aldéhyde salicylique nous a permis d'élaborer une série de bases de Schiff du type N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée. Le but consiste à étudier l'effet de la nature du substituant nitro (fortement attracteur) ainsi que l'effet de leur position (en ortho, méta et para par rapport à la fonction imine) sur la structure et l'acidité, ainsi que le pouvoir d'extraction de nos composés.

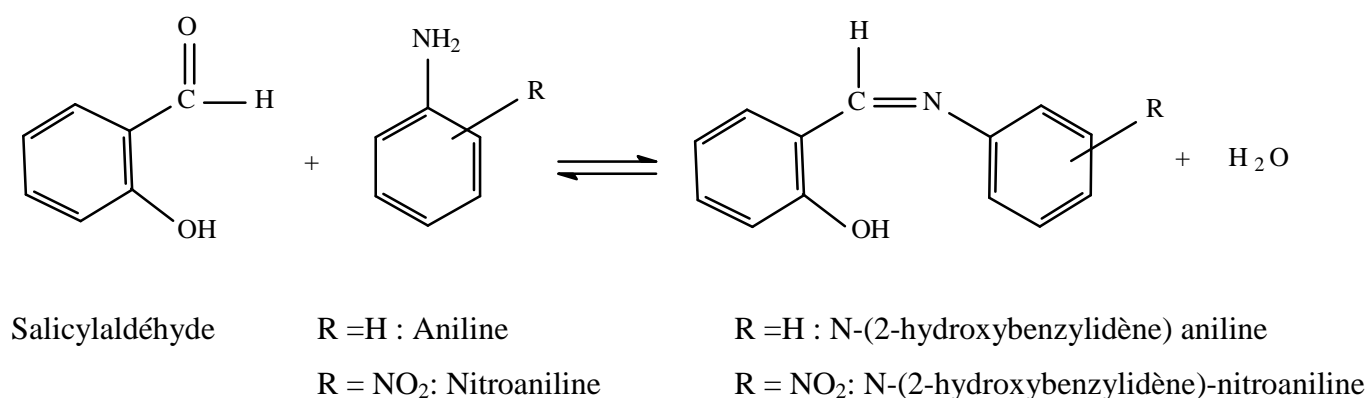
## II.1 PARTIE EXPERIMENTALE

### II.1.1 Technique et appareillages utilisés:

- Température de fusion : les points de fusion ont été déterminés sur un Buchi Melting Point B-540.
- Spectroscopie infra-rouge : les spectres IR ont été enregistrés sous forme de pastilles de KBr dans un spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400S entre 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ .
- Spectroscopie ultra-violet : les spectres pour nos composés ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV mini 1240 dans le chloroforme, en utilisant des cuves de quartz de 1cm d'épaisseur entre 500 et 200 nm avec une concentration de  $10^{-4}\text{M}$ .

### II.1.2 Mode opératoire

#### II.1.2.1 Synthèse de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée



L'ensemble des bases de Schiff ont été synthétisées selon le mode opératoire suivant [59]: Des quantités équimolaires d'aldéhyde salicylique et d'aniline sont dissoutes dans le minimum d'éthanol pur est placées dans un ballon tricol muni d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre gradué. L'ensemble est maintenu au reflux est sous agitation pendant environ deux heures. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporation. Le produit solide obtenu est alors filtré puis recristallisé deux fois dans le minimum d'éthanol pur, après il est placé dans un dessiccateur à chlorure de calcium pendant une journée.

## II.2 DISCUSSION DES RESULTATS

### II.2.1 Synthèse et caractérisation de la N-(2-hydroxybenzylidène) aniline substituée

L'ensemble des bases de Schiff ont été obtenues avec d'assez bons rendements variant entre 60 et 80 %.

Les points de fusion obtenus sont généralement en accord avec ceux publiés pour certaines bases de Schiff telles N-(2-hydroxybenzylidène)aniline non substituée et pour N-(2-hydroxybenzylidène)-2-nitroaniline [60].

L'identification des structures de nos composés a fait appel aux méthodes d'analyse classiques telle que la spectroscopie infra-rouge. Les résultats obtenus qui sont rassemblés dans le tableau 4 sont en accord avec ceux indiqués dans la littérature pour les composés analogues [61].

