

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITE FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

N° attribue par la bibliothèque :

THÈSE

En vue de l'obtention du grade de

Docteur en sciences

Dans la spécialité chimie inorganique

Option : Cristallochimie

Préparée à L'U.R CHEMS

Présentée par Mlle MOUSSA SLIMANE NABILA

Nouvelles ortho hydroxy bases de Schiff :

Synthèse, structure et application

Devant la commission d'examen formée de : 10/07/2019

Mme. C. BEGHIDJA.....Présidente

Professeur. Université des frères Mentouri- Constantine1

Mme A. CHEROUANA.....Rapporteur

Professeur. Université des frères Mentouri- Constantine1

Mlle. F. SETIFI.....Examinatrice

Professeur. Université de Sétif

Mr M. MOUKHTARI.....Examineur

Professeur. Université d'Oum El Bouaghi

Année : 2019

DÉDICACE

Les louanges sont à Allah seigneur des mondes qui m'a comblé de grâce en me permettant d'achever en bonne santé ce modeste travail que je dédie :

A ceux que j'aime du fond de mon cœur, à qui je dois la vie et qui n'ont cessé, à aucun moment, de me soutenir et de m'encourager par leurs prières et

leurs sacrifices : Mes cher parents ;

Mon frère NASRODDINE

Mes sœurs WIDED et NADJOUA

A mes neveux RAID et IYAD ; A ma nièce NOUR

A NADJEH et NESRINE et tous mes amis

A tous ceux qui ont contribué un jour à mon éducation et formation,

Je dédie ce travail.

M. S. NABILA

Remerciements

Mes plus chaleureux remerciements vont vers **Mme. Aouatef Cherouana**, qui m'a fait l'honneur d'encadrer ce travail et lequel elle n'a ménagé aucun effort malgré ses nombreuses responsabilités. Je lui exprime aussi toute ma gratitude pour son apport scientifique et sa compétence.

Je remercie vivement les membres de mon jury, en premier lieu **Mme le professeur C. Beghidja**, qui m'a fait l'honneur de présider Mon jury.

J'exprime mes sincères reconnaissances à **Mademoiselle le professeur F. Setifi** de l'université Ferhat Abbas de Sétif, pour avoir bien voulu faire le déplacement et examiner cette thèse, et pour l'intérêt qu'elle porte à mon travail.

J'exprime tout particulièrement mes sincères remerciements à **monsieur le professeur M. Mokhtari** pour avoir bien voulu faire le déplacement et juger cette thèse et nous faire bénéficier de son expérience scientifique.

J'ai été particulièrement sensible à leur lecture attentive de ma thèse ainsi qu'à la réelle attention qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à remercier aussi **Slimane Dahaoui (Allah yarahmou)** et **Emmanuel Wenger** pour leur aide dans la collecte de données de diffraction, le **Professeur Foudil Khelifa**, directeur du Laboratoire d'hygiène de la Wilaya de Constantine, pour l'utilisation du centre antimicrobien et des biologistes, **Zine Faiza, Haïf Maya et Belhaffaf Mouni** pour leur aide.

Merci aussi à ceux qui ont participé à mon travail de thèse ; je pense particulièrement à **Benarous Nesrine**.

Merci à mes frères et sœurs que Dieu m'a données sur le chemin de l'aventure, tous les membres de l'unité de recherche **CHEMS**.

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	9
<i>Références bibliographiques</i>	11
Première partie : Etude Bibliographique Sur Les Bases De Schiff Et Les Dérivés Hydroxylés Aromatiques.	13
I. Introduction	14
II. Généralités sur les bases de Schiff	15
II.1. Définition d'un ligand base de Schiff.....	15
II.2. Protocole générale de synthèse d'une base de Schiff :	15
II.3. Synthèse d'une base de Schiff.....	16
III. Aromatiques Hydroxylées bases de Schiff :	20
1. Bases de Schiff Orthohydroxylées.....	23
2. Formes tautomères des bases de Schiff	30
3. Intérêts biologiques	34
IV. Classification des bases de Schiff	39
1. Les bases de Schiff aliphatiques :.....	39
2. Les bases de Schiff aromatiques :.....	41
3. Les bases de Schiff mixtes :	43
3.1. Aldéhyde Aromatique :	44
3.2. Amine Aromatique :	47
Références	49
Appareillages et techniques utilisés	58
I. Point de fusion	58
II. Techniques Spectroscopiques	58
II.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	58
II.2. Spectroscopie UV-visible.....	58
III. Diffraction des rayons X	58

Chapitre 1 : Synthèse et caractérisation de trois bases de Schiff dérivées de l'ortho-aminophenole et le 2-Amino-4-tert-butylphenol.....	61
I. INTRODUCTION.....	62
II. Synthèse des ligands L1, L2 et L3 :.....	63
II.1. Propriétés physiques des trois composés "L1", "L2" et "L3" :.....	64
III. Propriétés spectroscopiques.....	64
III.1. La spectroscopie infrarouge :.....	64
III.2. Spectroscopie Ultraviolette - Visible (UV/Vis) :.....	65
IV. Etude structurale par diffraction RX du ligand "L1", "L2" et "L3"	66
IV.1. Condition d'enregistrement et affinement de la structure :.....	66
IV.2. Unités asymétriques :.....	68
IV.3. Réseau de liaisons hydrogène dans les trois composés :.....	71
V. Conclusion :	78
References.....	79
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff dérivées de : (2-Amino-4-chlorophenol)	83
I. INTRODUCTION.....	84
II. Synthèse des bases de Schiff :.....	84
II.1. Propriétés physiques des composés.....	85
III. Propriétés spectroscopiques.....	85
III.1. La spectroscopie infrarouge :.....	85
III.2. Spectroscopie Ultraviolette - Visible (UV/Vis) :.....	87
IV. L'étude structurale des bases de Schiff "L4", "L5" et "L6".....	88
IV.1. Condition d'enregistrement et affinement de la structure :.....	88
IV.2. Unité asymétrique :.....	90
IV.3. Réseau de liaisons hydrogène :.....	93

V.	Conclusion	100
	Références	101
	Chapitre III : Synthèse et caractérisation d'une nouvelle base de Schiff dérivé de salicyaldéhyde	105
I.	INTRODUCTION	106
II.	Synthèse :	106
	<i>II.1. Propriétés physiques du composé "L7"</i>	<i>107</i>
III.	Propriétés spectroscopiques	107
	<i>III.1. La spectroscopie infrarouge :</i>	<i>107</i>
	<i>III.2. Spectroscopie Ultraviolette - Visible (UV/Vis) :</i>	<i>108</i>
IV.	Etude structurale par diffraction RX	109
	<i>IV.1. Condition d'enregistrement et affinement de la structure :</i>	<i>109</i>
	<i>IV.2. Unité asymétrique :</i>	<i>111</i>
	<i>IV.3. Réseau de liaisons hydrogène :</i>	<i>114</i>
V.	Conclusion	118
	Références	119
	Troisième partie : Evaluation de l'activité antibactérienne	123
I.	Etude bibliographique sur l'activité antimicrobienne	118
1.	Introduction	118
2.	Généralités sur les bactéries :	118
	<i>2.1. Définition d'une bactérie :</i>	<i>119</i>
	<i>2.2. Structure de la bactérie :</i>	<i>121</i>
3.	Test de l'Activité antimicrobienne	122
	<i>3.1. Description des bactéries étudiées</i>	<i>122</i>
	<i>3.2. Concentration minimale inhibitrice (CMI) :</i>	<i>125</i>
	<i>3.3. Méthodes d'étude in vitro</i>	<i>125</i>
	3.3.1. Méthodes de dilution :	125

3.3.2.	Méthodes de diffusion antibiogramme standard :	126
4.	Les antibiotiques "classification et mode d'action des antibiotiques" :	127
4.1.	Mode d'action des Antibiotiques sur les bactéries :	127
4.2.	Classification des antibiotiques	128
II.	Etude expérimentale :	128
1.	Matériels et méthodes	129
1.1.	Matériels :	129
1.1.1.	Les produits à tester (bases de Schiff) :	129
1.1.2.	Les souches bactériennes	129
1.2.	Méthode du test de sensibilité	130
1.2.1.	Préparation des dilutions des bases de Schiff	130
1.2.2.	Préparation de la suspension antimicrobienne	130
1.2.3.	Protocole expérimental de l'essai d'activité antibactérienne « Méthode des puits »	131
2.	Résultats et discussion "Evaluation de l'activité antibactérienne" ..	134
2.1.	Résultats des tests antibactériens :	134
2.2.	Discussion :	141
3.	Conclusion	143
	Références	144
	Conclusion générale :	149
	PUBLICATION	150

ANNEXES 162

Résumé 186

Summary 186

ملخص 186

***Introduction
générale***

Introduction générale

Les bases de Schiff sont des composés contenant le groupe azomethine (-HC=N-) connus comme imines. Elles ont été rapportées pour la première fois par Hugo Schiff en 1864 et sont produites de la condensation des cétones ou des aldéhydes avec des amines primaires [1]. La formation de la base de Schiff a lieu généralement sous l'effet catalytique d'un acide, d'une base ou avec la chaleur. Les bases de Schiff les plus communes sont des solides cristallins faiblement basiques [2-3].

Vu leurs propriétés physico-chimiques très variées, ces composés sont utilisés dans différents domaines de la chimie, à savoir, la catalyse, l'extraction liquide-liquide et en corrosion, où ils sont utilisés comme inhibiteurs [4-7].

Depuis quelques années, la résistance des bactéries aux antibiotiques et la toxicité des antioxydants synthétiques posent de sérieux problèmes en thérapeutique. Ceci a poussé les chercheurs de développer de nouveaux agents antibactériens.

L'étude des composés bases de Schiff a connu un développement considérable, dû à la mise en évidence de leurs activités biologiques. L'utilisation de ces composés chimiques dans la synthèse de nouveaux produits biologiquement actifs contribuerait par ailleurs au développement de la recherche et à la découverte des nouveaux médicaments [8,9].

Dans les dérivés de l'azomethine, la liaison C=N est essentielle pour l'activité biologique, plusieurs azomethine ont été rapportées possèdent des activités antibactériennes, antifongiques, anticancéreuses et diurétiques remarquables [10-12].

Les données de la littérature indiquent que les bases de Schiff possèdent un large champ d'activité biologique et plus particulièrement dans le domaine anti-inflammatoire et analgésique [13,14].

Dans ce contexte, notre travail est consacré à la synthèse des ligands base de Schiff ; à la détermination de leurs structures à l'aide des méthodes spectroscopiques et la diffraction des rayons X. ainsi qu'à l'évaluation de leur activité biologique.

Après une introduction générale visant les objectifs du travail réalisé, la présente thèse compris trois parties décrites ci-dessous.

Dans la première partie, nous avons effectué une étude bibliographique portant sur les bases de Schiff en se basant sur les bases de Schiff dérivés d'hydroxyles aromatiques. Le comportement des bases de Schiff en vue de la tautomérie et leurs formes céto-énolique ainsi que l'intérêt biologique ont été décrit dans cette partie.

La deuxième partie expérimentale, englobe la synthèse, l'analyse spectroscopique infrarouge et U.V visible et l'étude cristallographique par diffraction des rayons X des nouveaux composés obtenus. Elle est constituée de trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré essentiellement à la synthèse et la caractérisation de la (*E*)-2-((2,4-dichlorobenzylidene) amino)phenol et la (*E*)-2-((4-nitrobenzylidene) amino)phenol dérivé de 2-aminiphenole et la (*E*)-2-((2,6-dichlorobenzylidene) amino)-4-tertbutylphenol dérivé de 5-tert-butyl-2-hydroxyaniline.
- Le deuxième est consacré à la synthèse et caractérisation des composés bases de Schiff dérivé de : (2-Amino-4-chlorophenol) à savoir la (*E*)-2-((4-nitrobenzylidene) amino)-4-chloro phenol, la (*E*)-2-((2-nitrobenzylidene) amino)-4-chloro phenol et la (*E*)-2- ((2,6-dichlorobenzylidene) amino)-4-chloro phenol.
- Le troisième chapitre est réservé à une imine préparée à partir de la condensation de l'amine aromatique primaires 3'-aminoacetophenone à savoir la 1-{3-[(*E*)-(2-hydroxybenzylidene) amino] phenyl}ethanone.

La troisième partie inclut une étude bibliographique concernant l'évaluation de l'activité antibactérienne et une partie expérimentale biologique qui met en évidence l'évaluation de l'activité antibactérienne des dérivés ortho hydroxybases de Schiff contre quatre bactéries à savoir une Gram(+) la (*Staphylococcus aureus*) et Gram(-) (*Escherichia Coli*, *Proteus mirabilis* et *Salmonella typhi*).

Enfin, cette thèse sera terminée par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées.

Références bibliographiques

1. H. Schiff, Ann. Chem. (1864), 131, 118.
2. DAR KEBIRA Fatma ; mémoire de magistère ; université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen. 2013.
3. Dr. Tariq Mahmud. Synthesis and Characterization of the Amino Acid Schiff Bases and their complexes with copper (II). School of chemistry, University of Manchester, UK.
4. A. Gennaro, A. A. Isse, F. Maran, J. Electroanal. Chem. (2001), 507, 124.
5. Z. Hussain, E. Yousif, A. Ahmed and A. Altaie. Organic and Medicinal Chemistry Letters, (2014), 44(1), 1-4.
6. MY Belghit, A Moussi, D Barkat. J. Eng. Sci. and Tech (IJEAS). (2017), 12 (6), 1709-1722.
7. MY Belghit, Z Nedjar, A Moussi, D Barkat. International Journal of Engineering and Applied Sciences. (2017), 4(6), ISSN: 2394-3661.
8. S. Kumar, D.N. Dhar, P.N. Saxena. J. Sci. Ind. Res. (2009), 68, 18.
9. Akila, B., & Xavier, A. (2019). Amalgamation of Novel Schiff Base Ligand and Its Transition Metal Complexes and Their Biological Activity. International Research Journal of Pure and Applied Chemistry (irjpac). (2019), 18(2), 1-13
10. C. T. Barboiu, M. Luca, C. Pop, E. Brewster, M.E. Dinculescu. Eur.J.Med.Chem. (1996), 31,597.
11. S. Gaur, Assian J. chem. (2003), 15(1), 250.
12. Akif E. Parlak, H. Cakmak, S. Sandal, B. Yilmaz, M. Sekerci, Z. Karagöz Genc, M. Tuzcu, M. Karatepe. J Biochem Mol Toxicol. (2019), 30(2),
13. P. B. Khedekar, R. H. Bahekar, R. S. Chopade, S. N. Umathe, A. R. Ram. Rao and K. P. Bhusari., Arzneim- Forsch. Drug Res. (2003), 53(9), 640-64.
14. P. Vicini, A. Geronikaki, M. Incerti, B. Busonera, G. Poni, C. Alba Cabras and P. La Colla. Bioorganic & Medicinal Chemistry. (2003), 11, 4785-4789.

PREMIÈRE PARTIE

**Première partie : Etude Bibliographique
Sur Les Bases De Schiff Et Les Dérivés
Hydroxylés Aromatiques.**

I. Introduction

Les bases de Schiff (imines) ont été rapportées et nommées pour la première fois par Hugo Joseph Schiff, chimiste allemand naturalisé italien (1834 – 1915) [1].

En Italie, Schiff a d'abord obtenu un poste à Pise, où, en 1864, il étudie l'action de l'aniline sur les aldéhydes, l'acétaldéhyde, le valéraldéhyde, le benzaldéhyde et le cinnamaldéhyde, et il a découvert que les imines étaient formées [2].

Les bases de Schiff sont des composés de formule générale $R_1R_2C=NR_3$ dont les radicaux R_1 , R_2 et R_3 peuvent être des groupements alkyles, cyclo-alkyles ou des noyaux aromatiques [3]. Le plus souvent, R_1 ou R_2 est un atome d'hydrogène.

L'étude de ces composés a connu un essor considérable durant les trois dernières décennies, suite à la mise en évidence de leurs diverses applications dans plusieurs domaines, et à la mise en évidence de leurs activités pharmacologiques [4,5]. De même ils se sont avérés d'excellents agents antimicrobiens et antiviraux [6], conduisant plusieurs chercheurs à entreprendre des recherches dans ce domaine.

Certaines bases de Schiff portant des groupes aryle ou un résidu hétérocyclique, et possédant d'excellentes activités biologiques ont attirés l'attention de nombreux chercheurs ces dernières années [7-10].

Les bases de Schiff dérivées d'amines aromatiques et d'aldéhydes aromatiques ont une grande variété d'applications dans de nombreux domaines, par exemple, la chimie biologique, inorganique et analytique [11].

Les bases de Schiff ont un certain nombre d'applications, à savoir la détection d'aldéhydes ou de cétones, la purification de composés carbonyle ou amino, ou la protection de ces groupes lors de réactions de complexation. Ils forment également des unités de base dans certains colorants [12].

Les bases de Schiff sont utilisées dans les capteurs optiques et électrochimiques, ainsi que dans les méthodes chromatographiques permettant de donner une sélectivité et une sensibilité accrues [13,14].

Ces composés occupent une place importante dans la chimie de coordination des métaux de transition [15-19], en particulier, les ligands appartenant à la famille des composés qui contiennent dans leur sphère un dérivé carbonyle. En 1933 Pfeiffer et

ses collaborateurs [20] ont réalisé la première synthèse des complexes bases de Schiff avec des ligands tétra-dentés portant un pont éthyldène.

II. Généralités sur les bases de Schiff

II.1. Définition d'un ligand base de Schiff

Ligand vient du verbe latin ("ligare" qui veut dire lier). Les ligands base de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, qui permet d'attaquer facilement les centres actifs de faibles densité électronique [21].

Une base de Schiff est définie comme tous produits issus de la réaction entre un composé carbonilé et une amine primaire [1] (figure 1).

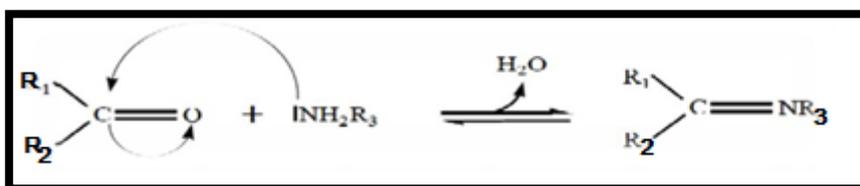


Figure 1 : Synthèse des bases de Schiff

Comme cité précédemment, les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $R_1R_2C=NR_3$, où R est une chaîne organique. Dans cette définition, la base de Schiff est synonyme d'**azométhine**. Certains restreignent la définition aux aldimine secondaires (azométhine où le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), et ont donc pour formule générale $RCH=NR'$ (figure 2).

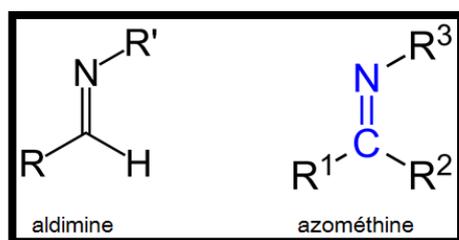


Figure 2 : Structure générale d'une base de Schiff.

II.2. Protocole générale de synthèse d'une base de Schiff :

Les bases de Schiff constituent une classe importante dans la chimie organique, elles sont formées par une réaction de condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone sur l'amine primaire qu'elle soit aliphatique ou aromatique accompagnée par l'élimination d'une molécule d'eau [22-26] comme cela est illustré par le schéma suivant :

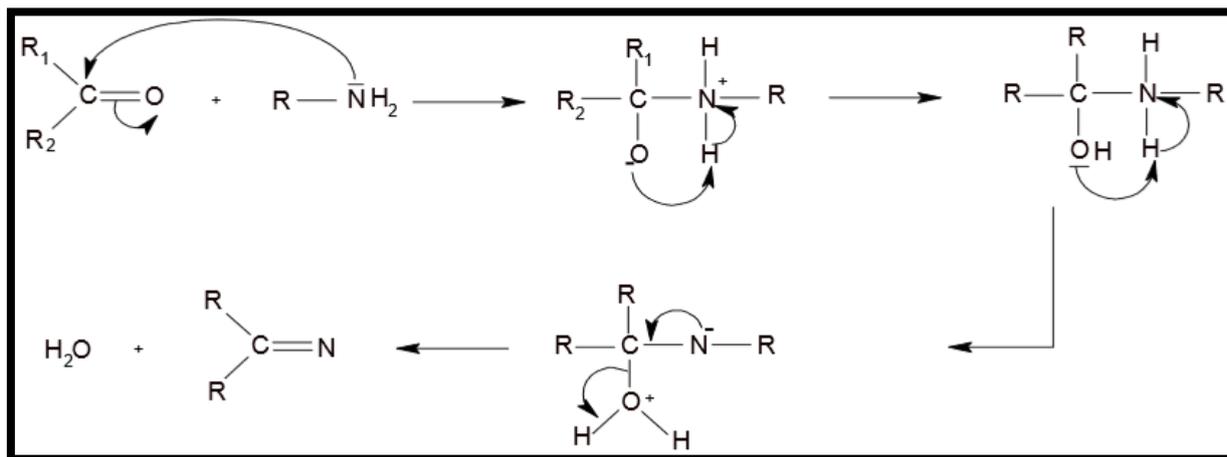


Schéma 1 : Réaction de formation d'une base de Schiff [27].

Les bases de Schiff issues de la condensation des aldéhydes aliphatiques sont moins stables et facilement polymérisables [28-31]. D'ailleurs les aldéhydes aromatiques ayant une véritable conjugaison sont plus stables. En général, les aldéhydes réagissent plus rapidement que les cétones dans les réactions de condensation, car le centre de réaction des aldéhydes est stériquement moins gêné que celui de la cétone [32]. De plus, le carbone supplémentaire de la cétone donne une densité électronique au carbone d'azométhine et rend ainsi la cétone moins électrophile comparée aux aldéhydes [33].

Les bases de Schiff les plus étudiées, sont obtenues par condensation de salicyldaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine en raison de leurs caractéristiques photochromiques intéressantes et thermo-chromiques à l'état solide [34]. Il existe de nombreuses études publiées rapportant les caractéristiques liées aux bases de Schiff [35-38].

II.3. Synthèse d'une base de Schiff

Les bases de Schiff peuvent être synthétisées à partir d'amines aromatiques et d'un composé carbonyle par addition nucléophile formant un hémiaminal (ou hémiaminoacétal), suivi par une déshydrations pour former une imine.

Mécaniquement, la synthèse d'une imine est très proche de celle d'un acétal. La différence entre les deux réactivités est une élimination intramoléculaire dans le cas des

imines, alors que c'est une substitution nucléophile qui se produit avec les alcools. Le résultat de cette réaction final est un composé dans lequel le groupe C=O est remplacé par un groupe C=N.

La formation d'une imine comporte deux étapes principales :

- **La première étape** : consiste en une addition nucléophile d'une amine primaire sur la fonction carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone, suivie d'un transfert de proton entre l'azote et l'oxygène conduisant à un carbinolamine. (schéma 2) [39].