**Tableau 4 :** Caractéristique physique et spectroscopie IR de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline substituée

Bases de Schiff (X)	Rendement %	Aspect et couleur	T° de fusion (C°)	Spectroscopie IR $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
				C = N	OH
N2HBA	80	Cristaux jaunes	50 53 [60]	1616 1618 [62]	3445 3460 [63]
N2HB2NA	60	Poudre orange	65	1630 1635 [61]	3430
N2HB3NA	65	Paillettes jaunâtres	119	1604 1590 [64]	3480
N2HB4NA	70	Paillettes jaune-orange	146	1612	3440

Parmi les bandes les plus importantes caractérisant nos composés, les plus dignes d'être relevées sont celles correspondant aux groupements hydroxyle phénolique et azométhine (C = N). En effet, l'ensemble des bases de Schiff présentent un massif centré à environ  $3430\text{ cm}^{-1}$  et correspondant aux OH phénoliques.

La vibration de valence de la double liaison (C = N) de la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline est caractérisée par une bande au voisinage de  $1616\text{ cm}^{-1}$ . Et concernant la N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline la vibration de valence de la double liaison (C = N) est caractérisée par une bande variée entre  $1600\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  selon la position du groupement nitro sur la partie aniline.

Outre ces deux fonctions principales, les bandes de faibles intensités observées dans la région  $1560\text{ - }1600\text{ cm}^{-1}$  sont causées par les vibrations des squelettes (C = C) dans le plan et caractérisent généralement les structures aromatiques. Les vibrations des liaisons C – H dans ces mêmes structures aromatiques sont caractérisées par deux bandes relativement intenses à  $720$  et  $760\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Les spectres représentés par les figures (6 – 9).

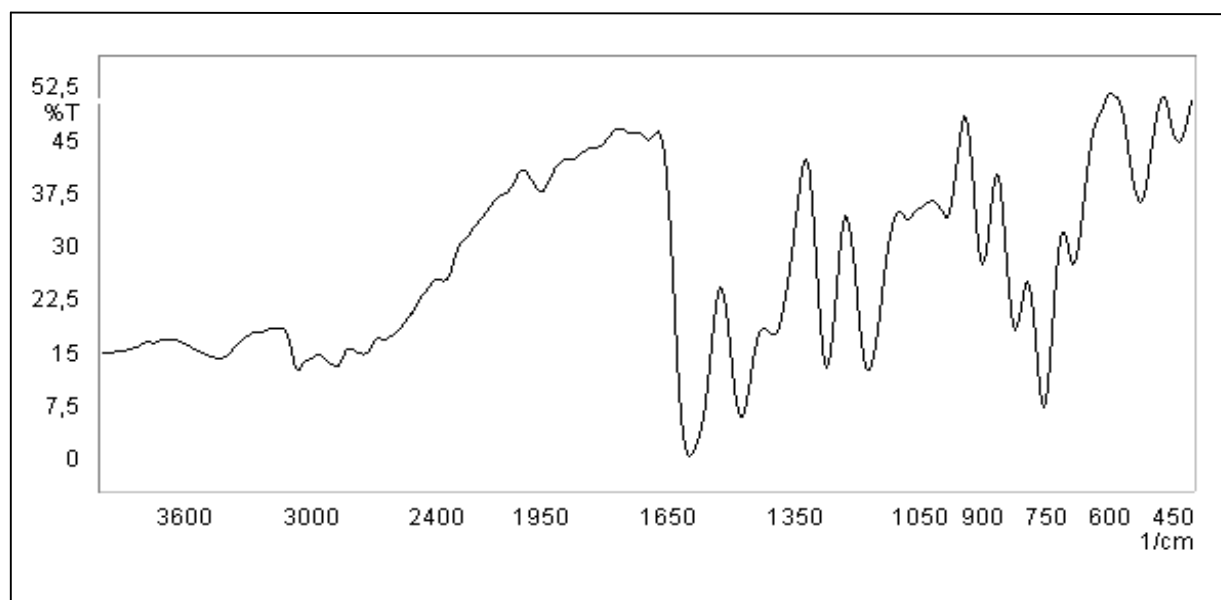


Figure 6 : Spectre IR de la N2HBA réalisé entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$

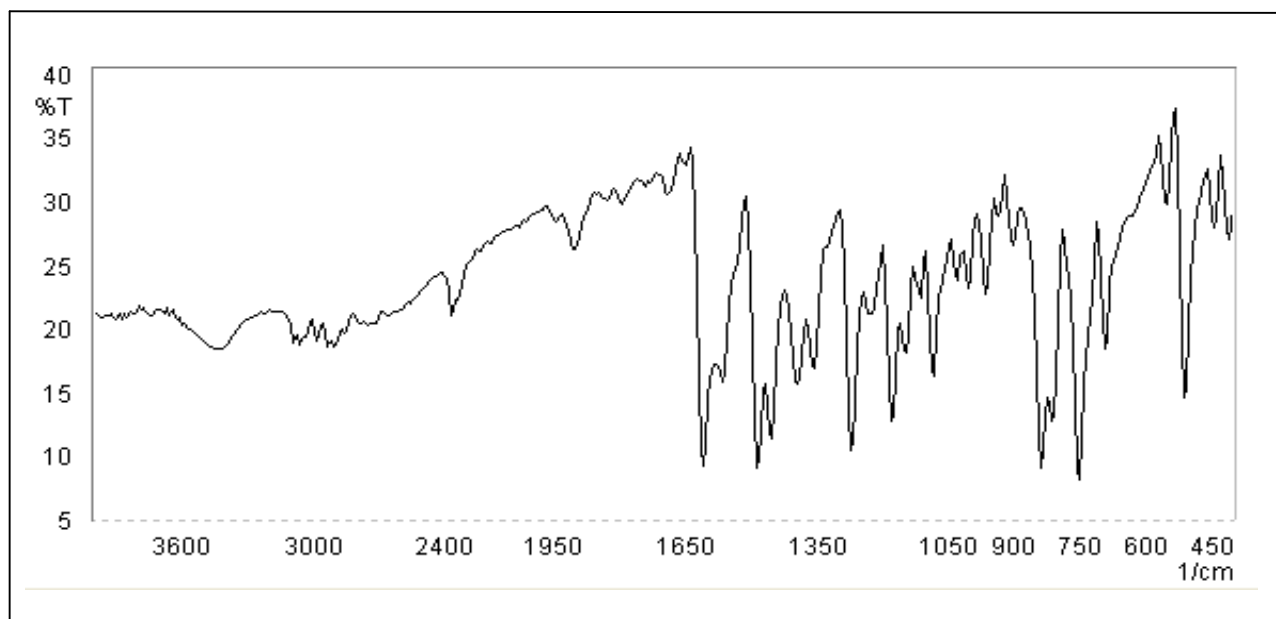


Figure 7 : Spectre IR de la N2HB2NA réalisé entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$