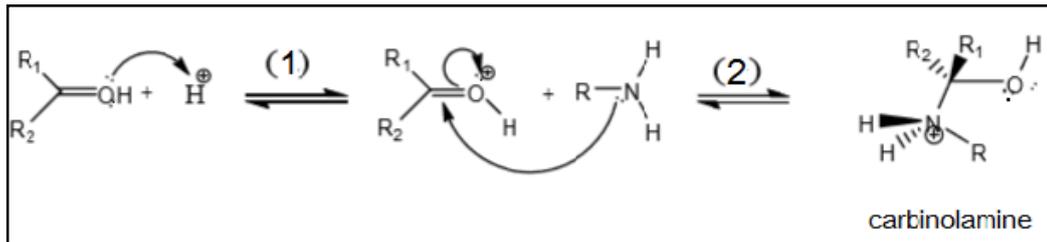


Schéma 2 : Etape (1) Formation du carbinolamine.

(1) : Activation du caractère électrophile du dérivé carbonyle par protonation de l'atome d'oxygène.

(2) : Attaque nucléophile de l'amine sur le dérivé carbonyle protoné.

- **La deuxième étape** : consiste en la protonation de l'atome d'oxygène de carbinolamine qui transforme l'hydroxyle (-OH) en un groupement partant (-OH₂⁺) qui peut être éliminé par le basculement du doublet électronique libre de l'azote. L'ion iminium ainsi formé conduit à l'imine par simple déprotonation. (schéma 3) [39].

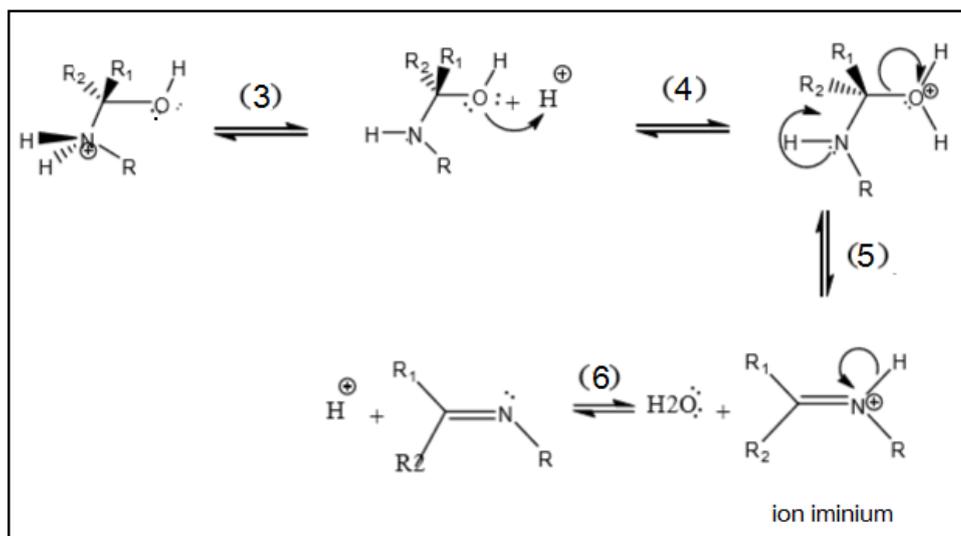
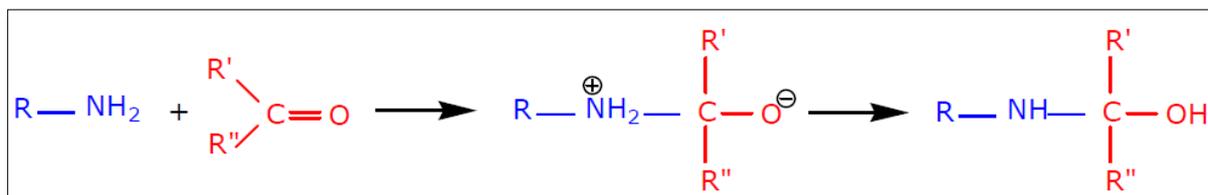


Schéma 3 : Mécanisme réactionnel général de formation des imines [39].

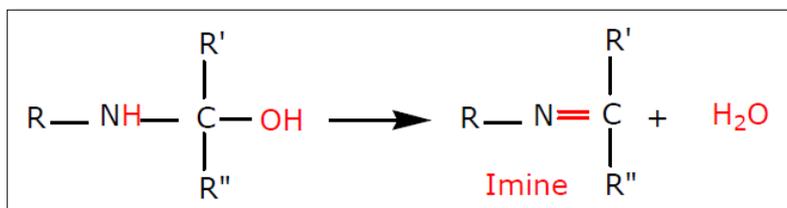
(3) : Déprotonation ; (4) : Protonation de l'atome d'oxygène. ; (5) : Elimination intramoléculaire d'eau. ; (6) : Déprotonation de l'iminium.

Remarque :

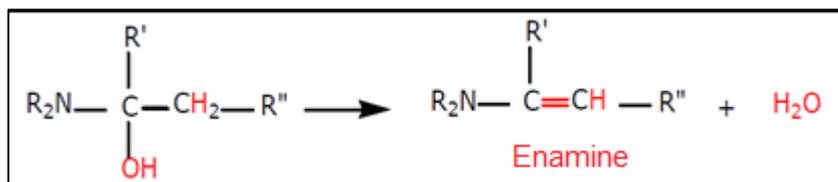
- 1) Lors la formation d'une imine la stéréochimie peut être soit trans "Z" [40, 41] ou "E" [42, 43]. La réaction se fait avec catalyse acide et en enlevant l'eau du milieu.
- 2) Pour les composés ayant une liaison azométhine HC = N, la configuration "E" est la plus stable thermodynamiquement [44].
- 3) Les amines primaires et secondaires, en raison de leur caractère nucléophile, peuvent s'additionner sur la double liaison C=O des cétones et des aldéhydes pour donner un α-aminoalcool.



- Si l'amine est primaire, l'α-aminoalcool se déshydrate spontanément et il se forme une imine que l'on appelle « base de Schiff » :



- Si l'amine est secondaire, l'α-aminoalcool ne se déshydrate que s'il existe un H en plus de l'alcool sur un des groupements fixé sur le carbonyle et il se forme une énamine.



- **Exemple :** Quelques exemples de mécanismes réactionnels de la synthèse d'une base de Schiff.

1. Bases de Schiff aliphatique dérivée de l'éthylamine et le propane-aldéhyde [45].

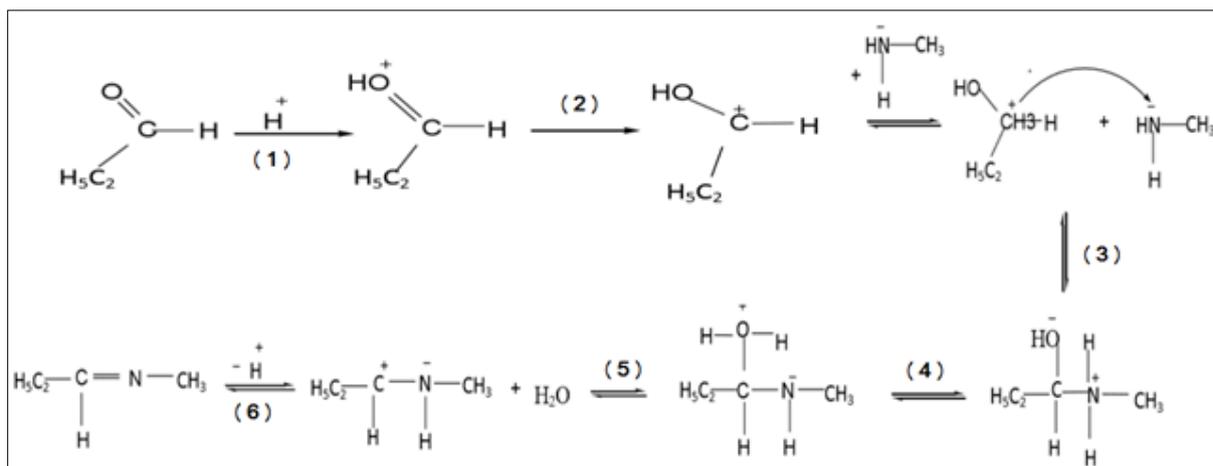


Figure 3 : Mécanisme de la réaction de condensation de l'éthylamine sur le propane-aldéhyde.

2. Bases de Schiff aromatique dérivée de la 2-amino pyrimidine et le benzaldéhyde [46].

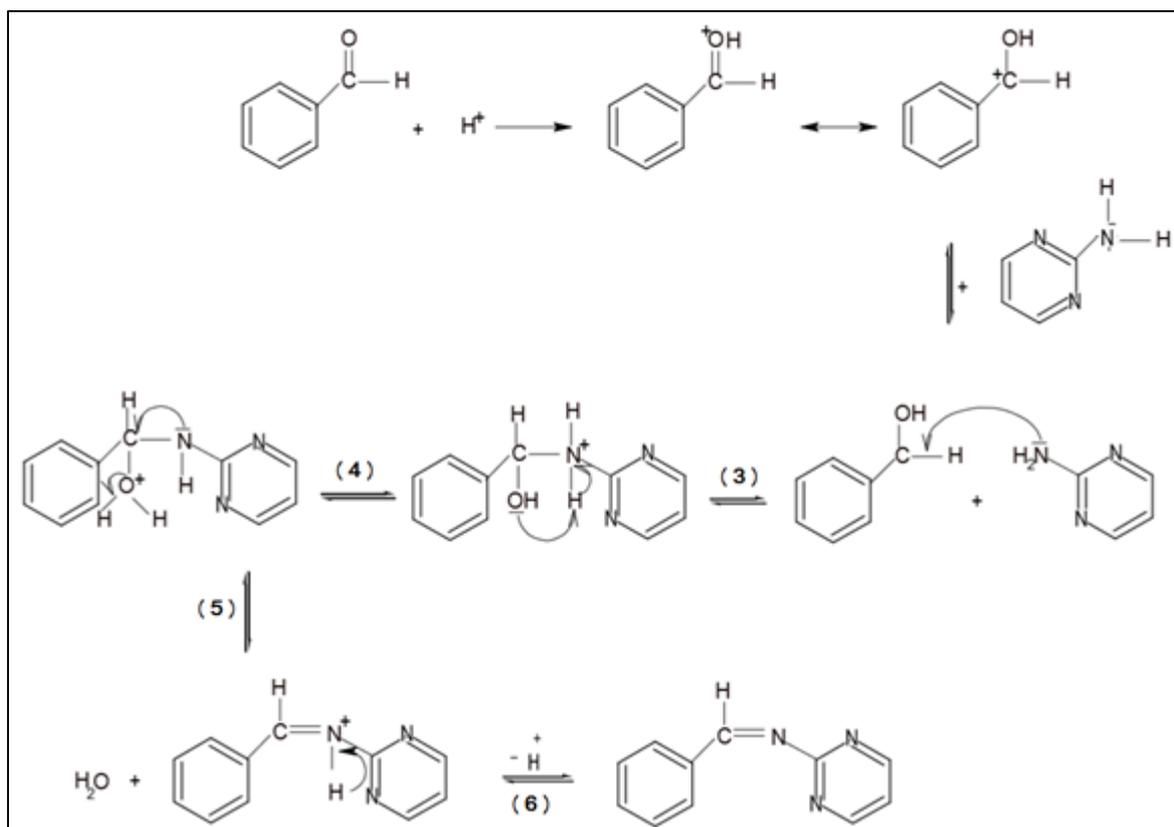


Figure 4 : Mécanisme de la réaction de condensation de la 2-amino pyrimidine et le benzaldéhyde [46].

III. Aromatiques Hydroxylées bases de Schiff :

Au cours des 50 dernières années, un grand nombre d'études structurales sur les bases de Schiff dérivées d'hydroxy-aryle-aldéhydes et de leurs composés de coordination ont été entreprises.

Les bases de Schiff, en particulier les bases de Schiff ortho-hydroxy, ont attiré l'intérêt des chimistes et des physiciens en raison des réactions de photoconversion réversible (photochromisme) présentées par les composés du type salicylidène-aniline, soit à l'état solide, soit en solution rigide à basse température [47-52].

La présence du groupement hydroxyle aromatique (figure 5), induit une plus grande stabilité du système, du fait de l'établissement de liaisons hydrogène intramoléculaires. [53]. Cette imine à une grande efficacité contre la mycobactérie tuberculose H37RV [54].

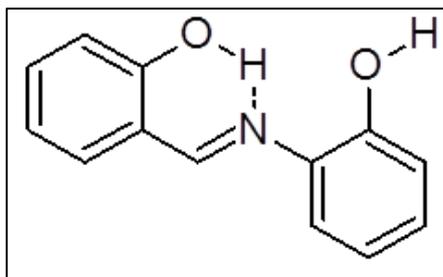


Figure (5)

Plusieurs base de Schiff hydroxylées ont été préparé et presentent des propriétés phisiques, chimiques ou biologiques interessantes [55- 61].

En effet, les bases de Schiff dérivées de composés aromatiques substitués par un groupement hydroxyle ont des propriétés complexantes et biologiques. **M. S. Hossain** et ces collaborateurs [62], ont exploré un nouveau ligand dérivé de la réaction de condensation de la 2-amino pyridine avec la 4- Hydroxy benzaldéhyde. L'activité biologique a révélé que le ligand et ses complexes métalliques ont une bonne activité antibactérienne par rapport à l'antibiotique standard (Ampicilline) (figure 6).

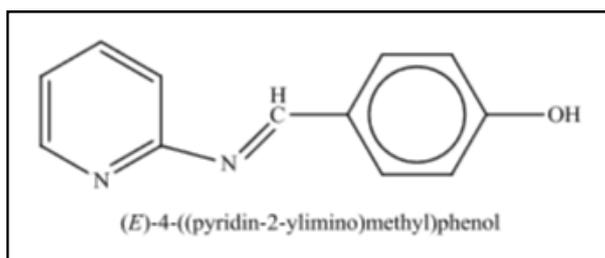


Figure (6)

Durant l'année 2002, **M. Saidul Islam** et coll. ont préparé deux bases de Schiff, issues de la condensation de l'ortho-hydroxybenzaldéhyde sur l'aminophénol [63]. Des complexes ont été élaborés avec différents métaux de transition dotés d'activités antibactérienne, antifongique et toxicologique remarquables.

En janvier 2005, une série de six nouvelles bases de Schiff a été préparé en faisant réagir l'aniline et les anilines 4-R-substitués (R = CH₃, OCH₃, Br, Cl, NO₂) avec du 3-hydroxy-4-pyridinecarboxaldéhyde par **Dionisia Sanz** et coll. [64]. Ils ont trouvé que dans tous les cas (en solution ou à l'état solide), l'hydroxy-imino neutre avec la configuration « E » est plus stable que la forme oxo / enamino (schéma 4).

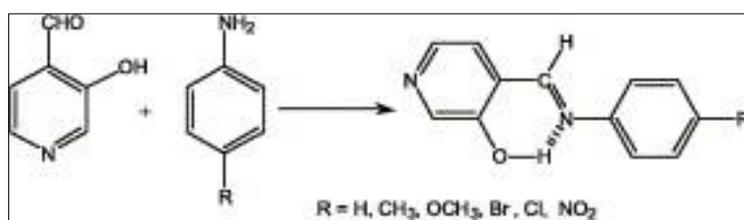


Schéma 4

En 2010, **M. Jesmin** et coll. ont synthétisé trois bases de Schiff o-hydroxy (figure 7), à savoir, la PDH [N-(1-phenyl-2-hydroxy-2-phenyl ethylidene)-2' 4 ' dinitrophenyl hydrazine], PHP [N-(1-phenyl, 2-hydroxy-2-phenyl ethylidene)-2' hydroxy phenyl imine] et la HHP [N-(2-hydroxy benzylidene)-2' hydroxy phenyl imine] [65]. Ces imines peuvent être considérées comme des agents anti tumoraux puissants.

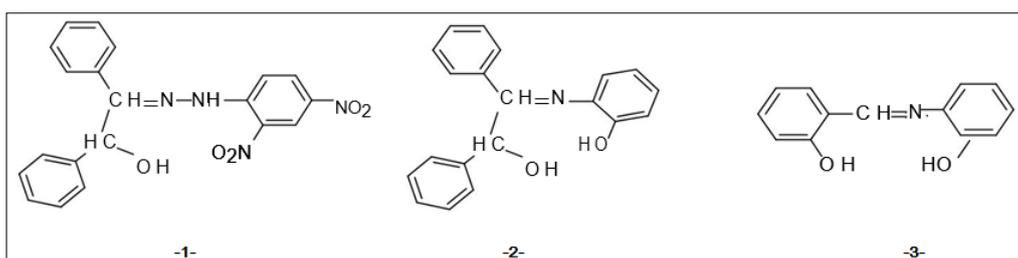


Figure 7

Mohammad A. El-Nawawy et coll. En 2011 ont par ailleurs réussi à synthétiser la base de Schiff «Ethyl4-(2-hydroxy-benzylideneamino) benzoate » avec son complexe de cuivre [66]. Les deux composés montrent une activité biologique sur les bactéries et les champignons plus forte que le médicament de base (benzocaïne) (schéma 5).

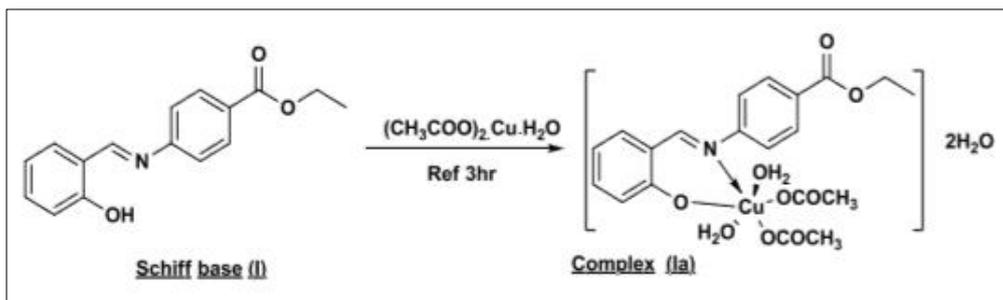


Schéma 5 : Synthèse du complexe de Cu.

Différents travaux ont été évoqués dans la littérature et qui relatent la synthèse, et l'étude des propriétés spectroscopiques et théorique issues de la salicylidénylène-aniline et ses dérivatives, en vue de leur utilisation dans différents domaines d'application [67-70].

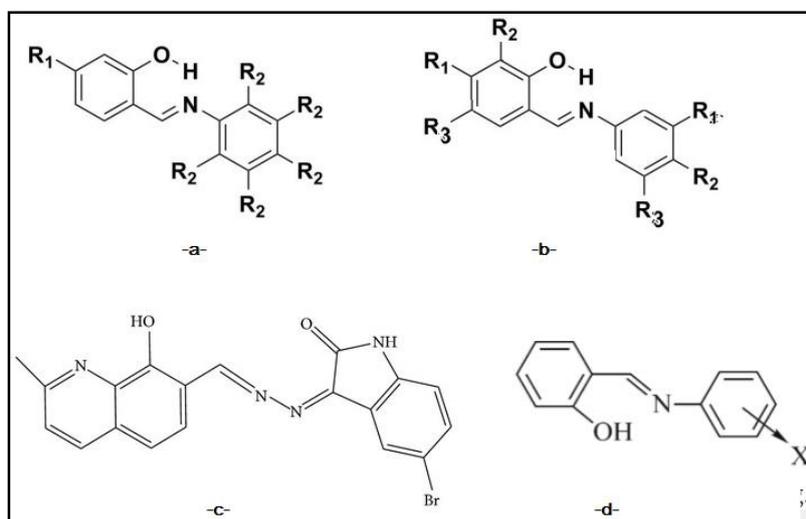


Figure 8

En 2016, **Jing Ling** et coll. ont publié : "Crystal structure of ethyl 4-[(E)-(4-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino]benzoate: a p-hydroxy Schiff base", dont la synthèse a été réalisée par la réaction de condensation de la benzocaïne avec de la vanilline [71](figure 9).

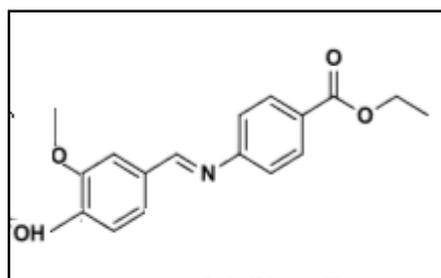


Figure 9

1. Bases de Schiff Orthohydroxylées

En 1963, **Kumar K. Chatterjee** et coll. ont préparés en condensant l'aldéhyde et l'amine appropriés les bases de Schiff suivantes: N-benzylidène-o-hydroxy-aniline (I), N- (4-méthoxybenzylidène) -o-hydroxyaniline (II), N-salicylidénananiline (III), N -salicylidène-p-anisidine (IV), N- (2-hydroxy-3-méthoxybenzylidène) -p-anisidine (V) et N- (2-hydroxy-3-méthoxybenzylidène) -aniline (VI). Les points de fusion mesurés de toutes les imines synthétisées ainsi que les analyses élémentaires ont été rapportées [72].

Aleksander Filarowski et coll. En 1998, ont déterminés la structure des deux bases de Schiff N-méthyl ortho-hydroxy, ainsi que le produit de l'auto-condensation de « 2- (N-méthyliminométhyl) –phénol » par cristallographie aux rayons X et par ab initio DFT. Le couplage électronique entre les centres acides et basiques des molécules et les conséquences de ce couplage sur la liaison intramoléculaire et le processus de transfert de protons sont discutées [73] (schéma 6)

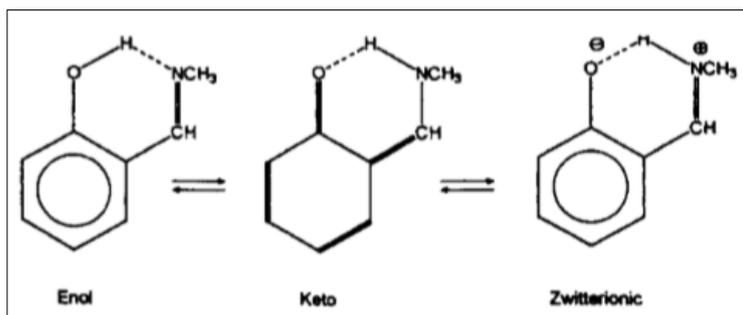


Schéma 6

A. Bhaw-Luximon [74] et ses collaborateurs ont mis au point en 2000 une nouvelle base de schiff, par la condensation de éthylènediamine et le 2-hydroxyacétophénone dans un milieu acide (figure 10).

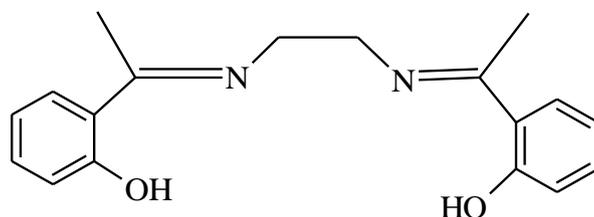


Figure 10 : Imine de 2-hydroxyacétophénone.