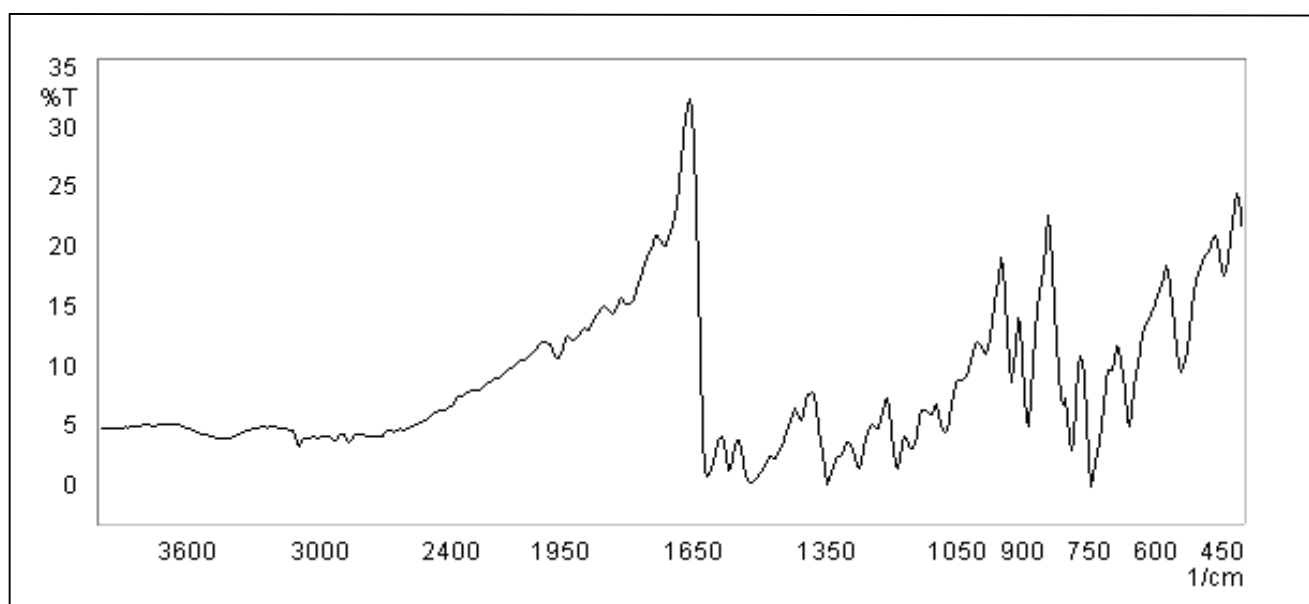


Figure 8 : Spectre IR de la N2HB3NA réalisé entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$

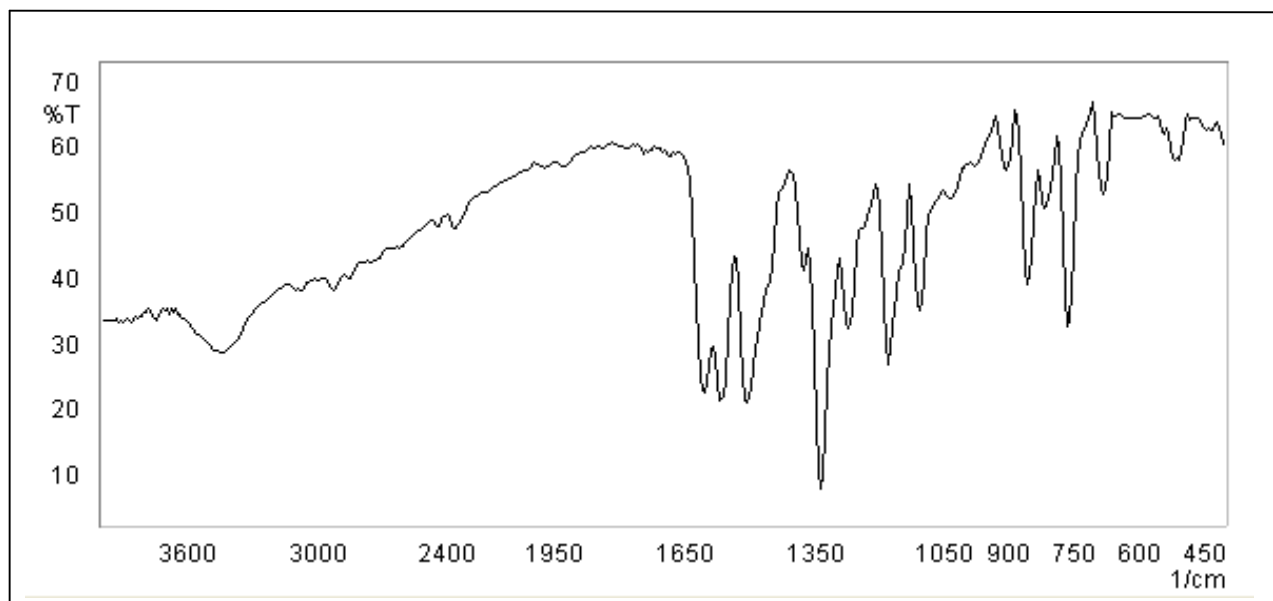
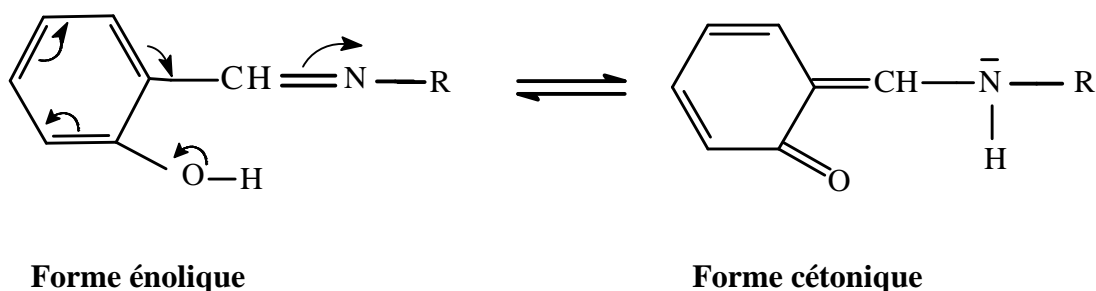


Figure 9 : Spectre IR de la N2HB4NA réalisé entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$

### II.2.2 Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique

La N (2-hydroxybenzylidène) aniline, de par leur groupement hydroxyle en  $\alpha$  de la fonction imine sont capables dans certaines conditions d'établir un équilibre entre deux formes tautomères, une forme énolique et une forme cétonique comme présente la figure suivante.



**Schéma:** Equilibre céto – énolique dans les N -(2-hydroxybenzylidène) aniline.

La présence de l'équilibre entre les deux formes structurales a été mise en évidence par R.S Selman, à travers l'absorption de certaines bases de Schiff dans le domaine UV – Visible entre 250 et 500 nm [65]

Il a été démontré empiriquement pour les bases de Schiff à structure purement énolique présentent des bandes en deçà de 400 nm, alors que celles adoptant la forme cétonique (en équilibre avec la structure énolique), absorbent en plus entre 450 et 500 nm.

Les spectres électroniques de nos composés ont été réalisés entre 200 et 500 nm dans le chloroforme. Afin de mettre en exergue l'effet de substituant nitro (fortement attracteur) ainsi que l'effet de leur position (en ortho, méta, para par rapport à la fonction imine). L'ensemble des spectres obtenus ont été réalisés sur des échantillons de concentration égale à environ  $10^{-4}$  M.

Nous remarquons que les deux ligands N-(2-hydroxybenzylidène) aniline et la N-(2-hydroxybenzylidène)-3-nitroaniline, absorbent en deçà de 400 nm, ces bases de Schiff ont des tants une structure purement énolique.

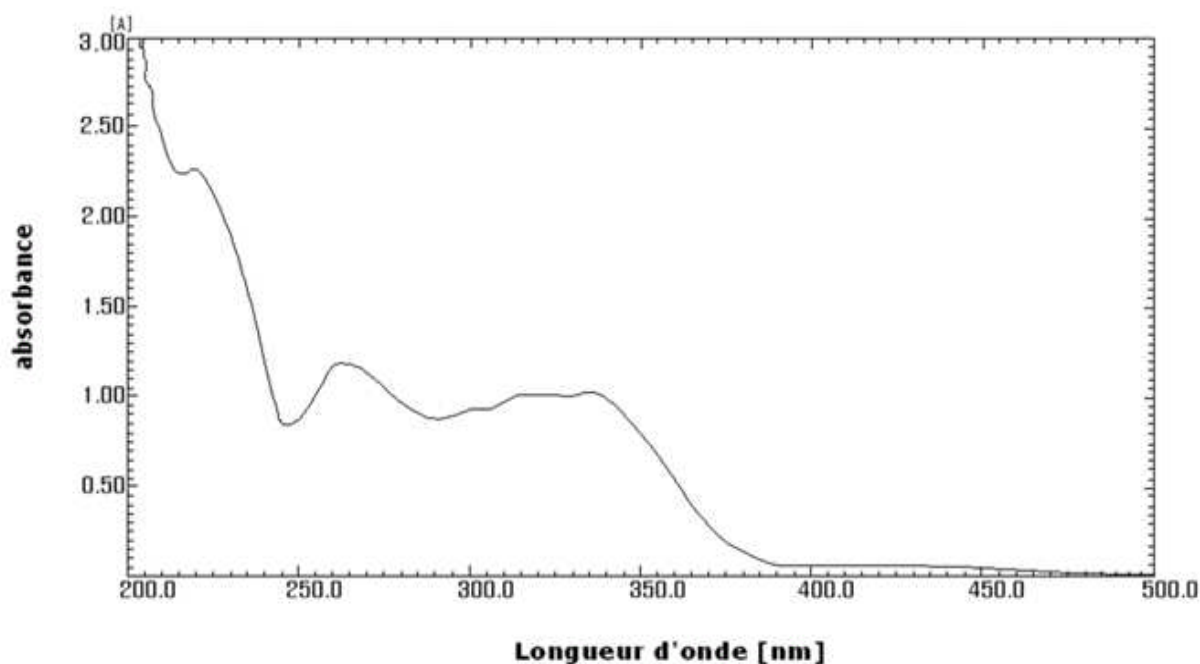


Figure 10 : Spectre électronique de la N2HBA dans le chloroforme.