En 2001, **J.M Fernández-G** et coll. ont synthétisé et caractérisé par analyse chimique, spectrométrie de masse, spectroscopie RMN 1H et 13C, neuf ligands ortho-hydroxy (1)-(9). Les structures cristallines et moléculaires des composés (1), (3), (5), (7), (8) et (9)

ont été déterminées. Les études de diffraction des rayons X à l'état solide montrent que les composés (5) et (8) sont sous la forme tautomère de la céto-amine tandis que (1), (3), (7) et (9) sont considérés comme des tautomères phénol-imine [75].

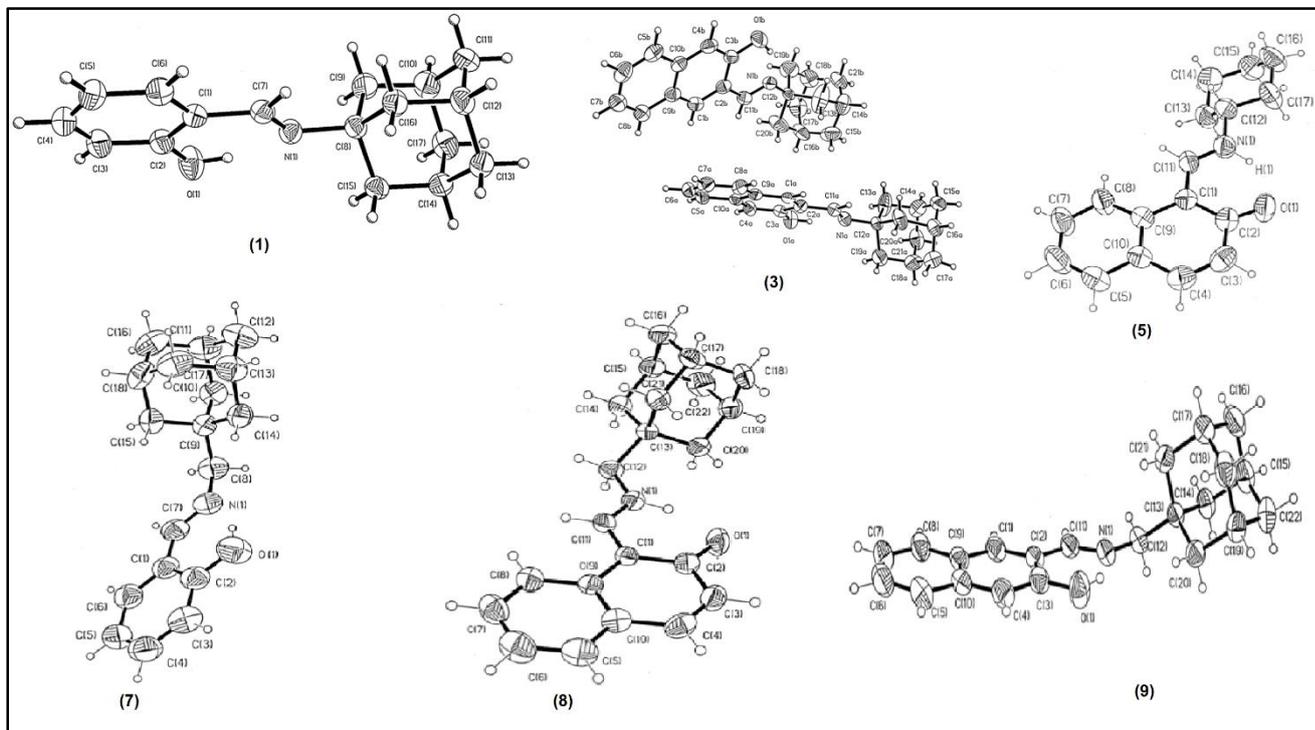


Figure 11 : Les Schiff (1, 3, 5, 7-9) élaborées par J.M Fernández-G et coll. [75]

Wen Tao Gao et Zhuo Zheng [76] en 2002, ont préparé trois autres ligands de base de Schiff optiquement actifs par condensation de 2-hydroxyacétophénone et des diamines chirales (Schéma 7).

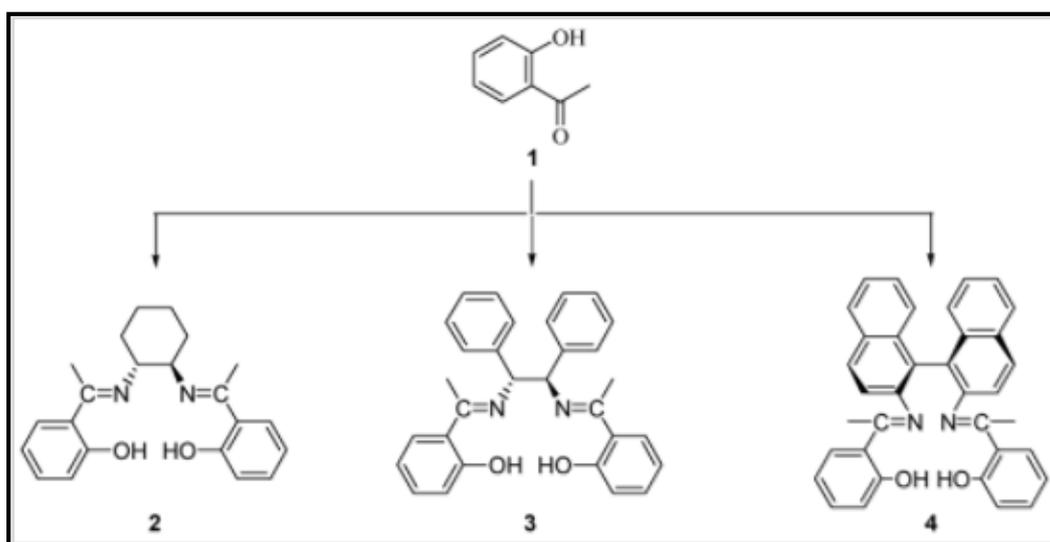


Schéma 7: orthohydroxy base de Schiff optiquement actifs.

En 2003, **D.A. Garnovskii** et coll. [77] ont publié la synthèse électrochimique des imines et leurs complexes à partir de 2-aminopyridine.

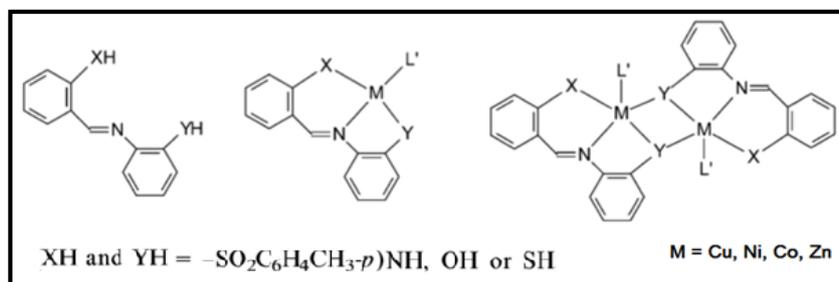


Figure 12

Ali-asghar Jarrahpou et coll [78], en 2004, ont réalisé une réaction typique entre l'éther de 4,4'-diaminodiphenyle et l'o-vanilline (schéma 8).

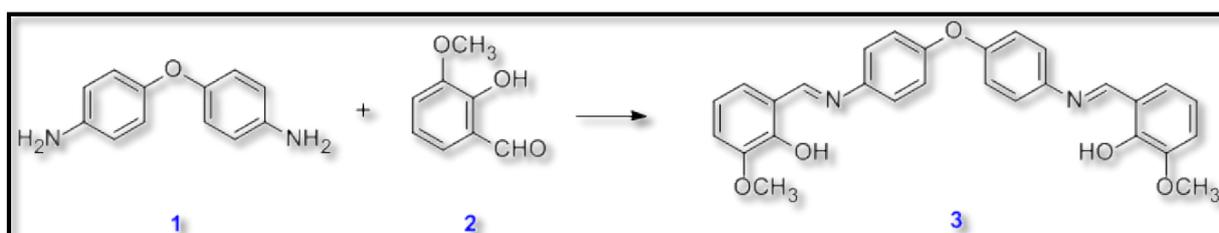


Schéma 8

En 2008 ; **Dong-PoSong** et coll [79] ont synthétisé une série de Salicylaldimines (a-j) avec un fragment N-aryle fluoré avec un bon rendement. Les complexes Ni (II) à base de salicylaldimine ont présenté de grandes activités catalytiques pour la polymérisation vinylique du norbornène (schéma 9).

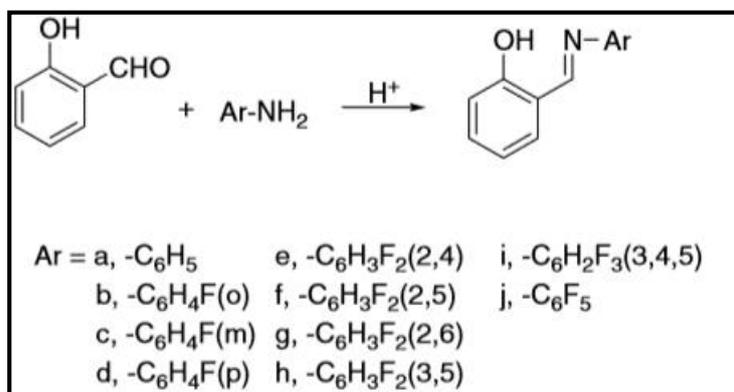


Schéma 9

En 2010, **Zhaoa et Ng [80]** ont publié la base de Schiff aromatique 1-(4-[(E)-5-Chloro-2-hydroxybenzylidene] amino}phenyl) ethanone oxime (Les dimères l'inversés sont liés par des paires des liaisons hydrogène de type O-H...N) (figure 13).

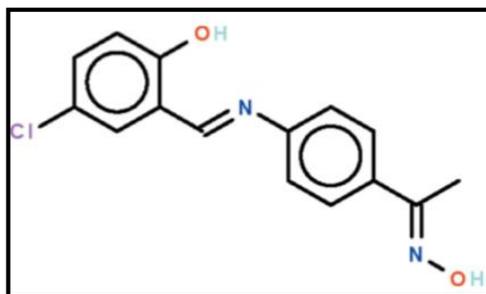


Figure 13 : O-hydroxy Schiff base dérivés de 4-Aminophenylethanone oxime.

S.Menatia et ses collaborateurs [81] durant la même année 2010, ont présenté trois nouveaux ligands bases de Schiff asymétriques à partir de 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde et 3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde (schéma 10).

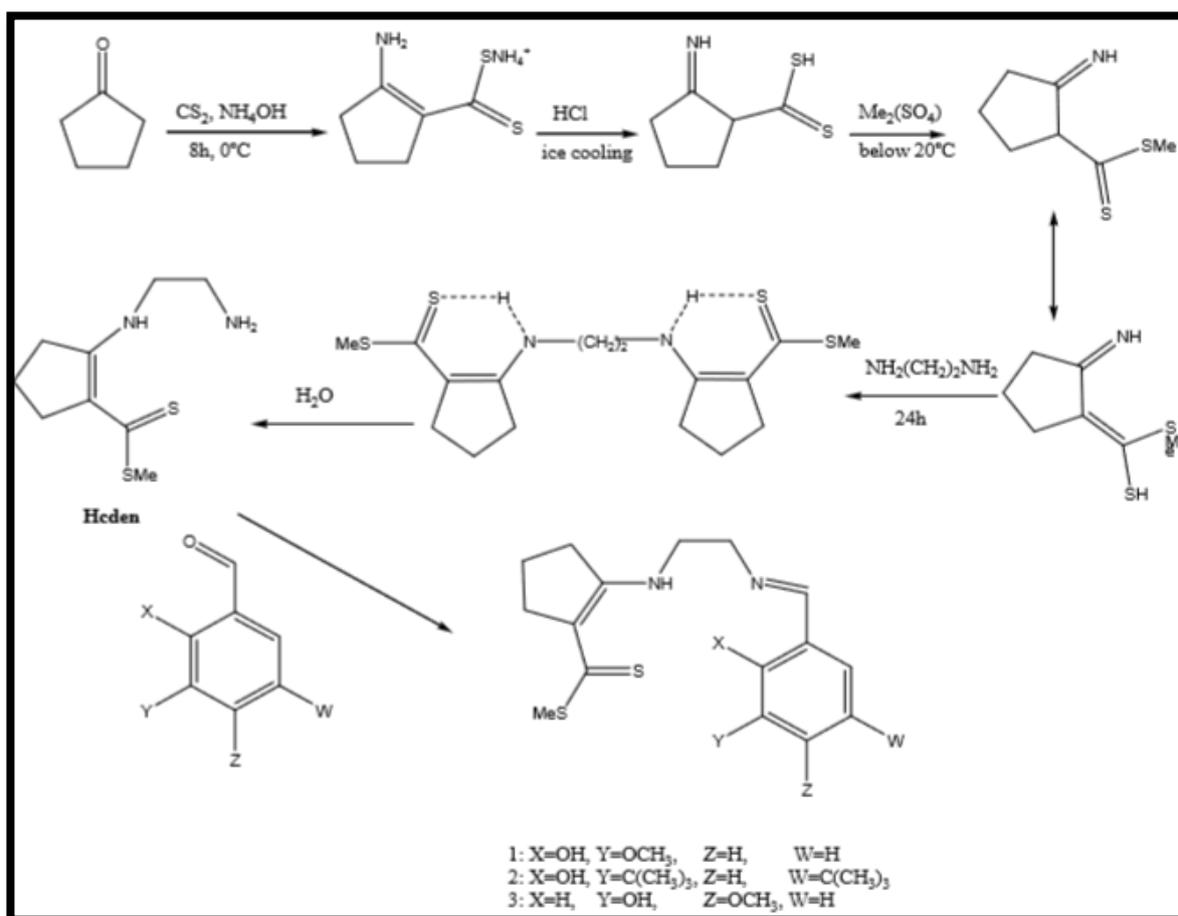


Schéma 10 : ortho hydroxy asymétriques Schiff bases.

Un nouveau ligand base de Schiff est préparé par condensation de 5-(phenylazo) salicylaldehyde et 2-amino pyridine [82] (figure 14).

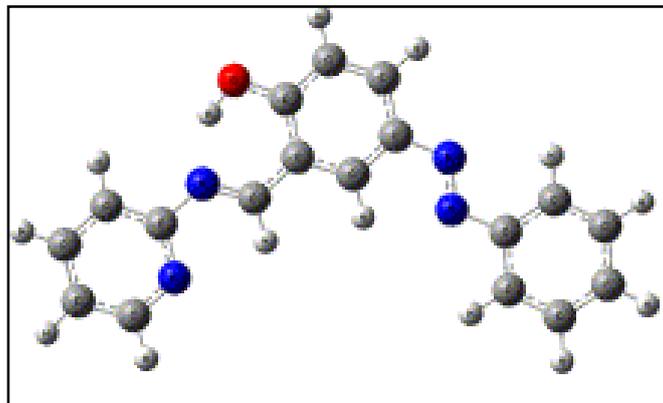


Figure 14

Sunita Bhagat et coll [83] en 2013 ; on décrit une nouvelle procédure efficace et protectrice de l'environnement pour la synthèse d'une série de bases de Schiff à base salicylaldehyde sous irradiation micro-ondes (schéma 11).

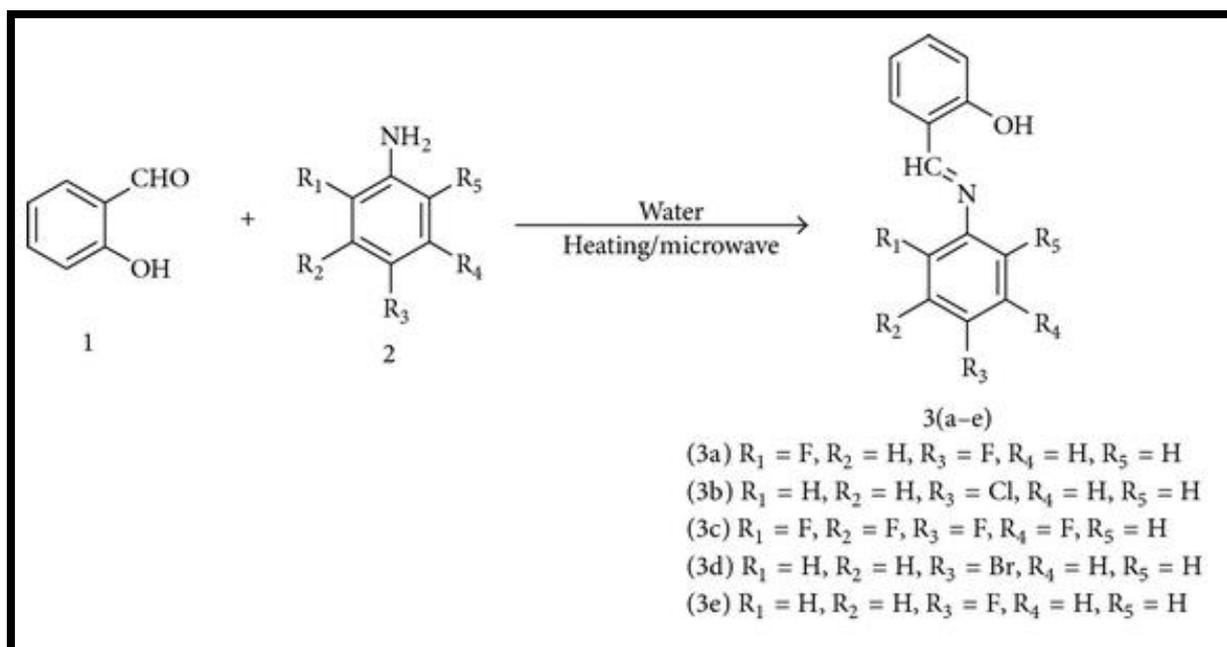


Schéma 11

B. M. Kalshetty [84] et ses collaborateurs ont synthétisé quelques bases de Schiff par la condensation de 3-Aldehydosalicylic acide et de différentes amines (figure 15).

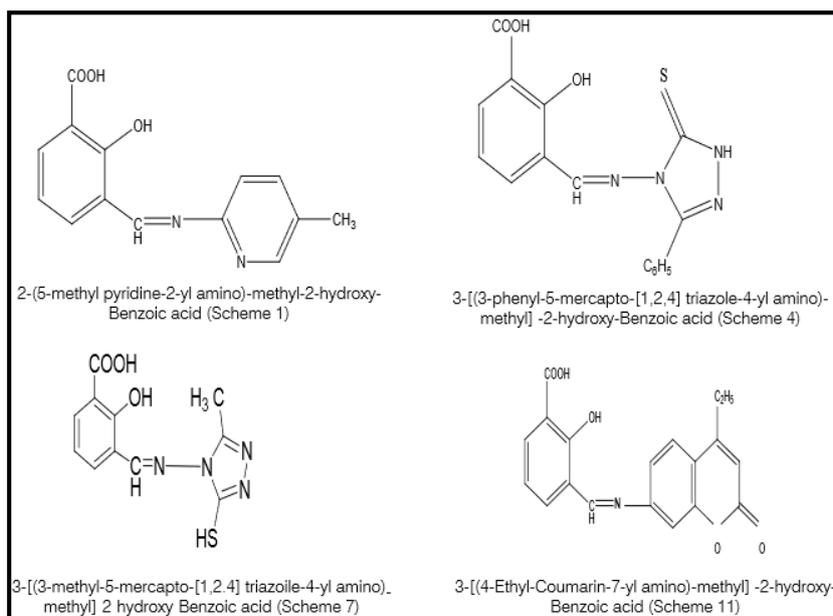


Figure 15 : Condensation de 3-Aldehydosalicylic acide.

Gang. Li et coll [85] ont synthétisé le « (*Z*)-1-(((3-acetyl-2-hydroxyphenyl) amino)methylene) naphthalen-2(1*H*)-one » avec une réaction de 2-hydroxy-naphthalene-1-carbaldehyde avec 1-(3-amino-2-hydroxy-phenyl)- ethanone dans l'éthanol (figure 16).

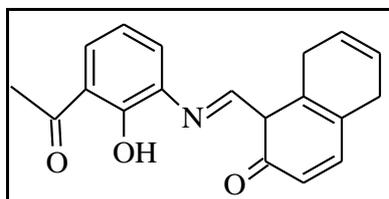


Figure 16

Les composés oxime ont été largement étudiés. Ces composés sont une classe importante de composés organiques en raison de leurs applications dans de nombreux domaines de la chimie organique, biologique, analytique et de la science des matériaux.

Shan-Shan Zheng et coll en 2016 [86] ont préparé l'imine (*E*)-2,3-dihydroxybenzaldehyde O-(2-(((*E*)-1-(2,5-dihydroxyphenyl) ethylidene) amino)oxy) ethyl) oxime monohydrate à partir de 1,2-bis (aminoxy) ethane et le 2,5-dihydroxyacetophenone (figure 17).

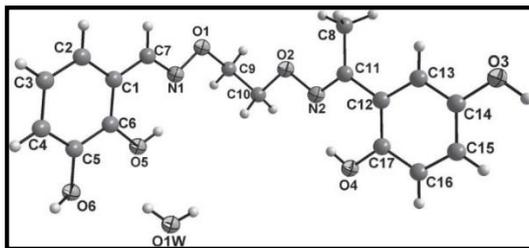


Figure 17

Durant la même année 2016, **A. L. Amrutha Kala [87]** et ses collaborateurs ont synthétisés deux imines à partir de 2-hydroxy-4-methoxy benzaldehyde. Les études expérimentales et théoriques montre la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire (type enol-imine) dans les deux molécules. (Figure 18)

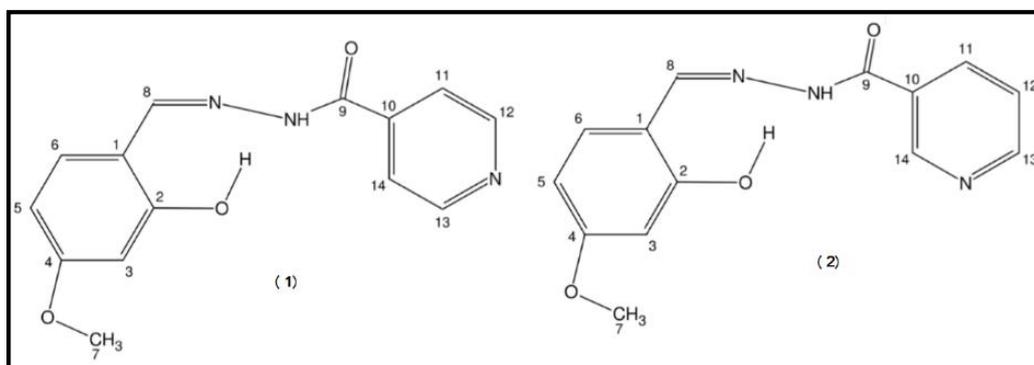


Figure 18 : O-hydroxy Schiff base dérivés de 2-hydroxy-4 methoxy bezaldehyde.