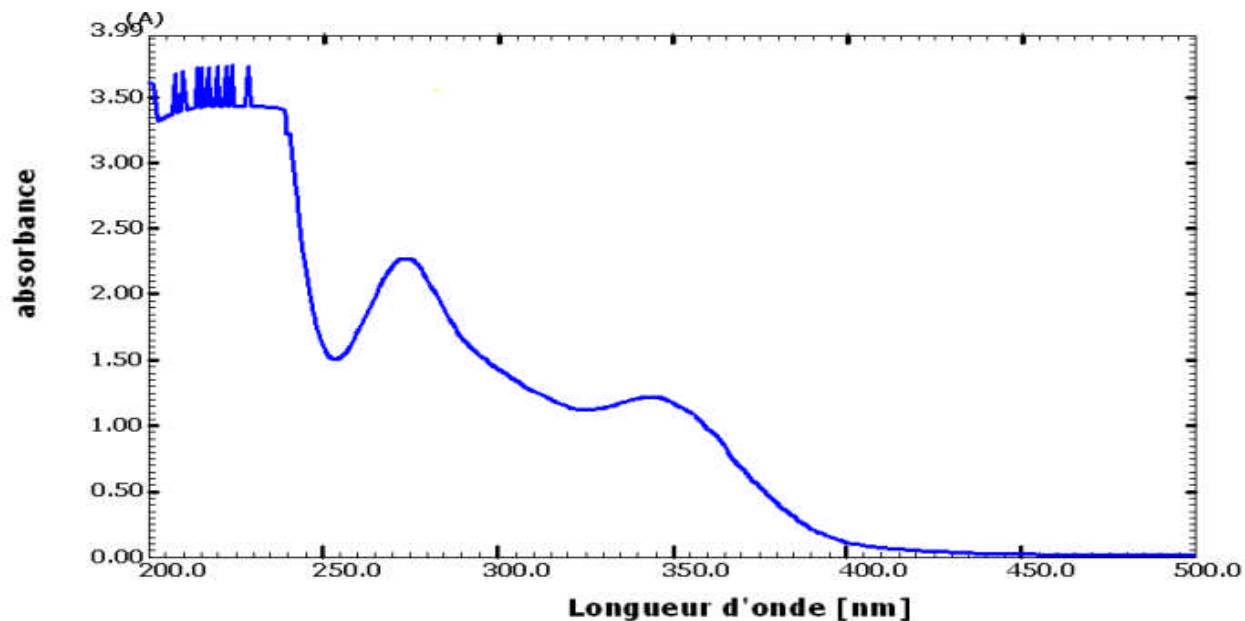


Figure 11 : Spectre électronique de la N2HB3NA dans le chloroforme.

Concernant la N-(2-hydroxybenzylidène)-2-nitroaniline et la N-(2-hydroxybenzylidène)-4-nitroaniline absorbent au delà de 400 nm donc les deux bases de Schiff adoptent une forme cétonique (en équilibre avec la structure énolique) [66-67].

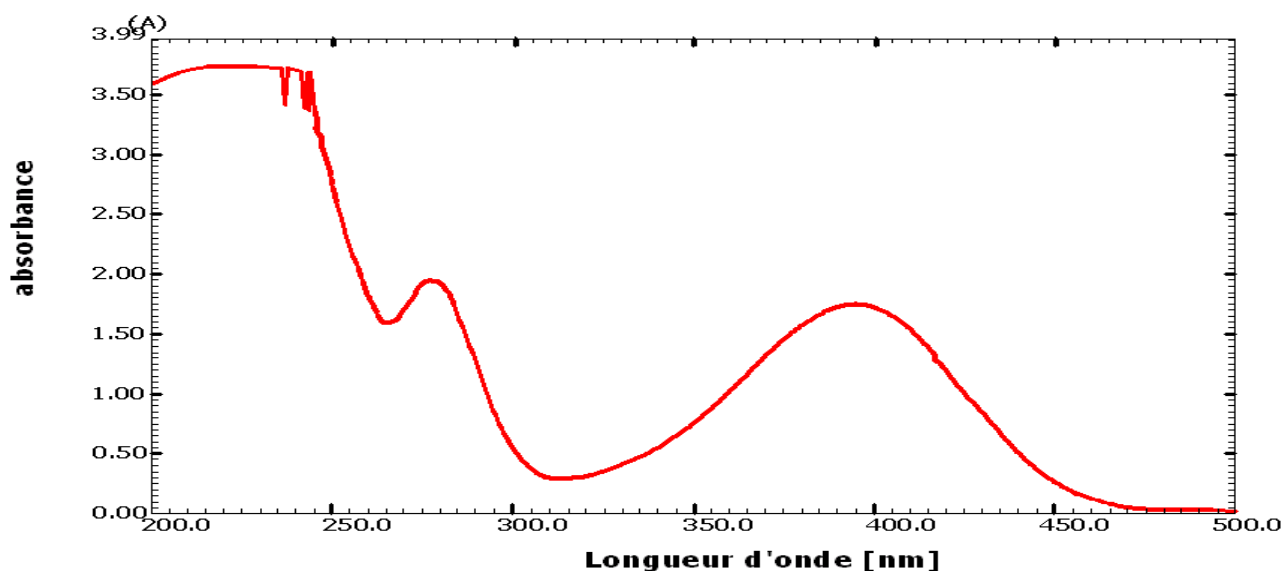


Figure 12 : Spectre électronique de la N2HB2NA dans le chloroforme.

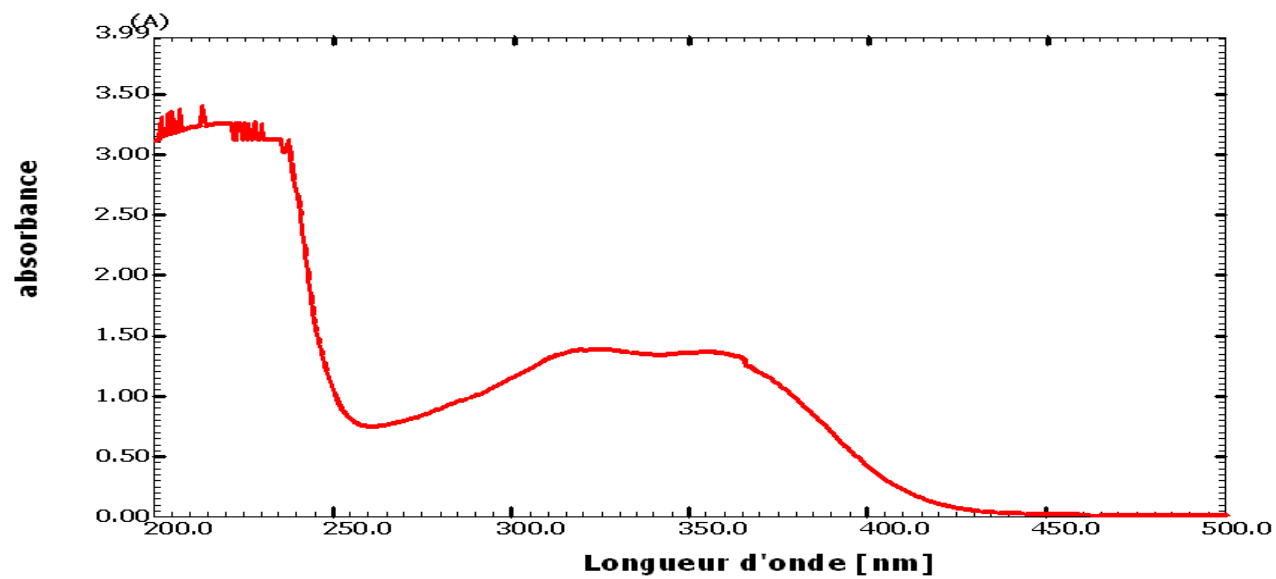


Figure 13 : Spectre électronique de la N2HB4NA dans le chloroforme.