Dans la même année, **M. Prabhuswamy** et ses collaborateurs [88] ont publié un papier intitulé : "Synthesis, characterization, and crystal structure analysis of 2-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-(4-chlorophenyl)-4,5-diphenyl-1h-imidazole".

Durant l'année 2013, **Sofian S. Mohamed** et coll. [89] ont obtenus une série de bases de Schiff (1-15) dérivées de sulfanilamide qui ont conçus comme agents biologiquement actifs (schéma 12). Les dérivés de sulfanilamide-imine 4, 8 et 13 se sont avérés être les composés les plus actifs de cette étude sur les cellules de cancer du sein et du poumon, alors que les dérivés de sulfanilamide-imine 2, 3, 5, 6, 7, 9 et 12 ont actifs seulement contre le cancer du sein par rapport au cisplatine, un médicament standard.

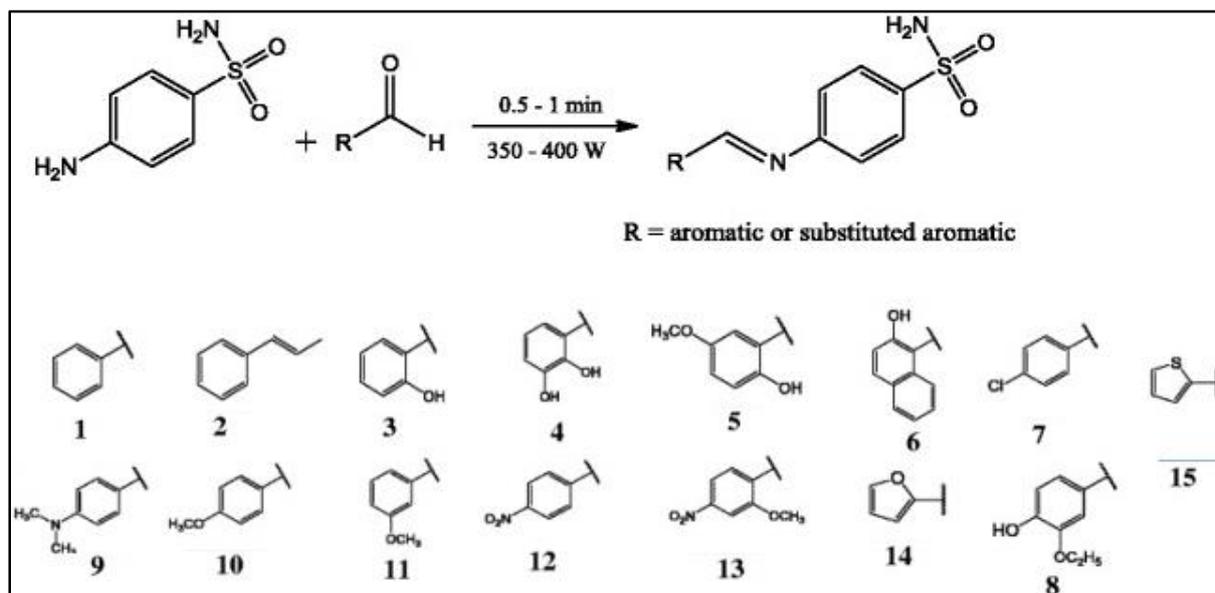


Schéma 12

2. Formes tautomères des bases de Schiff

Les bases de Schiff représentent une contribution importante dans la chimie organique et en particulier hétérocycliques [90-94], et le problème de leur structure est à chaque fois une question particulière pour certains cas spécifiques (cas des dérivés du salicylaldéhyde dont le groupement OH est en ortho (o) par rapport au groupement carbonyle de l'aldéhyde) [95]. En effet, elles pourraient théoriquement exister sous des formes tautomères différentes imines et enamines [96] (figure 19).

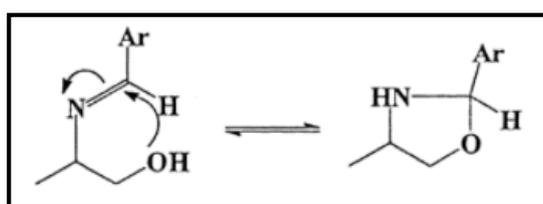


Figure 19 : Tautomérie cycle-chaine dans le cas de des bases de Schiff du (1S, 2S)-p-nitrophénylsérinol. [97]

On note aussi que la forme enamine peut se trouver sous forme de deux isomères géométriques autour de la double liaison (figure 20).

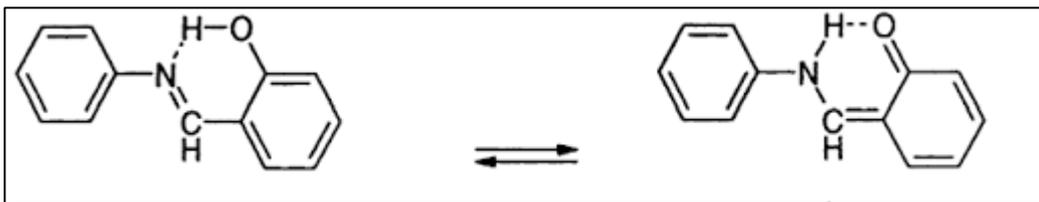


Figure 20 : Equilibre tautomère dans les bases de Schiff dérivées de salicylaldehyde.

Popovic et coll en 2001 [98] ont donné le premier exemple de coexistence des formes céto-amine ou éno-imine de diamines avec des bases Schiff du composé naphthalimine de N, N'-bis- (1-naphtalimine) o-phénylènediamine chloroforme (1 / 1) à 200 K. Dans ces composés, les liaisons H courtes entre le groupe -OH sur la position ortho sur le groupe imino et l'azote imine ont joué un rôle important en raison de la stéréochimie des composés de l'imine (figure 21).

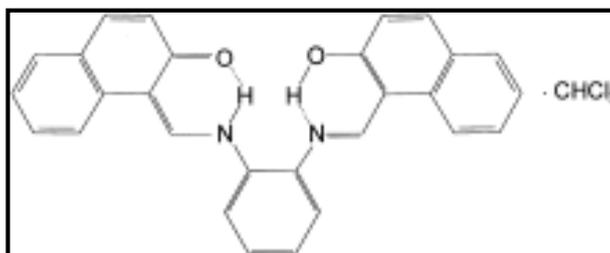


Figure 21

Abdullah M. Asiri et **Khadija O. Badahdah** [99] ont synthétisé des nouvelles bases de Schiff dérivées du 2-aminopyridène et de la 2-aminopyrazine (Scheme 13). L'analyse structurale utilisant les différentes méthodes spectroscopiques montre que les aniles préparées à partir de pyridine et pyrazine 2-amino substituées existent dans des formes éno et un mélange à la fois éno et keto tautomère dans certains cas dans des solvants polaires et non- polaires.

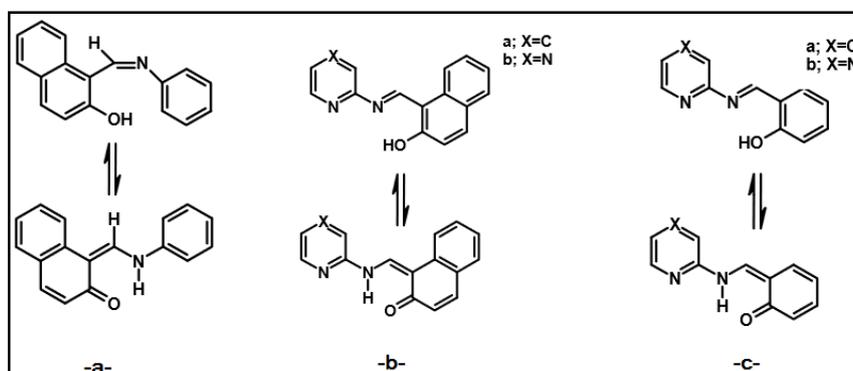


Schéma 13

La tautomérie de Keto-enol et la liaison d'hydrogène intramoléculaire dans les salicylaldimines et les naphthalimines sont discutées par **Anita Blagus** et ses collaborateurs [100], et ils ont donné un commentaire sur les erreurs les plus courantes dans la détermination de la forme tautomérique correcte (schéma 14).

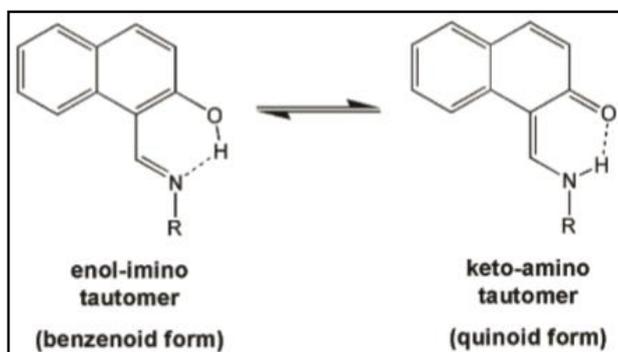


Schéma 14 : bases de Schiff dérivé de hydroxyaryl aldehydes.

Exemples des deux types d'erreurs les plus courants résultant de la non-détection de l'effet quinonoïde dans naphthalimines : (a) « enol-imino » [101] et (b) « zwitter-ion » [102]. Dans les deux cas, la longueur des liaisons C – O indique clairement que C = O est en fait une double liaison, tandis que les longueurs des liaisons C – N montrent que les liaisons C – N sont simple.

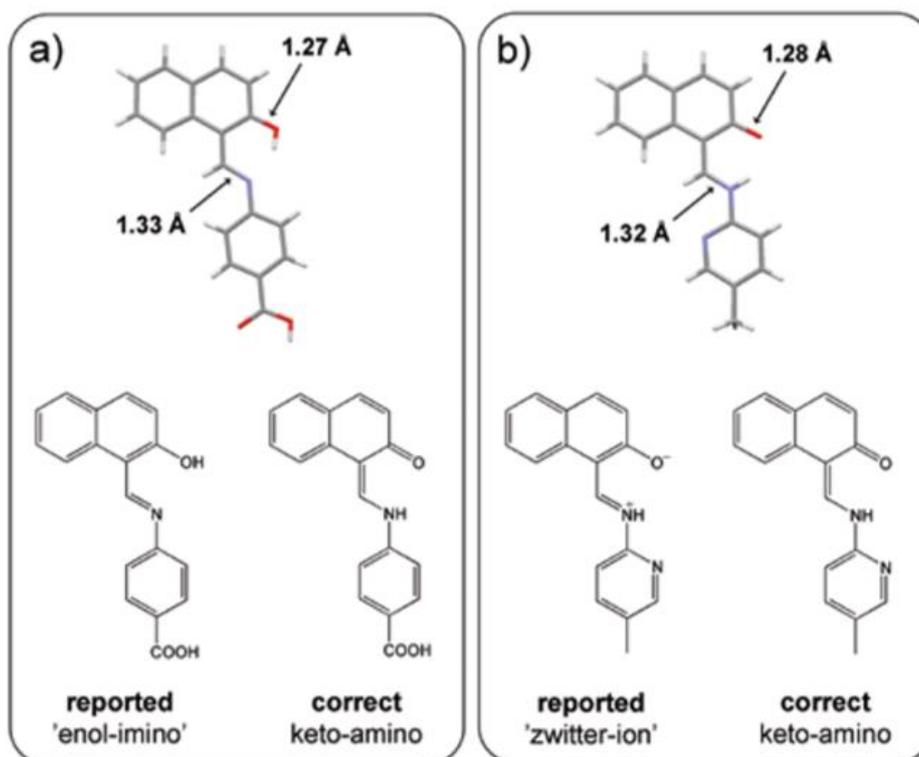


Figure 21 : Exemples des deux types d'erreurs les plus courants résultant de la non-détection de l'effet quinonoïde dans naphthalimines : (a) 'enol-imino' [101] et (b) « zwitter-ion » [102].

Les ligands d'ortho-hydroxyles sont d'un intérêt primordial principalement en raison de la présence d'une liaison hydrogène de type (O-H... N et N-H...O) dans le tautomérisme entre les formes enol-imine et cétone-énamines.

A. SHAH et **ASIF A. SHAH** ont publié un papier intitulé “*Spectroscopic Studies and Keto-Enol Tautomeric Effect of Newer Schiff Bases of ortho-Hydroxybenzaldehyde/naphthaldehyde*” with 1, 2-Phenylenediamine and 4-Aminophenyl Ether” [103] (Schéma 15).

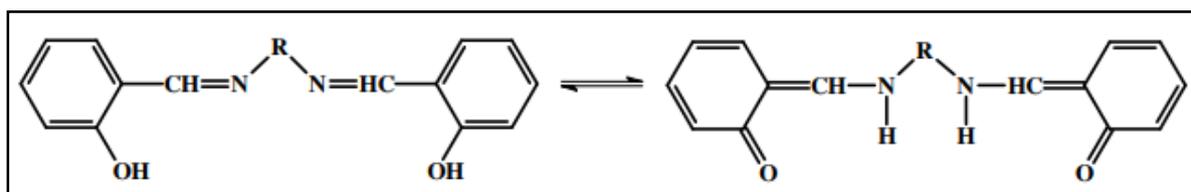


Schéma 15

Marija Zbacnik et ses collaborateurs (2017) ont synthétisé quatre o-hydroxy imines dérivées de α -amino-diphényle-méthane. Les résultats montrent que les quatre imines sont thermo chromiques et une des imines est sous la forme tautomérique keto-amine [104].

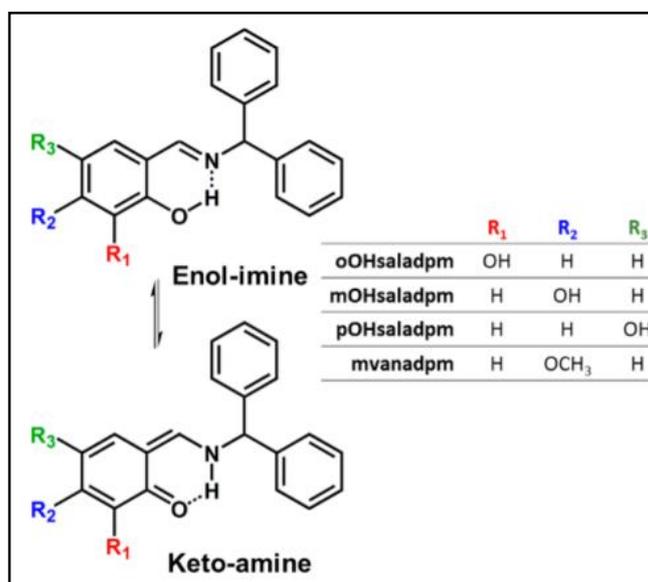


Schéma 16

3. Intérêts biologiques

Les bases de Schiff sont les composés organiques les plus utilisés. Ils ont montré qu'ils présentent un large champ d'activité biologique, pharmacologique et de toxicité. Ces activités ont été beaucoup étudiées dernièrement. La majorité des composés rapportés ont démontré des propriétés antimicrobiennes sur certaines souches telles que : *l'Eschérichia colis*, la *Proteus*, *StaphyloCoccus aureus*.

Nair et coll. en 2006 ont étudié la synthèse et l'activité antibactérienne de certaines bases de Schiff et leurs complexes avec le Cu ; Fe, Ni et Zn. Les bases de Schiff ont montré une plus grande activité que leurs complexes métalliques (schéma 17). **[105]**

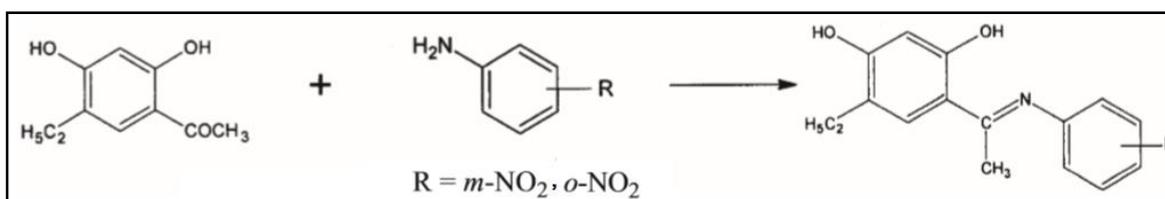


Schéma 17

Les bases de Schiff synthétisées par la réaction du naphta [1,2-d] thiazole-2-amine avec divers aldéhydes aromatiques substitués par **Faizul Azam** et coll en 2007 **[106]** ; ont une activité inhibitrice maximale. Les résultats obtenus valident l'hypothèse selon laquelle les bases de Schiff ayant une substitution avec des halogènes, un groupe hydroxyle et un groupe nitro au noyau phényle sont nécessaires pour l'activité antibactérienne, tandis que le groupe méthoxy en différentes positions dans le cycle aromatique a un rôle minimal dans l'activité inhibitrice (schéma 18).

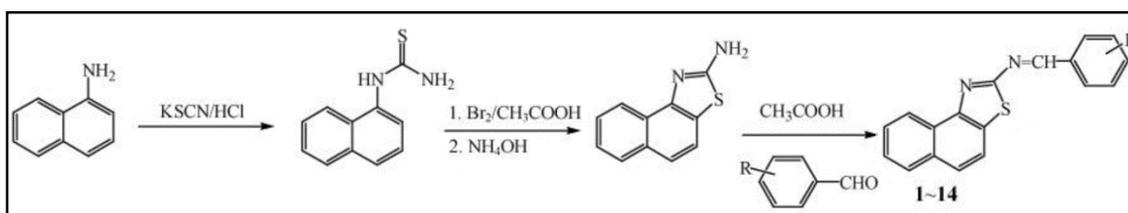


Schéma 18

F. Shabani et coll **[105]** ont synthétisés des nouvelles bases de Schiff à partir de la condensation du 1- (2-pyridyl) -3-thia-5-aminopentane avec les dérivés du salicylaldéhyde. Ces nouveaux composés ont montré une activité anti-tumorale contre deux types de cellules cancéreuses qui sont K562 (leucémie myéloïde chronique humaine) et Jurkat (carcinome lymphocytaire T humain) (schéma 19).

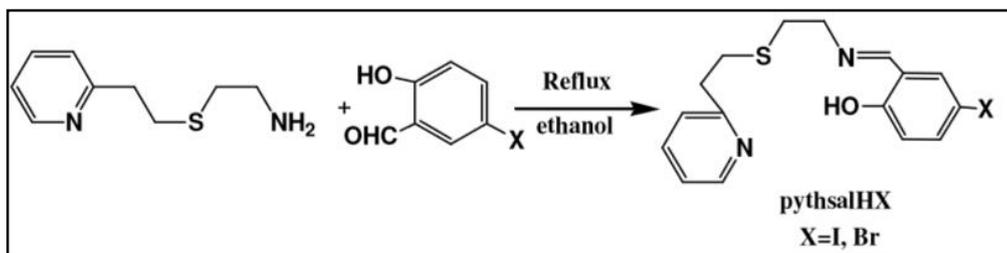


Schéma 19

En 2011, Une série de bases de Schiff dérivées de 2-aminopyridine et de benzaldéhydes substitués ont été rapportées par **C. U. Dueke-Eze et coll [108]**. Les résultats du ciblage in vitro des composés sur certaines bactéries indiquent que les composés ont la capacité d'inhiber la croissance de *S. aureus* et *E. coli* à différentes concentrations. La capacité inhibitrice a été influencée par le solvant et le groupe substituant sur le fragment de salicyldene (schéma 20).

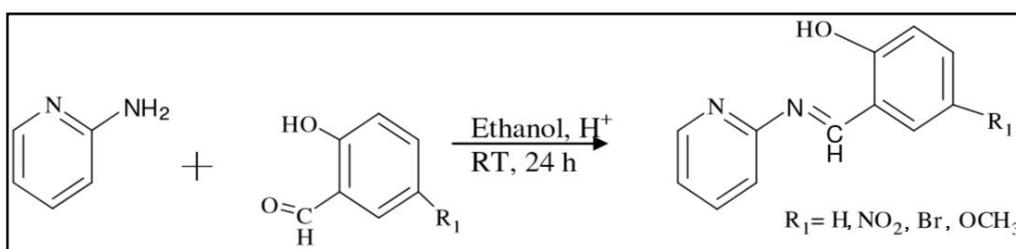


Schéma 20

Durant la même année ; **Muhammad Aqeel Ashraf et coll.** ont synthétisé trois nouvelles séries de bases Schiff substituées biologiquement actives, par réaction de trois différents composés amino substitués et des aldéhydes substitués dans l'éthanol. Tous les composés ont montré une activité significative contre tous les microorganismes testés (**Test antibactérien:** *B. subtilis*, *S. aureus* et *E. coli*. **Test antifongique :** *Asperigillus niger* et de *Chalara corda*) (Figure 23) [109].

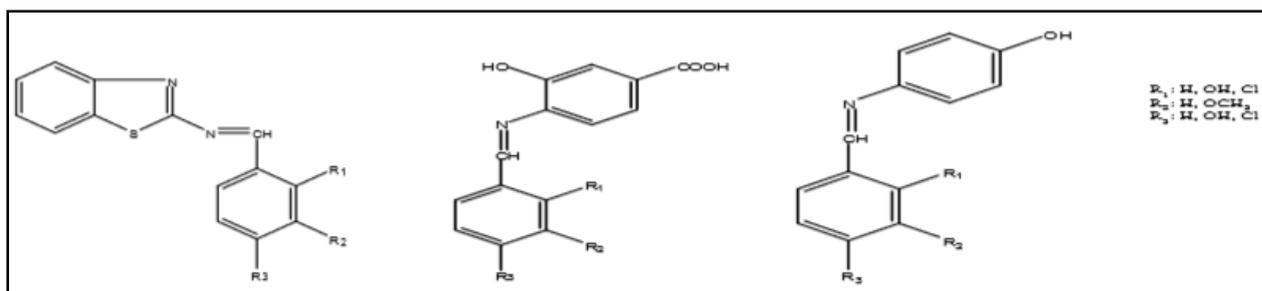


Figure 23

L'imine dérivé de 2-hydroxy-1-naphthaldehyde et butylenediamine, a été synthétisée par **H. N. Aliyu, U. Sani** en 2012 [110] cette base de Schiff et ses complexes métalliques divalents montre une activité antibactérienne sur *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus vulgaris* et *Salmonella typhi* ainsi que sur des espèces antifongique *Rhizopus nigricans* et *Mucor specie*. Ils ont constaté que tous les complexes présentent une activité plus élevée que le ligand libre (figure 24).

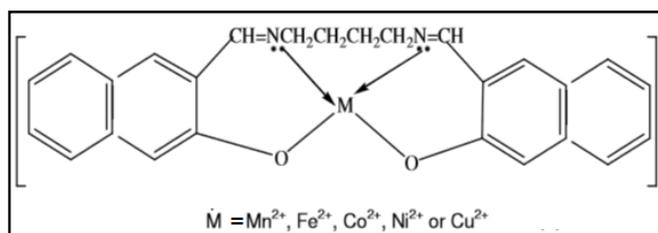


Figure 24 : la structure des complexes d'une o-hydroxy imine.

En 2013, **V. GOMATHI** [111] et ses collaborateurs ont synthétisé deux complexes d'une imine dérivé de 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. Les résultats montrent que les nouveaux complexes possèdent une activité biologique remarquable sur *S. aureus*, *E.coli*, *Klebsiella*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Aspergillus Niger* et *Mucor*. (schéma 21).

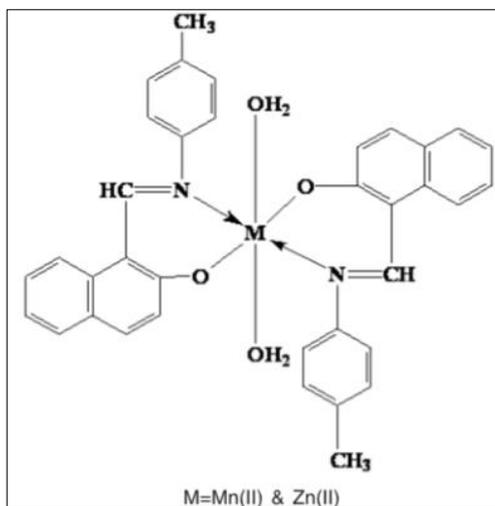


Schéma 21 : complexes d'une o-hydroxy imine.

Prasad [112] et ses collaborateurs ont synthétisé des imines et testé leur aspect biologique. Les résultats expérimentaux suggèrent que les ligands base de Schiff sont plus puissants dans les activités anti bactériennes et antifongiques (schéma 22).

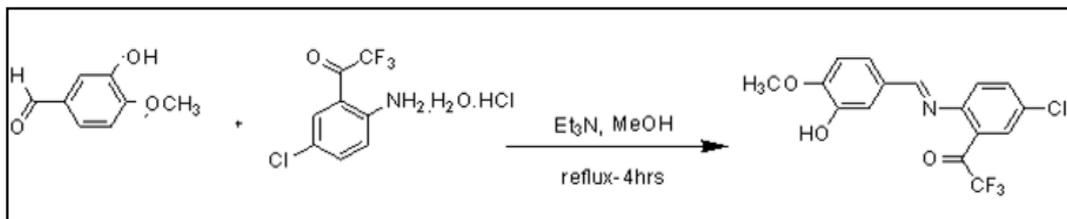


Schéma 22 : Base de Schiff 1-(2-(3-hydroxy-4-méthoxybenzylidèneamino) -5-chlorophényl) -2,2,2-trifluoroéthylamine.

Des nouvelles bases de Schiff ont été préparées par la réaction entre le salicylaldéhyde et l'aniline substituée par **Widad Salih [113]** et ses collaborateurs. Les études biologiques ont montré que toutes les bases Schiff préparées ont donné un test positif sur *Staphyl Cocus arueus* et une seule base présente un test positif sur la *E.Coli* (schéma 23).

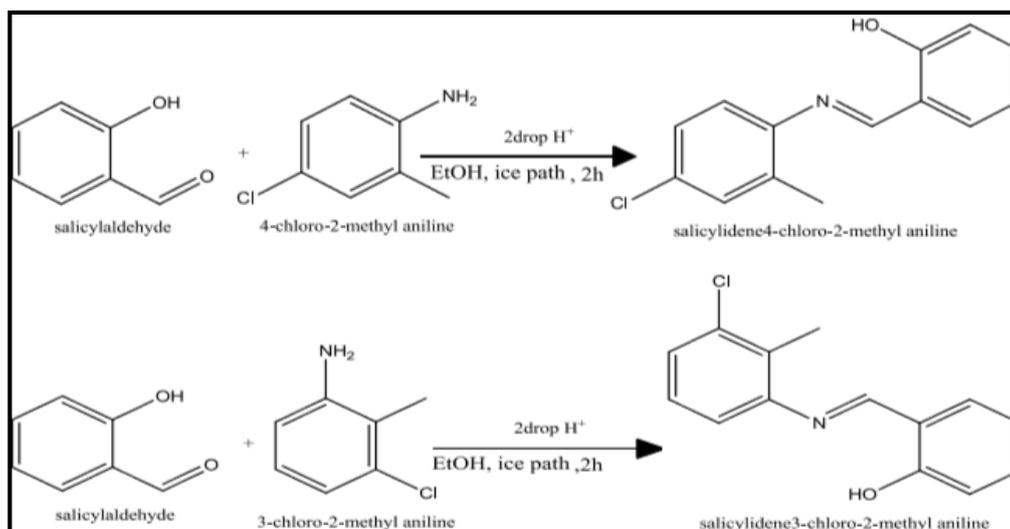


Schéma 23 : Imines de salicylaldéhyde et l'aniline substituée.

Il a été reporté que les bases de Schiff démontrent une bonne activité anti-inflammatoire [114]. Et de plus les bases de Schiff préparé avec le thiazole, le benzo [d] isothiazole, le benzothiazole et ses dérivés présentent un grand intérêt biologique sur *C. tropicalis*, *Bacillus subtilis* et *B. subtilis* (schéma 24).

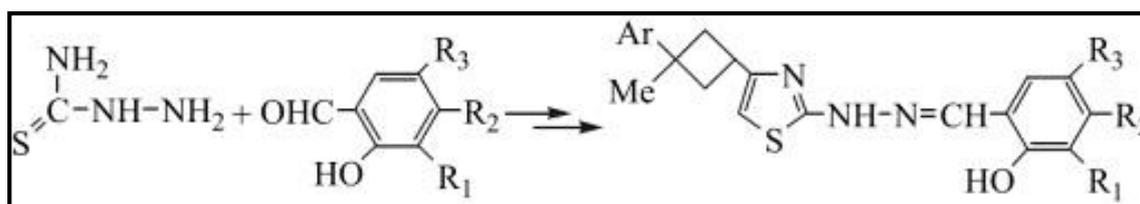


Schéma 24

Geronikaki et coll [115] ont effectué la condensation de la 2-amino thiazole substitué, sur le para hydroxy benzaldéhyde, le 4-hydroxy-3-méthoxy-benzaldéhyde et le 4-hydroxy-3,5-méthoxy-benzaldéhyde à reflux. Le test biologique sur l'enzyme (soybean lipoxygenase) a montré que certaines bases de Schiff possèdent une activité anti-inflammatoire élevée. Seuls deux composés inhibent la LO in vitro du soja. (schéma 25).

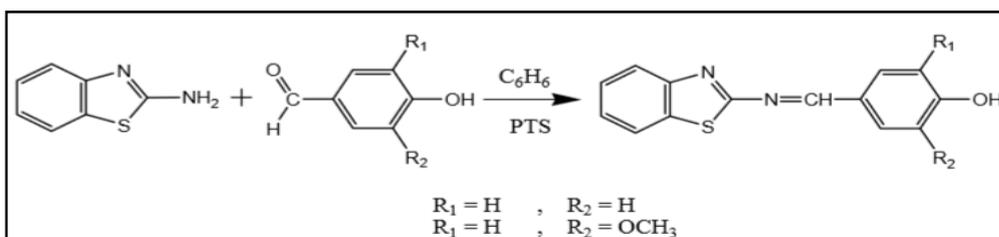


Schéma 25 : bases de Schiff dérivés du thiazole

Une série de thiazol / benzothiazole -2-yl (arylidène) et les benzo (d) isothiazole -3-yl (arylidène) amine a été synthétisée par condensation avec l'ortho hydroxy benzaldéhyde et des autres aldéhydes aromatiques. Les composés synthétisés ont été évaluée comme agent antibactérien par **Paola Vicini et coll** [116]. Les résultats ont montré une bonne activité antibactérienne contre les bactéries Gram positives.

Ces composés ont aussi montré une activité antiproliférative contre les cellules de la leucémie T- lymphoblastique et B-lymphoblastique et comme étant de puissants agents anti-inflamatoire (schéma 26).

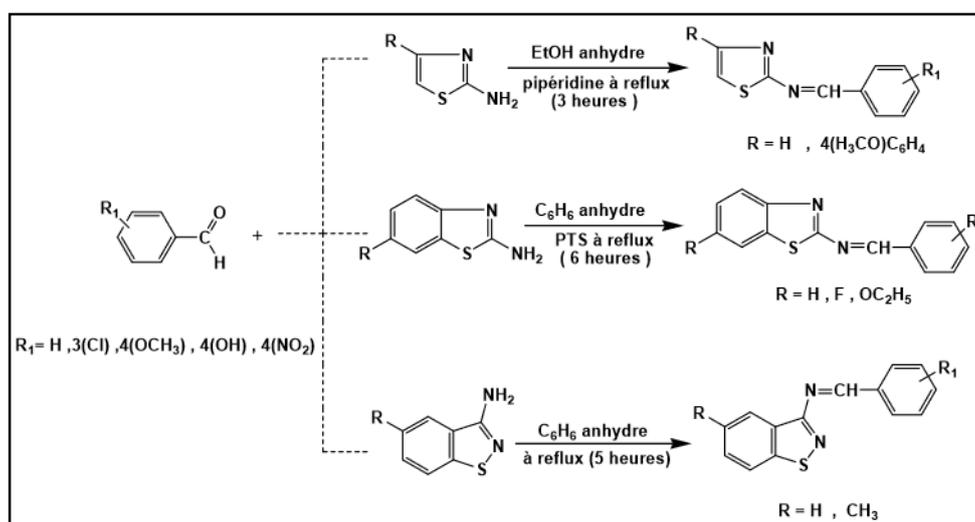


Schéma 26

IV. Classification des bases de Schiff

On peut classer les ligands bases de Schiff selon plusieurs structures : monodentées, bidentées, tridentées, tétra dentées...etc. comme on peut les classer selon la nature des radicaux aliphatiques, aromatiques ou mixtes, et dans le présent travail on va donner la classification selon la nature des radicaux.

Les bases de Schiff de formule générale $R-CH=N-R'$, d'où R et R' sont des radicaux peuvent être aliphatique (alkyle) ou aromatique (aryle).

Pour cela on va suivre l'organigramme ci-dessous. (Schéma 27)

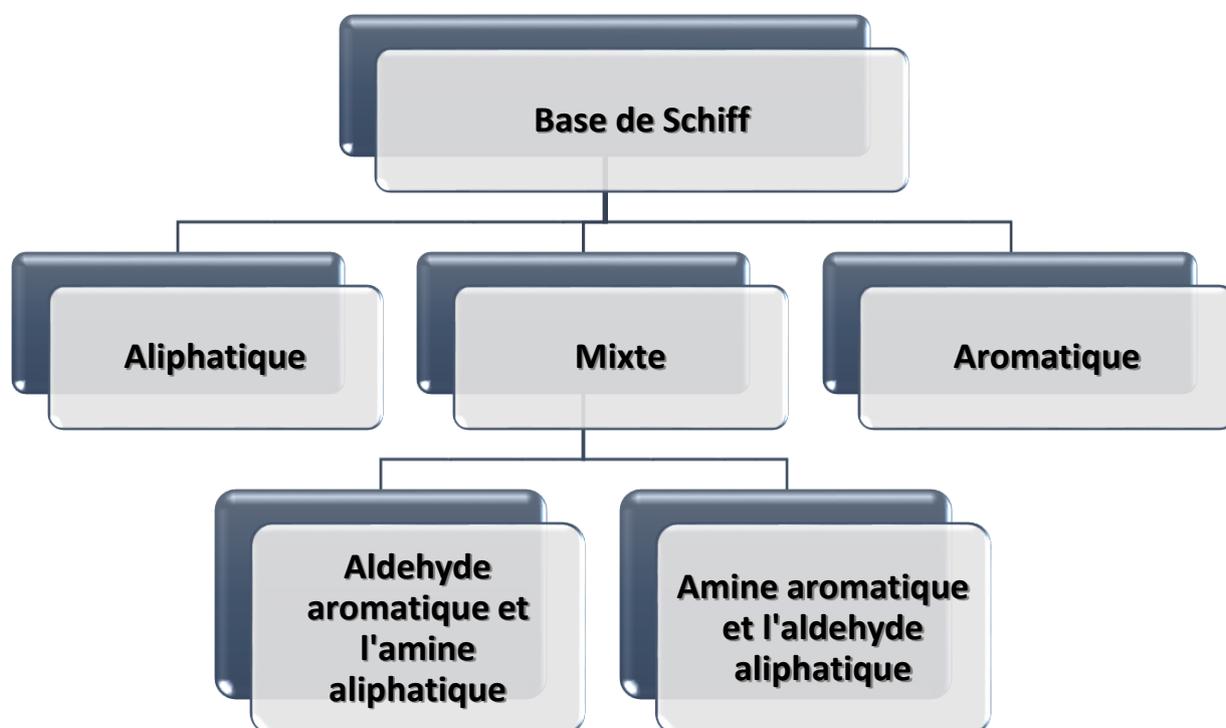


Schéma 27 : Classification des bases de Schiff.

1. Les bases de Schiff aliphatiques :

Les bases de Schiff aliphatiques de formule générale $R-CH=N-R'$, où R et R' sont des radicaux de nature aliphatique, adoptent une forte basicité qui affirme qu'ils sont les moins stables [117-121].

Nous signalons que les bases de Schiff aliphatiques constituent une partie minoritaire dans les imines étudiés vu qu'elles sont généralement trop instables pour être isolées et facilement décomposés par l'eau [122].

Diverses bases de Schiff ont été synthétisées dans un but de recherche dans la chimie inorganique. Les bases de Schiff ont joué un rôle influent dans le développement de la chimie de coordination. **D. A. House** et coll ont été publié un papier intitulé "*Transition Metal Complexes with Aliphatic Schiff Bases*" [123] (figure 25).

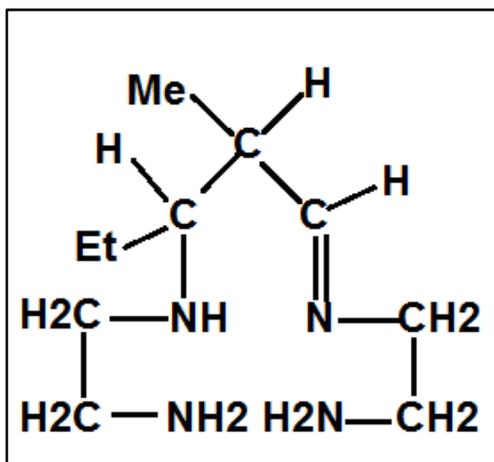


Figure 25

En principe, la base de Schiff, existe sous deux formes tautomères : formes aldéhydique (Imine), et quinone-méthinique (enamine). En 1963, **Gerald O. Dudek** et coll ont publiés un papier intitulé "Nuclear Magnetic Resonance Studies of Keto-Enol Equilibria. V. Isomerization in Aliphatic Schiff Bases [122]. Ils ont trouvés que l'entropie de la liaison hydrogène dans les molécules est compensée par des réactions bipolaires. Ainsi que, les solvants et les substituants peuvent affecter l'équilibre cis-trans dans un sens ou dans l'autre (figure 26).

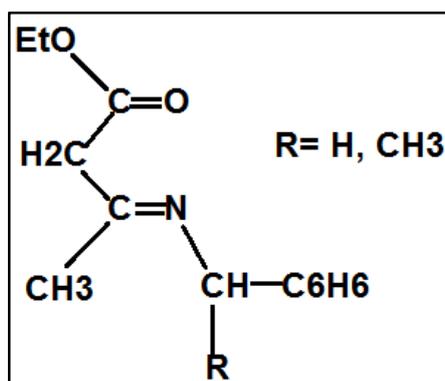


Figure 26

Les bases de Schiff ont été considérées comme point crucial dans le développement de la biochimie inorganique et des matériaux optiques [125] (schéma 28).

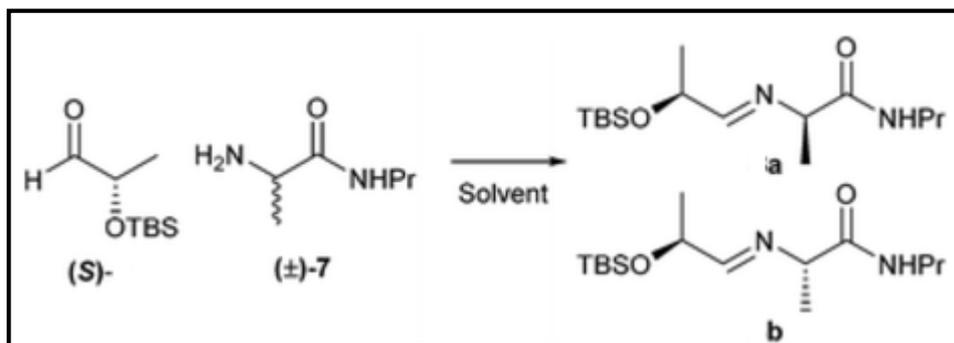


Schéma 28

Les bases de Schiff formées à partir du groupement sulfonamide représentent une nouvelle classe de ligands chiraux. La base N-{2-[(E)-(2, 2-Diméthylpropylidène) amino]éthyl} ébutane-1-sulfonamide a été préparé par **S. St John-Campbell** et coll [126] (figure 29).

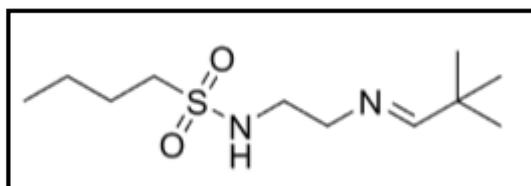


Figure 27

2. Les bases de Schiff aromatiques :

Les bases de Schiff ayant des substituants aryle sont appelé base imines aromatique, de formule générale **Ar-CH=N-Ar**.

Les bases de Schiff qui contiennent un substituant aryle sont sensiblement plus stables et plus facilement synthétisées que celles qui contiennent des substituants alkyle. [127-131]

La présence d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques (figure 28) a pour effet de diminuer la basicité du système, mais lui confère par contre une stabilité plus élevée [132].

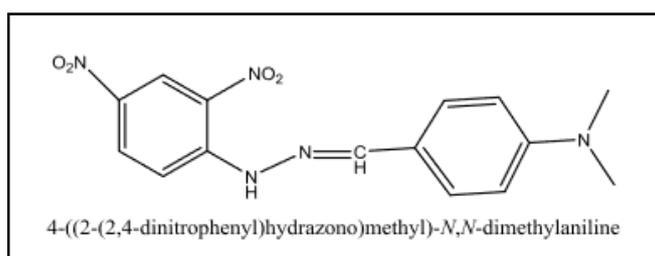


Figure 28

Les bases de Schiff sont des composés importants en raison de leur large éventail d'activités biologiques, ils ont aussi des propriétés anti-tumorales antimicrobiennes, antituberculeuses, antimalariales, et antibactériennes. En 2014 **S. Koçer** et coll ont publié un papier intitulé : "The synthesis, characterization, antimicrobial and antimutagenic activities of hydroxyphenylimino ligands and their metal complexes of usnic acid isolated from *Usnea longissima*" [133]. Les ligands synthétisés et leurs complexes de Cu (II), Co (II), Ni (II) et Mn (II) ont été caractérisés par les différentes techniques spectrales et testés contre dix microorganismes pathogènes importants. Les résultats montrent que les complexes métalliques des ligands étaient plus actifs contre tous les microorganismes testés à large spectre que les ligands et que certains complexes métalliques peuvent être utilisés comme agents antimicrobiens et anticancéreux (figure 29).

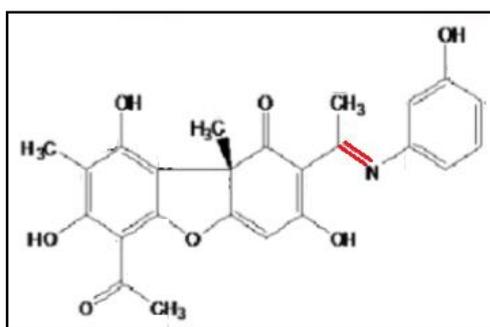


Figure 29

Durant la même année, **M. Zbačnik** et coll [134] ont rapporté "Ex situ and in situ monitoring of the syntheses of thermochromic Schiff bases". Les propriétés thermo chromiques réversibles à l'état solide ont également été étudiées dans l'intervalle de températures allant de 298 à 110 K. Les raisons d'un tel comportement structural ont été parfaitement raisonnées (figure 30).

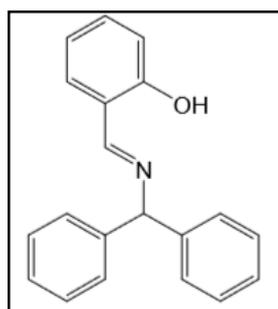


Figure 30

Mouayed Y. Kadhum [135], a publié: "Synthesis, identification and study of some schiff bases as inhibitors for brass corrosion and bacterial growth". Les bases de Schiff synthétisés ont été identifiées par microanalyse (CHN), infrarouge, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN et GC-spectroscopie de masse. L'étude comprenait également l'utilisation de ces bases de Schiff comme inhibiteurs de la corrosion du laiton dans des milieux acides (0,5 M HCl) (figure 31).

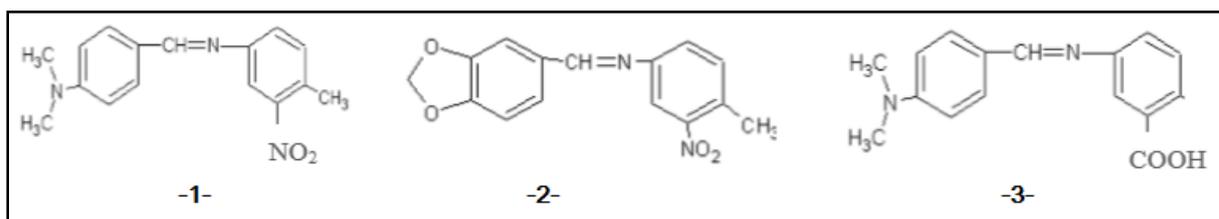


Figure 31

Hekmat B. Hassib et coll [136] ont publié un papier intitulé " Kinetic Study of the Hydrolysis of Schiff Bases Derived from 2-Aminothiophenol". La cinétique de l'hydrolyse des bases de Schiff dérivées du 2-aminothiophénol a été étudiée dans un milieu aqueux d'hydroxyde de sodium contenant 40% (v / v) de méthanol dans l'intervalle de température compris entre 22 et 45 ° C. La relation de réactivité hydrolyse-structure moléculaire de la base de Schiff a été étudiée et discutée et les mécanismes de réaction appropriés ont été suggérés. A partir de l'effet de la température sur la constante de vitesse, divers paramètres d'activation ont été évalués (figure 32).

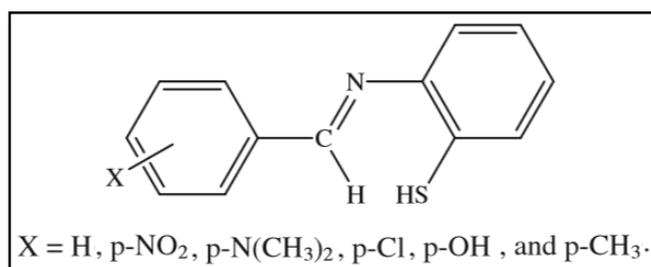


Figure 32

3. Les bases de Schiff mixtes :

Dans ce cas ou les bases de Schiff sont mixtes ; il y a deux possibilités de les former. Soit l'aldéhyde est aromatique et l'amine aliphatique ou l'amine est aromatique et l'aldéhyde aliphatique.

Les hydrazones sont une classe importante de composés de base de Schiff qui possèdent des applications pharmacologiques comme agents antimicrobiens, anticonvulsivants, analgésiques, anti-inflammatoires, antiplaquettaires, antituberculeux et antitumoraux [137, 138] (figure 33).

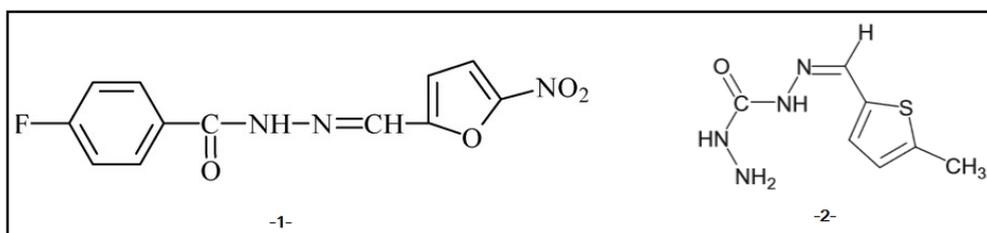


Figure 33

3.1. Aldéhyde Aromatique :

Dans le cas où la base de Schiff est mixte avec la partie aldéhydique est aromatique, la formule générale de la base est Ar-CH=N-R , où R est un radical de nature aliphatique.

Les oximes est une classe très importante dans les imines. « Lorsque R est un groupe hydroxyle (OH), on appelle cette imine **oxime** ». Un grand nombre de bases de Schiff, d'oximes et de leurs complexes ont été étudiés pour leurs propriétés intéressantes et importantes, telles que leur capacité à lier de manière contraignante l'**oxygène** [139, 140] (figure 34).

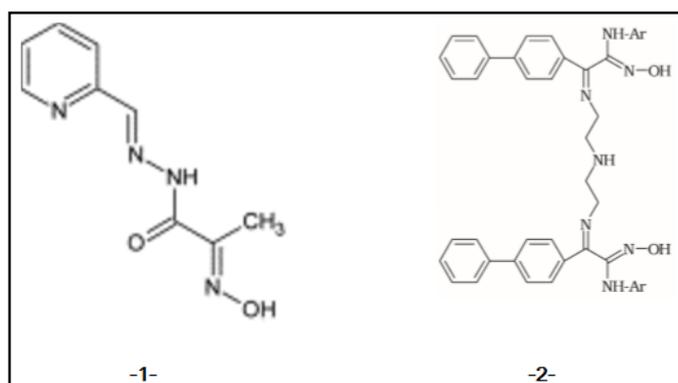


Figure 34

Les bases de Schiff et en particulier dans le cas des dérivés du salicyaldéhyde, dont le groupement hydroxy (OH) est en ortho (o) par rapport au groupement aldéhyde, représentent une participation importante dans le domaine de la chimie organique et surtout hétérocycliques. Plusieurs imines ont été synthétisées à partir des amines aliphatiques [141-143] (figure 35).

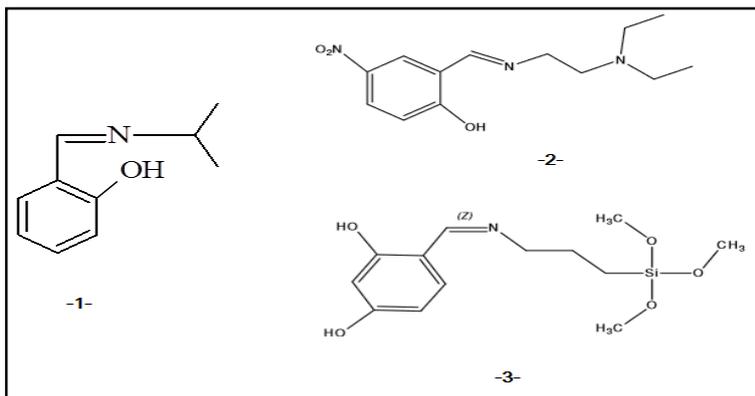


Figure 35

En 2014, Jan Vesely et Ramon Rios ont publié “*Enantioselective methodologies using N-carbamoyl-imines*”. La base de Schiff étudiée est dérivée de benzaldéhyde et le tert-butyl carbamate [144] (figure 36).

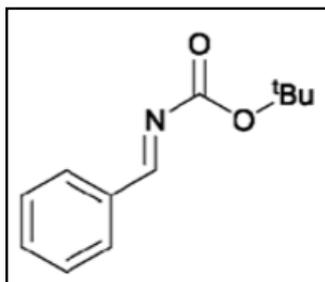


Figure 36

La base de Schiff « (S)-(+)-2-(Nbenzylideneamino) butan-1-ol » a été synthétisée à partir de (S) - (+) - 2-aminobutane-1-ol [145], un important Intermédiaire de l'Ethambutol antimycobactérien et du benzaldéhyde (schéma 29).

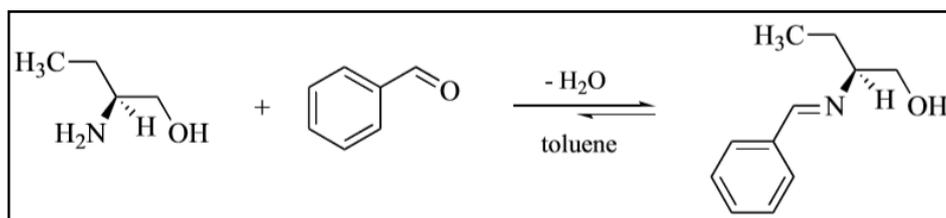


Schéma 29

Des bases de Schiff dérivées de l'aldéhyde salicylique ou du benzaldéhyde substituées et de polyamines aliphatiques ont ainsi été synthétisées. Ces composés possèdent des propriétés chimiques et biologiques importantes [146-149] (figure 37).

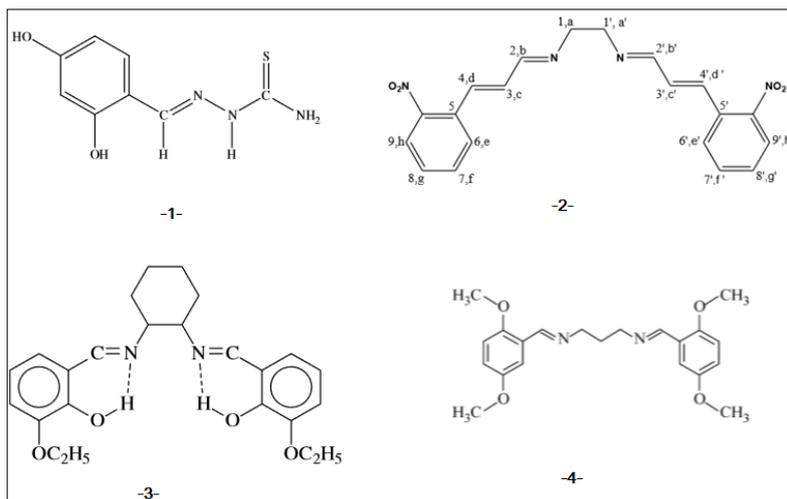


Figure 37

Plusieurs imines dérivés des diamines aliphatiques linéaires ou cycliques ont été synthétisés, ces imines ont une grand habilité de coordination avec les métaux de transition [150, 151] (figure 38).

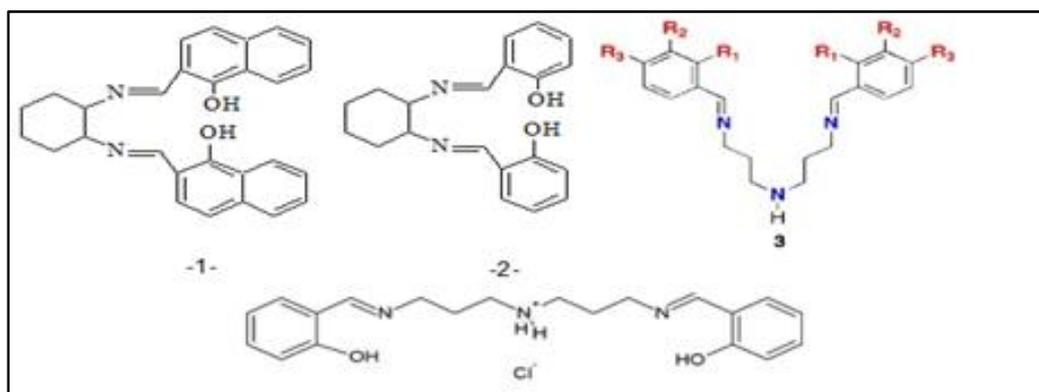


Figure 38

Les bases de Schiff des diamines 1,3-diaminopropane avec du pyridoxal phosphate ou du pyridoxal, se produisent dans l'urine humaine, comme le montrent les techniques de surveillance des ions ioniques sélectionnées par chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse. En utilisant des normes synthétiques, des procédures ont été conçues pour la conversion des bases de Schiff en dérivés stables susceptibles d'être analysés par spectrométrie de chromatographie en phase gazeuse / masse. [152] (figure 39)

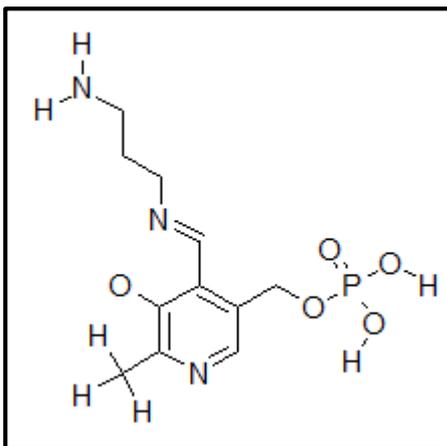


Figure 39

Les bases de Schiff macrocycles ont été d'une grande importance dans la chimie macrocyclique et supramoléculaire. Les réactions des composés de dicarbonyle avec des diamines sont beaucoup plus compliquées et peuvent produire un large éventail de produits.

Les bases de Schiff macrocycles ont été aussi connues par **Pradip Bag** et coll [153] Qui ont montré par la suite de larges applications dans la chimie supramoléculaire.

Le traitement des dérivés de 2,6-diformylanisole 2 (R = Br, Cl, Me, OMe) avec de la diéthylènetriamine donne des bases Schiff [2 + 2] –macrocycliques (figure 40).

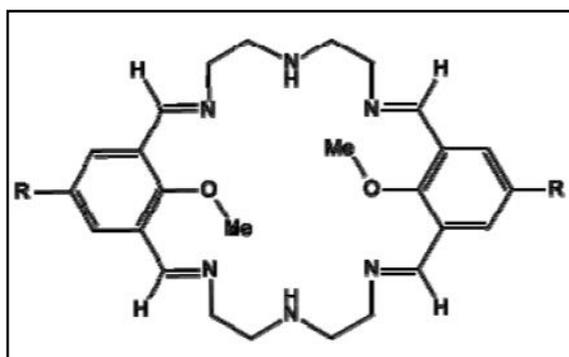


Figure 40

3.2. Amine Aromatique :

Les bases de Schiff mixtes dans le cas où l'amine est aromatique et l'aldéhyde est aliphatique sont de formule générale $R-CH=N-Ar$, avec un radical R de nature aliphatique.

La nouvelle base de Schiff a été synthétisée à partir de cinnamaldéhyde et P-Toluidine. La base synthétisée a été caractérisée par des techniques spectrales (UV et IR). Elle est de couleur jaune solide et a un point de fusion bien précis (165°C) et insoluble dans les solvants organiques [154] (figure 41).

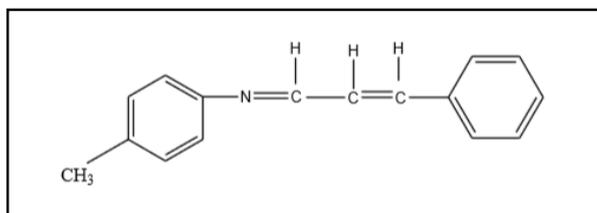


Figure 41

Les bases de Schiff avec un atome de soufre sont une classe de composés importants dans les domaines médical et pharmaceutique. **F. Benachenhua** et coll [155] Ont préparé par reflux des amines aromatiques avec du 3,3'-bithiophène-2,2' (figure 42).

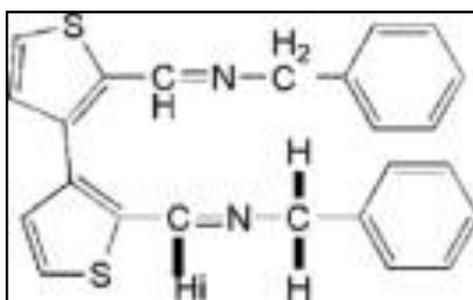


Figure 42

Une base de Schiff résine chitosan-thioglyceraldehyde (CSTG) a été préparée et caractérisée en utilisant diverses méthodes instrumentales. Ensuite, la résine préparée a été utilisée pour des études comparatives sur l'élimination des ions métalliques toxiques comme : Hg^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} à partir de solutions aqueuses [156] (figure 43).

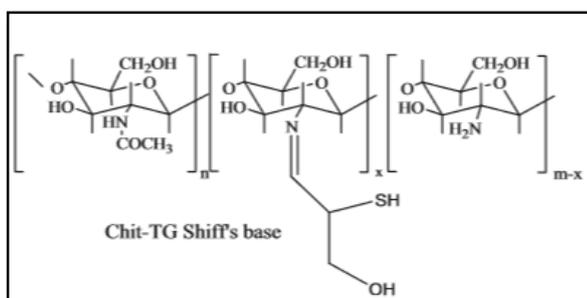


Figure 43

Références

1. H. Schiff. *Justus Liebig's Ann. Chem.* (1864), 131, 118.
2. T. Thomas Tidwell. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008), 47, 1016–1020.
3. L. M. Greig, D. Philp. *Chem. Soc. Rev.* (2001), 30, 287–302.
4. P. Piotr, B. Bogumil, *Biopolymers.* (2002), 67, 61–67.
5. S. K. Sridhar, A. Ramesh. *Indian Chem. Soc.* (2002), 41, 668–672.
6. N. Sari, S. Arslan, E. Logoglu, I. Sariyan, G. U. *Sci.* (2010), 3(3), 385-411.
7. K. N. Venugopal, B. S. Jayashree. *Indian J Pharm. Sci.* (2008), 70, 88-91.
8. S. Hisaindee, L. Al-Kaabi, S. Ajob, Y. Torky, R. Iratni, N. Saleh, S. F. AbuQama. *Arabian Journal of Chemistry.* (2015), 8, 828-836.
9. A. M. Abu-Dief, I. M.A. Mohamed. *Journal of basic and applied sciences.* (2015), 4, 119-133.
10. E. Yousif, A. Majeed, Kh. Al-Sammarrae, N. Salih, J. Salimon, B. Abdullah. *Arabian Journal of Chemistry.* (2017), 10, 1639–1644.
11. A. Elmali, M. Kabak and, Y. Elerman, *J. Mol. Struct.* (2000), 477, 151.
12. S.Arulmurugan, Helen P. Kavitha and B.R. Venkatraman. *RAZAYAN. J. Chem.* (2010), 3(3), 385-410.
13. U. Spichiger-Keller. *Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, (1998).
14. J.F. Lawrence and R.W. Frei, *Chemical Derivatization in Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, (1976).
15. L. Sacconi, M. Ciampolini, F. Maggio, F. P. Cavasino. *J. Am. Chem. Soc.*, (1962), 84 (17), 3246–3248.
16. R. H. Holm, K. Swaminathan. *Inorg. Chem.*, (1962), 1 (3), 599–607.
17. M. Marcos, P. Romero, and J. L. Serrano; *Chem. Mater.* (1990), 2(5), 495–498.
18. W. A. Zoubi. *International Journal of Organic Chemistry*, (2013), 3, 73-95.
19. (a)H. N. Aliu et R. S. Zayyan. *Bajopas.* (2013), 6(2), 127-131. ; (b) H. N. Aliu et R. S. Zayyan. *Chem. Search. Journal.* (2015), 6(1), 31–37.
20. P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki. *Justus Liebigs Ann. Chem*, (1933), 503, 84.
21. Abdel Hakim KHENICHE; mémoire de magistère, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF M'SILA.
22. F.M. Morad, M.M.EL. Ajaily and S.B. Gweirif, *Journal of Science and Its Applications.* (2007),1, 72.
23. N. Raman, A. Kulandaisamy and C. Thangaraja, *Transition metal Chemistry.* (2004), 29, 129.
24. Liu XY, YH, Q CF, YF reprimand . *Acta Cryst E66*, (2010), (9) 309.

25. Allen. Oxford. ACT (2002), (B58): 380- 388.
26. C.M. da Silva ; D. L. da Silva ; L. V. Modolo ; R. B. Alves ; M. A. de Resende ; C. V.B. Martins ; A. de Fatima. Journal of Advanced Research. (2011), 2, 1-8.
27. S. Dyagi, Y. Degani. The chemistry of the carbonyl–nitrogen double bond, (1970), 71.
28. K. N. Campbell, H. Sommers et B. K. Campbell, J. Am. Chem. Soc. (1944), 66, 82.
29. S. Arulmurugan, H. P. Kavitha, and B.R. Venkatraman. RASAYAN. J. Chem. (2010), 3(3), 385-41.
30. J. Hine and C.Y. Yeh, J. Am. Chem. Soc., (1967), 89, 2669.
31. S. VEDANAYAKI; these de doctorat, department of chemistry, Periyar university, SALEM- 636 011, TAMIL NADU, INDIA, (2011).
32. R.J. Fessenden and J.S. Fessenden, Organic Chemistry, Brooks/Cole Publishing Company, USA, (1998).
33. B. Kosar, C. Albayrak, M. Odabasoglu, O. Buyukgungor. J. Mol. Struct. (2011), 989, 31–37.
34. T.M. Krygowski, J.E. Zachara-Horegland, M. Palusiak, S. Pelloni, P. Lazzaretti, J. Org. Chem. (2008), 73 2138.
35. D. Maciejewska, D. Pawlak, V.koleva, J. Phys. Org. Chem. (1999),12, 875.
36. V.Bertolasi, P. Gilli, G. Gilli, Curr. Org. Chem. (2009), 13, 250.
37. H. Unver, K. Polat, M. Uçar, D.M.Zengin, Spect. Lett. (2003), 36 (4), 287.
38. B. Kukawska-Tarnawska, A. Les, T. Dziembowska, Z.J. Rozwadowski, J. Mol. Struct. (2009), 928, 25.
39. L. Fensterbank, L. Jullien. Document D'accompagnement De Chimie Organique (2007) ; Université Pierre et Marie Curie PCEM 1. 2007, P171, P109 la Science A Paris.
40. U. K. Singh, S. N. Pandeya, A. Singh, B. K. Srivastava, M. Pandey. Int. J. of Pharmaceutical Sciences and Drug Research. (2010), 2(2): 151-154.
41. T.A. Yousef; G. M. Abu El-Reash; O.A. El-Gammal; R.A. Bedier. J. Mol. Struct. (2013), 1035, 307–317.
42. M. Yıldız; H. Unver; D. Erdener; A. Kiraz; N.O. Iskeleli. J. Mol. Struct. (2009), 919, 227–234.
43. G. Kastas .J. Mol. Struct. (2012), 1017, 38–44.
44. G. Ciciani, M. Coronello, G. Guerrini, S. Selleri, M. Cantore, P. Failli, E. Mini, A. Costanzo, Bioorg. Med. Chem. (2008),16, 9409-9419.
45. C. Ouahes ; Chimie inorganique, sciences biomédicales et sciences de la nature, (1988).
46. A.V. BOMMEL et R.M. PALEPU, Colloids and Surfaces A : Phys. Eng. Asp. (2004), 109, 233.
47. Jean-Pierre Bidegaray and R. Viovy. J. Chim. Phys. (1969), 66(2), 1479–1488.

48. M. D. Cohen et S. Flavian. *J. chem. Soc.*, (1967), (B), 321.
49. D. Lexa, M. M. Duval et R. Viovy. *J. Chim. phys.*, (1968), 65, 292.
50. I. Ledeti, A. Alexa, V. Bercean, G. Vlase, T. Vlase, L.-Maria Şuta, A. Fuliş. *Int J Mol Sci.* (2015), 16(1), 1711–1727.
51. Z. Q. Liao, Ch. Dong, K. E. Carlson, S. Srinivasan, J. C. Nwachukwu, R. W. Chesnut, A. Sharma, K. W. Nettles, J. A. Katzenellenbogen, H. B. Zhou. *J Med Chem.* (2014), 57(8), 3532–3545.
52. P. Kavitha, K. Laxma Reddy. *Bioinorg Chem Appl.* 2014, (2014): 568741.
53. F.R. Mehatab Begum, V. Jayamani and R. Hemalatha. *Asian Journal of Chemistry*; Vol. 23(12) (2011), 5258-5260.
54. A. O. de Souza, FCS Galetti, CL. Silva ; B. Bicalho, MM Parma, SF Fonseca, AJ Marsaioli, ACLB Trinity, FPR Gil, FS Bezerra, M Andrade-Neto, MCF Oliveira. *Quim Nova.* (2007), 30 (7), 1563-6.
55. W. M. COLEMAN, R.K. BOGGESS, J.W.HUGHES ET L.T.TAYLOR, *Inorg. Chem.*, (1981), 20, 700.
56. I Danaee, O Ghasemi, GR Rashed, M Rashvand Avei, MH Maddahy. *J. Mol. Struc.* (2013), 1035, 247-259.
57. M Yildiz, B Duelger, SY Koyuncu, BM Yapici. *Journal of the Indian Chemical Society* (2004), 81 (1), 7-12.
58. K. B. Gudasi, M. S. Patil, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy and S. A. Patil. *Transition Metal Chemistry.* (2006), 31, 580–585.
59. RE Khadsan, MV Kadu, AG Doshi, NH Alookar. *Asian Journal of Chemistry.* (2005), 17 (3), 1600.
60. B. R. Thorata. *J. Chem. Pharmaceut. Res.* (2012), 4, 14-17.
61. S. Samal, R. R. Das, D. I. Sahoo, S. Acharya, R. L. Panda, R. C. Rout. *Journal of applied polymer science.* (1996), 62 (9), 1437-1444.
62. M. S. Hossain, C. M. Zakaria, M. K. Zahan ; *J. Sci. Res.* (2017), 9 (2), 209-218.
63. M. S. ISLAM, M. A. FAROOQUE, M. A. K. BODRUDDOZA, M.A.MOSADDIK and S. ALAM, *J. Bio. Sci.* (2002), 2(12), 797.
64. D. Sanzn, A. Perona, R. M. Claramunt, J. Elguero ; *Tétraèdre.* (2005), 61(1), 145-154.
65. M. Jesmin, M. M. Ali and J. A. Khanam. *THAI, J. Pharm. Sci.* (2010), 34(1), 20- 31.
66. M. A. El-Nawawy, R. S. Farag, I. A. Sbbah and Abdel-Aziz M. Abu-Yamin. *New York Science Journal*, (2011), 4(9), 78-82.
67. M. H. Luo, H. Y. Tsai, H. Y. Lin, S. K. Fang, K. Y. Chen ; *Chinese Chemical Letters.* (2012), 23(11), 279-1282.
68. K. Y. Chen and H. Y. Tsai; *Int J Mol Sci.* (2014); 15(10), 18706–18724.

69. K. Siddappa and N. Sultana Mayana, *Bioinorg Chem Appl.* (2014), 2014, 483282.
70. S. A. Elroby, S. Aboud, S. G. Aziz, and R. Hilal. *J. Str. Chem.* (2015), 56(3), 414-427.
71. J. Ling, P. Kavuru, L. Wojtas, K. Chadwick. *Acta Crystallogr E Crystallogr Commun.* (2016), 72(7), 951–954.
72. K. K. Chatterjee, N. Farrier, B. E. Douglas ; *J. Am. Chem. Soc.*, (1963), 85 (19), 2919–2922.
73. A. Filarowski, A. Koll, T. Glowiak, E. Majewski, T. Dziembowska. ; *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* (1998), 102(3), 393–402.
74. A. Bhaw-Luximon. D. Jhurry. N. Spassky. *Polymer Bulletin.* (2000), 44(1), 31–38.
75. J.M Fernández-G, F del Rio-Portilla, B Quiroz-García, R.A Toscano, R Salcedo. *J. Mol. Struc.* (2001), 561(1–3), 197–207.
76. W. T. Gao and Zh. Zheng. *Molecules.* (2002), 7(7), 511-516.
77. D.A. Garnovskii, M.F.C. Guedes da Silva, M.N. Kopylovich, A.D. Garnovskii, J.J.R. Frausto da Silva, A.J.L. Pombeiro. *Polyhedron.* (2003) (22) 1335-1340.
78. A. A. Jarrahpour, M. Zarei, *Molbank*, (2004), M352, ISSN 1422-8599.
79. D. P. Song, Y. G. Li, R. Lu, N. H. Hu, and Y. S. Li, *App. Organometallic Chem.* (2008), 22(6), 333–340.
80. Li. Zhaoa and S. Weng Ng. *Acta Cryst.* (2010). E66, o2474.
81. S.Menatia, R. Azadbakht, A. Kakanejadi, A. T. G. Bruno and H. A. Rudbari. *A048. ECSOC.* (2010), 14. 1-30.
82. I. Sheikshoaie, V. Saheb. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* (2010), 77(5), 1069–1076.
83. S. Bhagat, N. Sharma, and T. S. Chundawat. *Journal of Chemistry*, vol. 2013, Article ID 909217, 4 pages, (2013).
84. B. M. Kalshetty, R. S. Gani, S. S. Karabasannavar and M. B. Kalashetti. *Global Journal of Science Frontier Research Chemistry. (USA).* (2013), 13(2), 29-38.
85. Gang. Li, W. M. Zhou, L. C. Zhu, L. Wang. *Z. Kristallogr.* (2016), NCS 231, 315–317.
86. Shan-Shan Zheng, Q. Zhao, Y. Zhang and W.-K. Dong. *Z. Kristallogr.* (2016), NCS 231, 388–391.
87. A. L. Amrutha, V. KalaNanishankar, S. Harohally, M. Naveen, N. Ramegowda, K. Lokanath. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* (2016), 629 (1), 146-157.
88. M. Prabhuswamy, S. Viveka, M. Ramegowda, K. J. Pampa, G. K. Nagaraja and N. K. Lokanath. *J. Mol. Crystals and Liquid Crystals.* (2016), 629(1), 110-119.
89. S. S. Mohamed, A. R. Tamer, S. M. Bensaber, M. I. Jaeda, N. B. Ermeli, A. A. Allafi, I. A. Mrema, M. Erhuma, A. Hermann, A. M. Gbaj; *Naunyn Schmiedebergs Arch Pharmacol.* (2013), 386(9), 813–822.

90. J. Bajgrowicz, A. EL Achquar, M.-L. Roumestant, C. Pigiere, P. Viallefont. *Heterocycles*. J. Elsevier. (1986), 24(8), 2165-2167.
91. K. Narasaka; T. Shibata; *Heterocycles*- Journal - Elsevier. (1993), 35(2), 1039-1053.
92. L. S. Trifonov ; A. S. Orahovats ; *Heterocycles*. J.Elsevier. (1984), 22(2), 355-364.
93. N. M. Parekh, B. M. Mistry, M. Pandurangan, S. K. Shinde, R. V. Patel. *Chinese Chemical Letters*. (2017), 28(3), 602–606.
94. O. Doebner, W. Von Miller, Ber. (1881), 21, 523.
95. H. CHABANE Mémoire de Magister. Université BADJI MOKHTAR-Annaba. (2011).
96. (a) J.-P. BIDEGARAY and R. VIOVY ; Laboratoire de Physico-Chimie moléculaire et macromoléculaire, École Normale Supérieure de Saint-Cloud, 92, Équipe de Recherche associée au CNRS, n° 148 ; (1969), 1479-1488. ; (b) S. R. SALMAN ; S. H. SHAWKAT ; G. M. AL-OBAIDI. *Canadian journal of spectroscopy*. (1990), 35(2), 25-27.
97. I. Grosu, S. Mager, M. Darabantu. *Résonance magnétique nucléaire appliquée à l'analyse structurale de composés organiques* ; ed (1999) ; p229.
98. Z. Popovic, V. Roje, G. Pavlovic, D. Matkovic-Calogovic and G. Giester, *J. Mol. Struct.*, (2001), 597, 39.
99. A. M. Asiri and Kh. O. Badahdah. *Molecules*. (2007), 12, 1796-1804.
100. A. Blagus, D. Cinčić, T. Friščić, B. Kaitner, V. Stilić. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. (2010), 29(2), 117–138.
101. M. Akkurt, S. Ö. Yildirim, AM Asiri, V. McKee. *Acta Crystallogr.* (2008), E64, o682.
102. X.-Y. Liu, Y.-H. Fan, Q. Wang, C.-F. Bi, Y.-F. Wang. *Acta Crystallogr.* (2010), E66, 0309.
103. A. SHAH, and A. A. SHAH; *Asian Journal of Chemistry*; (2013), 25(8), 4215-4218.
104. M. Zbacnik, K. Piculjan, J. P. Vukovic, P. Novak and A. Roodt. *Crystals* (2017), 7, 25.
105. R. Nair, A. Shah, S. Baluja and S. Chanda, *J. Serb. Chem.Soc.* (2006), 71(7), 733.
106. A. Faizul, S. Satendra, K.S. Lal and P. Om, *Journal of University Science B.*, (2007), 8(6), 446.
107. F. Shabani, L.A. Saghatforoush and S. Ghammamy, *Bull. Chem. Soc. Elhiop.* (2010), 24(2), 193.
108. C. U. Dueke-Eze, T. M. Fasina, and N. Idika. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*. (2011), 5(2), 13-18.
109. M. A. Ashraf, K. Mahmood, A. Wajid, IPCBEE. vol.10 (2011) © (2011) IACSIT Press, Singapore.
110. H. N. Aliyu, U. Sani ; *Int. Res. J. Pharm. Pharmacol.* (2012), 2(2), 034-039.
111. V. GOMATHI, R.SELVAMEENA, R. SUBBALAKSHMI and G. VALARMATHY. *Orient .J. Chem.* (2013), 29(2) 533-538.

112. A. V. G. S. Prasad, K. Trinagaraju, Boyina Gopala Rao, Y. Usha, P. Sudha, P. Venkateswara Rao. *Inter. J. Innovative Research and Develo.* (2013), 2 (1), 97-102.
113. W. Salih, H. H. Haddad, Z. Abdul Ridha Al Atafy. *Inter. J. Advanced Research.* (2015), 3(3), 81-92.
114. A. Cukurovali, İ. Yilmaz, S. Gur, C. Kazaz. *European J. Med. Chem.* (2006), 41(2), 201-207.
115. A. Geronikaki, D. Hadjipavlou, M. Amourgianou. *Farmaco.* (2003), 58 (7), 489-495.
116. P. Vicini, F. Zani, P. Cozzini, I. Doytchinova. *Europ. J. Med. Chem.* (2002), 37(7), 527-618.
117. J. Hine and C. Y. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* (1967), 89, 2669.
118. C. Munir, S. M. Yousaf and N. Ahmad, *J. Chem. Soc. Pak.* (1985), 7 (4), 301.
119. Z. Hussain, M. Khalaf, H. Adil, Dh. Zageer, F. Hassan, S. Mohammed, and E. Yousif. *RJPBCS.* (2016). 7(5). 1008-1025.
120. M. Kumar, Pallvi, R. Khare and S. Vats. *J. Biol. Chem. Sci.* (2016), 3(2), 265-300.
121. Archana Saxena. *Der Pharma Chemica*, (2017), 9(9), 136-139.
122. (a): G. Bahr and Z. anorg. Chem. 1951, 267, 137. ; (b): N. F. Curtis. *J. Chem. Soc.*, (1960), 0, 4409-4413.
123. D. A. House, N. F. Curtis. *J. Am. Chem. Soc.*, (1964), 86 (7), 1331–1334.
124. Gerald O. Dudek, Gert P. Volpp. *J. Am. Chem. Soc.* (1963), 85 (18), 2697–2702.
125. S. M. Gibson, R. M. Lanigan, L. Benhamou, A. E. Aliev and T. D. Sheppard. *Org. Biomol. Chem.* (2015), 13, 9050-9054.
126. S. St John-Campbell, A. J. P. White and J. A. Bull. *Chem. Sci.* (2017), 8, 4840-4847.
127. U. Racha, R. Tammira, M. Pokala, P. Mamidi, A. Tammanaboina. *Ijsrm.Human.* (2016), 4 (3), 163-181.
128. B. G. Kolapwar. *AIJRPLS.* (2017), 2(1), 15-18.
129. H. H. Eissa. *BAOJ Chem.* (2015), 001, 1(1).
130. J. Singh, S. Agarwal. *Inter. J. Ad. Eng. G. Tech.* (2015), 3(3), 387-397.
131. G. Kumar, V. Singh, K. Singh, I. Ahmad, Dh. S. Yadav, A. Kumar, N. Shishodia. *IOSR Journal of Pharmacy.* (2012), 2(6), 45-49.
132. N. S. Al-barki, A. A. Maihub, M. M. El-ajaily, Taghreed H. Al-Noor. *Academic Journal of Chemistry*, (2016), 1(3), 66-75.
133. S. Koçer, S. Uruş, A. Çakır, M. Güllüce, M. Diğrak, Y. Alan, A. Aslan, M. Tümer, M. Karadayı, C. Kazaz and H. Dal. *Dalton Trans.*, (2014), 43, 6148-6164.
134. M. Zbačnik and B. Kaitner. *CrystEngComm*, (2014), 16, 4162-4168.
135. Mouayed Y. Kadhum. *Journal of Basrah Researches (Sciences).* (2011), 37. (2), 87-112.

136. Hekmat B. Hassib, N. S. Abdel-Kader, Y. M. Issa. *J Solution Chem.* (2012), 41, 2036-2046.
137. S. Rollas and S. G. Küçükgülzel. *Molecules* (2007), 12(8), 1910-1939.
138. Y. Harinath, D. H. K. Reddy, B. N. Kumar, Ch. Apparao, K. Sessaiah. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* (2013), 101, 264–272.
139. A. Kufelnicki, S. V. Tomy, Y. S. Moroz, M. Haukka, J. Jaciubek-Rosińska, I. O. Fritsky. *Polyhedron.* (2012), 33(1), 410–416.
140. B. DEDE, F. KARIPCIN, and M. CENGIZ. *Collect. Czech. Chem. Commun.* (2007), 72(10), 1383–1397.
141. R. Herscovitch, J.J. Charette, E. De Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* (1974), 96, 4954–4958.
142. Y.J. Wei, F.W. Wang and Q.Y. Zhu, *Transition Met chem.* (2008), 33, 543.
143. E. Ispir, M. Kurtoglu and F. Purtaş, *Transition Metal Chemistry.* (2005), 30, 1042.
144. Jan Vesely and Ramon Rios. *Chem. Soc. Rev.* (2014), 43, 611-630.
145. L. Hegedus, S. Miskolczi, G. Bánsághi, E. Székely and F. Faigl; *Current Green Chemistry.* (2015), 2, 312-318.
146. M. Yıldız, H. Ünverb, D. Erdener, A. Kiraz, Nazan Ocak Iskeleli. *J. Mol. Struct.* (2009), 919, 227–234.
147. M. Montazerzohori¹, A. Hojjati, Sh. Joohari and H. R. Ebrahimi. *Int. J. Electrochem. Sci.* (2012), 7, 11758-11767.
148. E. Tozzo, S. Romera, M. P. dos Santos, M. Muraro, R. H. de A. Santos, L.M. Liao, L. Vizotto, E. R. Dockal. *J. Mol. Struct.* (2008), 876, 110–120.
149. A. D. Khalaji, K. Fejfarova, and M. Dusek. *Journal of Structural Chemistry.* (2011), 52(6), 1131-1133.
150. M. Barwiolek, E. Szlyk, T. M. Muzioł and T. Lis. *Dalton Trans.* (2011), 40, 11012-11022.
151. S. A. Matar, W. H. Talib, M. S. Mustafa, M. S. Mubarak, M. A. Al-Damen. *Arabian Journal of Chemistry.* (2015), 8(6), 850-857.
152. R. AIGNER-HELD, R. A. CAMPBELL, AND G. DOYLE DAVES, JR. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* (1979), 76(12), 6652-6655.
153. P. Bag, A. B. Ghosh, A. K. Dutta, U. Flörke, K. Nag. *poly.* (2015), 539-548.
154. A. Xavier, N. Srividhya; *IOSR Journal of Applied Chemistry.* (2014), 7(11) Ver. I., 06-15.
155. Fatiha Benachenhua .Abderrezzak Meslia. Roger Guilard. *Arabian Journal of Chemistry.* (2013), 6(3), 313-317.
156. M. Monier / *International Journal of Biological Macromolecules.* (2012), 50, 773– 781

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE EXPÉRIMENTALE

Deuxième partie : Etude expérimentale

Appareillages et techniques utilisés

I. Point de fusion

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide des tubes capillaires sur un appareil HEIZBANK (Banc Kofler Wagner & Munz type WME, point de fusion entre 50° et 260 °C) avec un four électrique. La détermination du point de fusion d'un composé permet de s'assurer de la pureté du produit.

II. Techniques Spectroscopiques

II.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge

Les spectres FT-IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre thermo scientifique Nicolet 5700 FT-IR dans le domaine de fréquences de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹. L'échantillon a été mélangé avec du KBr et la technique des pastilles a été utilisée pour enregistrer le spectre.

II.2. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été réalisés sur une spectrophotomètre Cary 4000 Varian UV-Visible en utilisant le DMSO comme solvant. La cellule étant en quartz de 1cm d'épaisseur.

III. Diffraction des rayons X

Les collectes des intensités diffractées par les monocristaux relatifs à nos composés ont été réalisées sur un diffractomètre à 4 quatre cercles Oxford Supernova équipé d'un détecteur CCD Atlas avec la radiation K α du molybdène et du cuivre. Cette dernière radiation a été utilisée pour la majorité des composés à cause de la qualité des cristaux et leur faible diffraction.

L'utilisation de la chaîne des programmes disponibles dans l'interface OLEX2 [1] notamment le SHELX [2] a permis la localisation des différents atomes et l'affinement de la structure.

CHAPITRE 1

Chapitre 1 : Synthèse et caractérisation de trois bases de Schiff dérivées de l'*ortho*-aminophénol et le 2-Amino-4-tert-butylphénol

- (E)-2-((2,4-dichlorobenzylidène)-amino)-phénol
- (E)-2-((4-nitrobenzylidène) amino) phénol
- (E)-2-((2,6-dichlorobenzylidène) amino)-4-tertbutylphénol

I. INTRODUCTION

L'ortho-aminophénol est un composé organique de formule $C_6H_4(OH)NH_2$, son isomère est le 4-aminophénol, c'est un intermédiaire dans la synthèse des colorants. Il est particulièrement utilisé pour produire des complexes métalliques des colorants lorsqu'ils sont diazotés et couplés à un phénol, un naphтол ou à une autre espèce de colorant aromatique ou résonnante [3].

L'o-aminophénol est utilisé pour la teinture des fourrures et des cheveux ainsi que pour le développement en photographie et comme intermédiaire dans l'industrie pharmaceutique. Le p-aminophénol est employé pour la teinture des textiles, des cheveux, des fourrures et des plumes. Il trouve une application pour le développement des photographies et la fabrication de produits pharmaceutiques, d'antioxydants et d'additifs pour huiles.

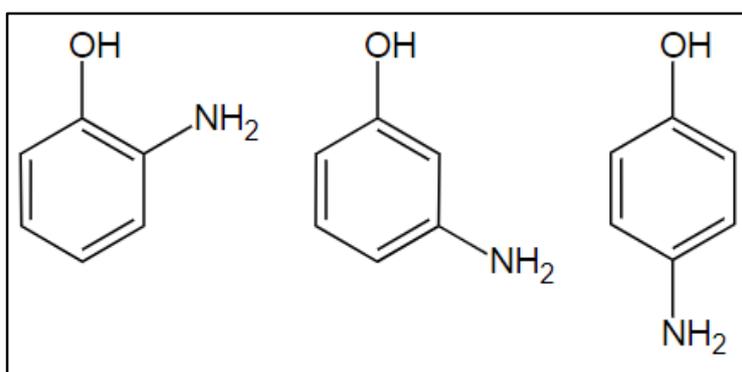


Schéma 1 : Les trois isomères de l'aminophénol

Cette famille de composés joue aussi un rôle important en tant que matière première dans la préparation de la benzoxazolinone qui a connu un grand développement dû à la mise en évidence de son activité pharmacologique [4,5].

Divers travaux portant sur des bases de Schiff synthétisées par réactions de condensation de l'amine primaire "2-aminophénol" ont été publiés [6-13].

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la synthèse et la caractérisation de trois nouveaux ligands bases de Schiff à savoir la **(E)-2-((2, 4-dichlorobenzylidène)-amino)-phénol**, **(E)-2-((4-nitrobenzylidène) amino) phénol** dérivées du 2-aminophénol et la **(E)-2-((2,6-dichlorobenzylidène) amino)-4-tertbutylphénol**.

II. Synthèse des ligands L1, L2 et L3 :

Les trois bases de Schiff, (*E*)-2-((2,4-dichlorobenzylidène)-amino)-phénol (C₁₃H₉Cl₂NO), (*E*)-2-((4-nitrobenzylidène) amino) phénol (C₁₃H₁₀N₂O₃) et (*E*)-2-((2,6-dichlorobenzylidène) amino)-4-tertbutylphénol (C₁₇H₁₇Cl₂NO) ont été synthétisées par la méthode de condensation entre un aldéhyde et une amine décrite dans la littérature (Schéma 1) [14-18].

La réaction a été effectuée sous reflux à une température de 78° et une durée de 3 heures. Les mélanges réactionnels ont été obtenus par dissolution de (0.055g, 0.5 mmole) du 2-hydroxyphénylamine pour "**L1**" et "**L2**" et (0.48 g, 2 mmole) de 2-Amino-4-tert-butylphénol pour "**L3**" dans 15 ml d'éthanol absolu auquel est rajouté (0,09 g, 0.5 mmole) du 2,4-dichlorobenzaldéhyde pour le composé "**L1**" et (0.076 g ; 0.5 mmole) du 4-nitrobenzaldéhyde pour "**L2**" et (0,35 g, 2 mmole) de 2,6 dichlorobenzaldéhyde pour "**L3**". La solution obtenue dans les deux premiers cas, de couleur jaunâtre et orange pour "**L3**", est refroidie, après reflux, dans un bain de glace et laissée à température ambiante pendant quelques jours, permettant ainsi l'évaporation du solvant et l'obtention de monocristaux sous forme d'aiguilles et de couleur jaune et orange.

Le schéma réactionnel est présenté ci-dessous :

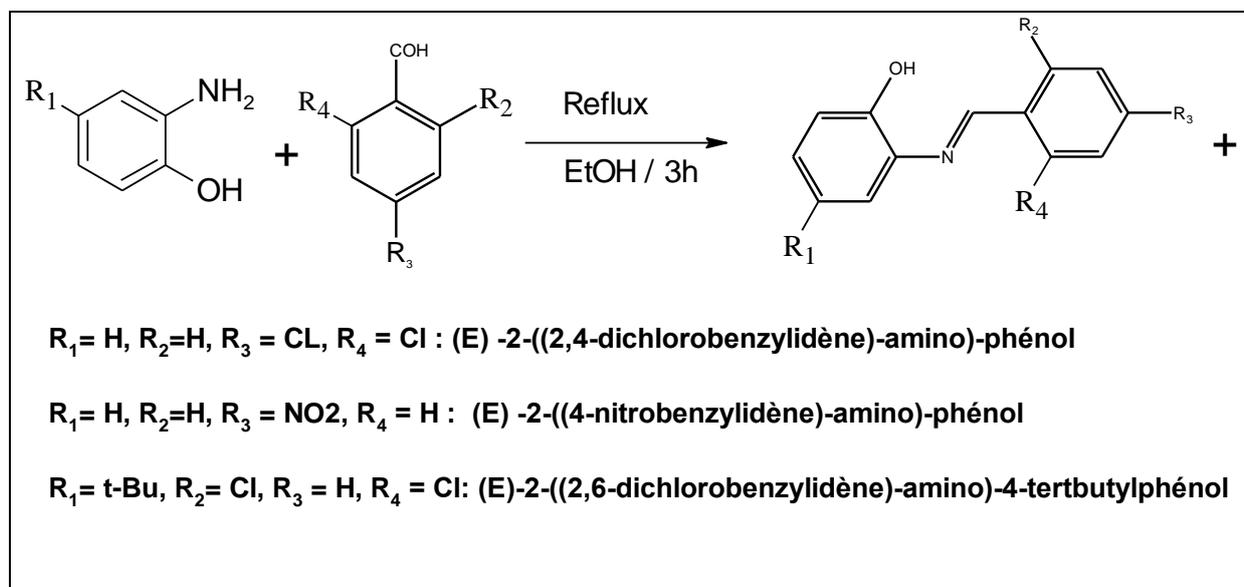


Schéma 2 : Le schéma réactionnel des ligands "L1", "L2" et "L3".

II.1. Propriétés physiques des trois composés "L1", "L2" et "L3" :

Le tableau ci-dessous montre les propriétés physiques des trois composés préparés "L1", "L2" et "L3".

Tableau 1 : Propriétés physiques des bases de Schiff "L1", "L2" et "L3"

	Couleur	Rendement	T _{fusions} (°C)	M (g/mole)	Formule chimique
L1	Jaune	70%	118	266.11	C ₁₃ H ₉ Cl ₂ NO
L2	Jaune	80%	158	242.23	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₃
L3	Orange	30%	Tf > 260	340.2	C ₁₇ H ₁₇ Cl ₂ NO

III. Propriétés spectroscopiques

III.1. La spectroscopie infrarouge :

La première bande caractéristique de nos composés est celle caractéristique de l'azométhine qui confirme que la réaction de condensation a bien eu lieu et que la base de Schiff s'est formée.

Sur le spectre de notre composé, on remarque la présence d'une bande de vibration à 1612, 1593 et 1624 cm⁻¹, respectivement, et qui correspond justement à ce groupement azométhine U (C=N) caractéristique des trois bases de Schiff (**figure 1, annexe A1, B1 et C1**) [19-24].

Une autre bande d'absorption importante est aussi observée sur ce spectre, elle apparaît à 3420 cm⁻¹ pour "L1", 3433 cm⁻¹ pour "L2" et 3406 cm⁻¹ "L3", elle est attribuée à U (O-H). Cette bande est assez forte et assez large par l'effet de l'engagement de ce groupement dans une liaison hydrogène de type O-H...N [25-29]. En outre, la bande avec la valeur de 2923, 2927 et 2958 cm⁻¹ respectivement, est caractéristique des -CH aromatiques.

L'absorption enregistrée à 1477, 1458 et 1589 cm⁻¹, respectivement, est attribuée à la vibration de la liaison (C=C) [30]. La fréquence observée à 856 et 771 cm⁻¹, respectivement, montre la présence de la liaison C-Cl dans les bases de Schiff "L1" et "L3" [31].

Dans la base "**L2**", on note la présence d'une bande d'absorption à 1307 cm^{-1} qui correspond à N-O nitro [32]. Toutes les bandes caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant (tableau 2)

Tableau 2 : Principales bandes d'absorption de l'IR attribuées aux composés "L1", "L2" et "L3" (cm^{-1}).

Groupement fonctionnel	L1	L2	L3	Intensité
NH, OH	3420	3433	3406	Large moyennement, forte
CH aromatic	2923	2927	2958	faible
O-H (alcohols, phenols)	1384	1392	1373	Forte
C=N	1612	1624	1624	Moyenne
C=C (aromatique)	1477	1458	1589	Forte
C-N	1145	1134	1191	faible
C-Cl (halogénures aromatiques)	856	-	771	Moyenne
N-O (nitro)	-	1307	-	Moyenne
-C(CH ₃) ₃	-	-	1226	Forte

III.2. Spectroscopie Ultraviolette - Visible (UV/Vis) :

Les spectres UV-vis des bases de Schiff (*E*)-2-((2,4-dichlorobenzylidène)-amino)-phénol "**L1**", (*E*)-2-((4-nitrobenzylidène) amino) phénol "**L2**" et (*E*)-2-((2,6-dichlorobenzylidène) amino)-4-tertbutylphénol "**L3**" sont enregistrés dans le domaine 200 – 900 nm dans le DMSO.

L'étude de la spectrophotométrie ultraviolette a montré une bande d'absorption large de groupe azométhine (C=N) à 340 nm pour la base "**L1**" et "**L3**", et 350 nm pour "**L2**" attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ [33-35], qui caractérise les ligands "**L1**", "**L2**" et "**L3**" (figure 2, annexe A1, B1 et C1).

Deux autres bandes d'absorption large à 244 nm et 299 nm pour "**L1**" et trois bandes à 220, 255 et 298 nm pour "**L2**" et deux à 220 et 255 nm pour "**L3**" qui sont attribués aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des bandes C=C et C=N [36-38].

La totalité des bandes d'absorption de ces composés sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Valeurs numériques de (λ_{max}) pour les bases de Schiff "L1**", "**L2**" et "**L3**".**

	λ_{max} (nm)	Attribution
Composé " L1 "	244	$\pi \rightarrow \pi^*$
	299	$\pi \rightarrow \pi^*$
	350	$n \rightarrow \pi^*$
Composé " L2 "	220, 255	$\pi \rightarrow \pi^*$
	296	$\pi \rightarrow \pi^*$
	340	$n \rightarrow \pi^*$
Composé " L3 "	220	$\pi \rightarrow \pi^*$
	255	$\pi \rightarrow \pi^*$
	340	$n \rightarrow \pi^*$

IV. Etude structurale par diffraction RX du ligand "**L1**", "**L2**" et "**L3**"

IV.1. Condition d'enregistrement et affinement de la structure :

La synthèse des deux bases de Schiff obtenues "**L1**", "**L2**" et "**L3**" à partir de l'ortho-aminophénol a permis l'obtention des monocristaux convenables pour la diffraction des rayons X. Le tableau 4 résume les données cristallographiques, la collecte de données et l'affinement des trois bases de Schiff. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différences et leurs facteurs d'agitation thermique ont été définis isotropes telle que C-H = 0,95–0,98 Å² avec $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$ et OH = 0,84 Å²

Tableau 4 : Données cristallographique et condition d'enregistrement

Composé	"L1"	"L2"	"L3"
Données cristallographique			
Formule	C ₁₃ H ₉ Cl ₂ NO	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₃	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₃
Masse moléculaire (g/mole)	266.11	242.23	239.26
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique <i>P2₁/c</i> .	Orthorhombique <i>P2₁2₁2₁</i>	Orthorhombique <i>P2₁2₁2₁</i>
Paramètres de maille (Å, °)	a = 10.8559(2) b = 3.8065(1) c = 27.5190(4) β = 99.993(1)	a = 4.6905(2) b = 9.5678(2) c = 25.3032(6)	a = 4.8637 (3) b = 14.6601 (10) c = 16.6512 (9)
Volume (Å ³)	1119.915(19)	1135.55(6)	1187.27(13)
Z	4	4	4
Dx (Mg m ⁻³)	1.578	1.417	1.339
μ (mm ⁻¹)	0.558	0.103	0.72
θ (°)	3.3 – 37.5	2.92 – 30.04	4.0 – 38.5
F (000)	544	504	504
Conditions d'enregistrement			
Radiation utilisée (Å)	Kα(Cu) (λ=1.54051)	Kα(Mo) (λ= 0.71073)	
Température de mesure (K)	100(2)		
Limites en h, k, l	h = -6 → 6 k = -16 → 16 l = -46 → 47	h = -4 → 5 k = -11 → 12 l = -31 → 31	h = -5 → 6 k = -18 → 18 l = -20 → 20
Réflexions mesurées	28804	21699	10738
Réflexions indépendantes	2888	2257	2461
Réflexions avec I > 2σ (I).	2722	2167	2222
Données d'affinement			
Nombre de paramètres	158	164	163
R _{int} ^a	0.0279	0.0267	0.1019
R ₁ [I > 2σ (I)] ^b	0.036	0.029	0.046
wR ₂ (all data) ^c	0.089	0.077	0.131
S ^d	1.197	1.059	1.07
Δρ _{min} , Δρ _{max} (e.Å ⁻³)	- 0.234, 0.406	-0.120, 0.166	-0.36, 0.33

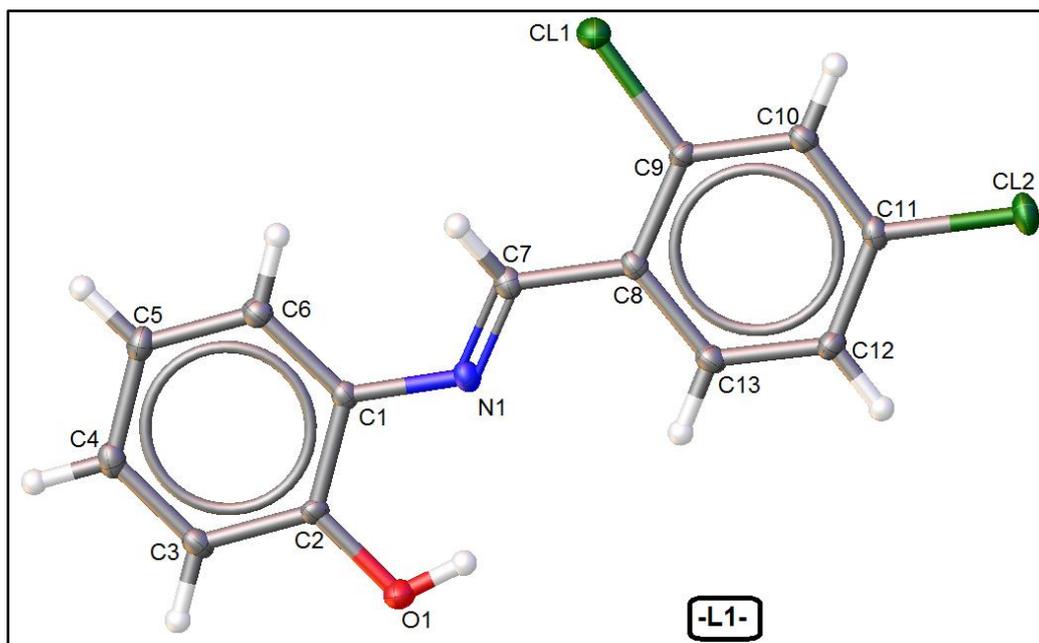
^a R(int) = Σ(Fo² - <Fo²>)] / Σ(Fo²) ^b R₁ = Σ||Fo| - |Fc|| / Σ|Fo|.

^c wR₂ = [Σw(Fo² - Fc²)²] / [Σw(Fo²)²]^{1/2}. ^d Goodness-of-fit S = [Σw(Fo² - Fc²)² / (n - p)]^{1/2}

IV.2. Unités asymétriques :

Les trois composés cristallisent dans les groupes d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique pour "**L1**" et $P2_12_12_1$ du système orthorhombique pour "**L2**" et "**L3**".

Les trois unités asymétriques sont bâties sur la base du même squelette formé de deux cycles benzéniques liés par un pont azométhine, avec un cycle monosubstitué par un groupement hydroxyle en position 2. Dans le cas de la base "**L3**", l'unité asymétrique comprend deux molécules (**A** et **A'**) cristallographiquement indépendantes, Il faut noter aussi que dans le cas de "**L3**" en plus du groupement hydroxyle on retrouve un tert-butyle en position 5. La différence entre les trois structures réside dans les substituants du deuxième cycle qui sont deux atomes de chlore en position 2 et 4 pour "**L1**", un groupement nitro en position 4 pour "**L2**" et deux atomes de chlore en position 2 et 6 pour "**L3**" (Figure 1).



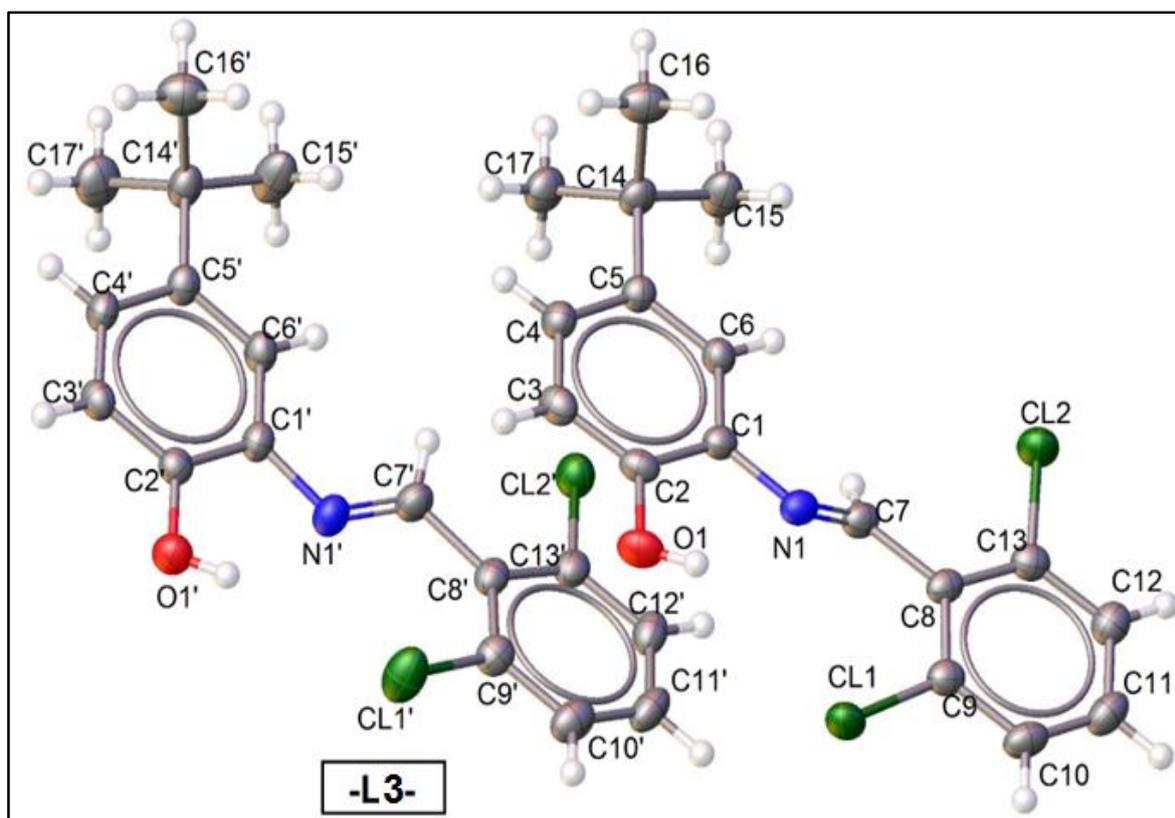
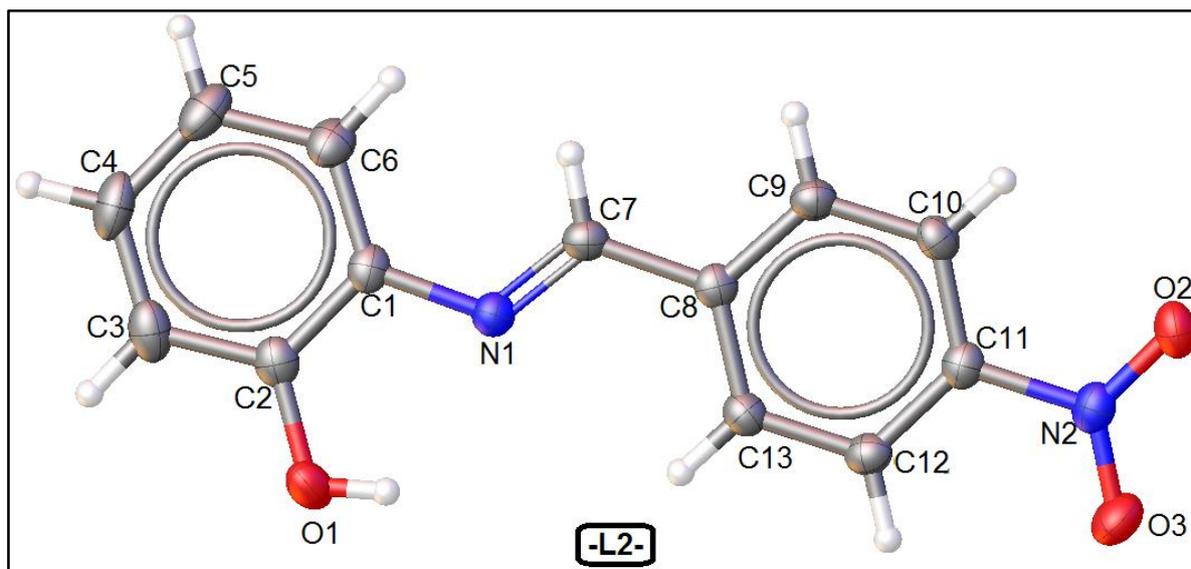


Figure 1 : ORTEP [32] de l'unité asymétrique des deux composés "L1", "L2" et "L3".

La molécule des trois composés est généralement plane à cause de la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupement hydroxyle et l'azométhine (angle dièdre entre les deux cycles 1.14°, 4.38° et pour "L1" et "L2" respectivement, et 11,02° et 5.25°, respectivement pour "L3" (A et A')). Cette propriété a été observée dans les molécules similaires [39-42].

Dans les trois composés, toutes les valeurs des distances de liaison et des angles sont en bon accord avec celles rapportées pour des bases de Schiff similaires (tableau "5") [43-47].

Tableau 5 : Longueurs de liaison expérimentales sélectionnées (Å, °)

Composé Distance	L1	L2	L3	Composé Angle	L1	L2	L3
O(1)-C(2)	1.361 (3)	1.3602 (17)	1.3628(20)	C7-N1-C1	120.97 (19)	120.98 (11)	120.97 (19)
N(1)- C(7)	1.279 (2)	1.2731 (17)	1.2594(23) 1.2654(23)	C8-C7-N1	120.20 (20)	121.61 (12)	120.2 (2)
C(7)-C(8)	1.468 (2)	1.4684 (19)	1.4682(24)	C6-C1-N1	127.10 (17)	126.89 (12)	127.10 (17)
C(1)-N (1)	1.415 (2)	1.4123 (17)	1.4129(22)	C9-C8-C7	121.6 (2)	121.78 (12)	121.6 (2)
C9-CI1 C11-CI2	1.736 (3) 1.7386 (17)	-	1.736 (3) 1.7386 (17)	C8-C9-CI1 C12-C11- CI2	120.49(15) 118.73(19)	-	120.49 (15) 118.73 (19)
N2-O2 N2-O3	-	1.2286 (15) 1.2279 (15)	-	O3-N2-O2	-	123.28 (12)	-

Les molécules des trois bases de Schiff "**L1**", "**L2**" et "**L3**" (A et A') adoptent la conformation (**E**) par rapport à la liaison imine N1=C7 avec un angle de torsion C8-C7=N1-C6 de 179,04 (10)° pour "**L1**", 179.05(12)° pour "**L2**" et (179.14(16)et 179.33(15)) ° pour "**L3**". Cette conformation est la plus stable Pour les composés ayant une liaison azométhine HC = N [48-50] (figure 5).

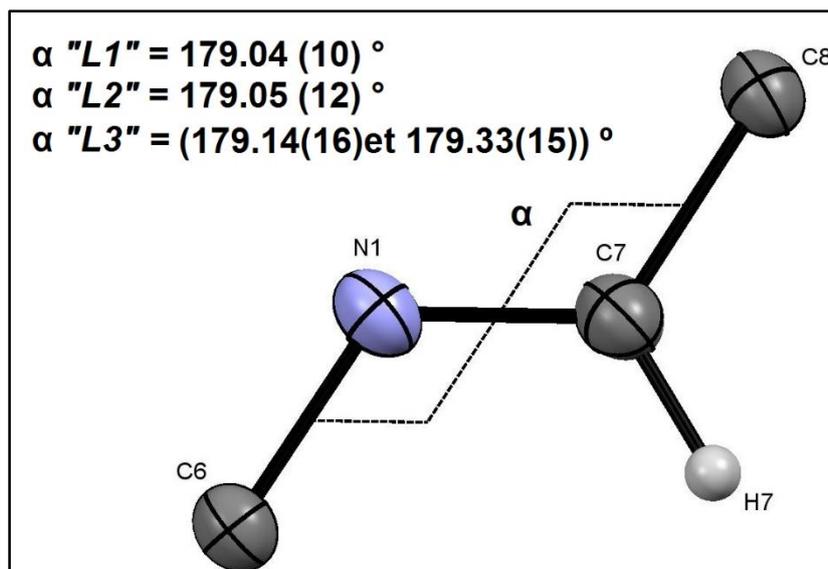


Figure 2 : La conformation "E" du ligand "**L1**", "**L2**" et "**L3**".

IV.3. Réseau de liaisons hydrogène dans les trois composés :

La structure cristalline des composés "**L1**", "**L2**" et "**L3**" est assurée par un réseau de liaisons hydrogène modérées de type O-H...O et O-H...N, et faibles de type C-H...Cl et C-H...O. Les deux liaisons de type C-H...X sont assurées par l'atome de carbone C7 du groupement azométhine. L'ensemble de ces liaisons est regroupé et détaillés dans le tableau 6.

Tableau (6) : Liaisons hydrogène dans "L1", "L2" et "L3" (Distances(Å) et angles (°)).

Composé	Type	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	
(L1)	Intra	O(1)-H(1)...N(1)	0.82	2.19	2.664(2)	117	
	Inter	O(1)-H(1)...O(1) ⁱ	0.82	2.51	3.008(2)	120	
	Inter	O(1)-H(1)...O(1) ⁱⁱ	0.82	2.57	3.008(2)	115	
	Intra	C(7)-H(7)...Cl(1)	0.93	2.72	3.066(2)	103	
Code de symétrie : (i) -x,-1/2+y, 1/2-z ; (ii) -x,1/2+y,1/2-z							
(L2)	Intra	O(1)-H(1)... N(1)	0.82	2.21	2.6795(15)	117	
	Inter	O(1)-H(1)...O(1) ⁱ	0.82	2.28	2.9408(14)	138	
	Inter	C(13)-H(13)...O(1) ⁱ	0.95	2.44	3.3858(16)	157	
	Inter	C7 -H7 ...O2 ⁱⁱ	0.93	2.636	3.386(2)	138	
Code de symétrie : (i) -1/2+x, -1/2-y,-z ; (ii) -x-2, +y-1/2,-z-1/2							
L3	Molécule « A »	Intra	O1 -H1...N	0.82	2.16	2.632(2)	117
		Intra	C7-H7...Cl1	0.93	2.60	3.003(2)	106
		Inter	C11-H11...O1' ⁽ⁱ⁾	0.93	2.696	3.464(2)	140
	Molécule « B »	Intra	O1' -H1'...N'	0.82	2.21	2.677(2)	117
		Intra	C7'-H7'...Cl1'	0.93	2.704	2.994(2)	99.01
		Inter	C11'-H11'...O1 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.702	3.507(2)	145
Code de symétrie : (i) x+1/2, +y,-z+1/2+1.							

Les quatre molécules des composés "L1", "L2" et "L3" sont stabilisées par la même liaison hydrogène intramoléculaire due à la présence du groupement OH en position 2. Cette liaison forme un cycle de motif S(5) [51,52] et implique l'atome d'azote du groupement azométhine en tant qu'accepteur. Ce type de liaison est souvent observé dans les molécules similaires [53-55]. La présence d'un atome de chlore en position 2 sur l'autre cycle dans le cas de "L1" et "L3", génère une autre liaison intramoléculaire avec le même motif que la précédente, mais impliquant l'atome de carbone du groupement azométhine.

La comparaison des caractéristiques géométriques les plus importantes du motif de la liaison hydrogène intramoléculaire est présentée sur la figure 3.

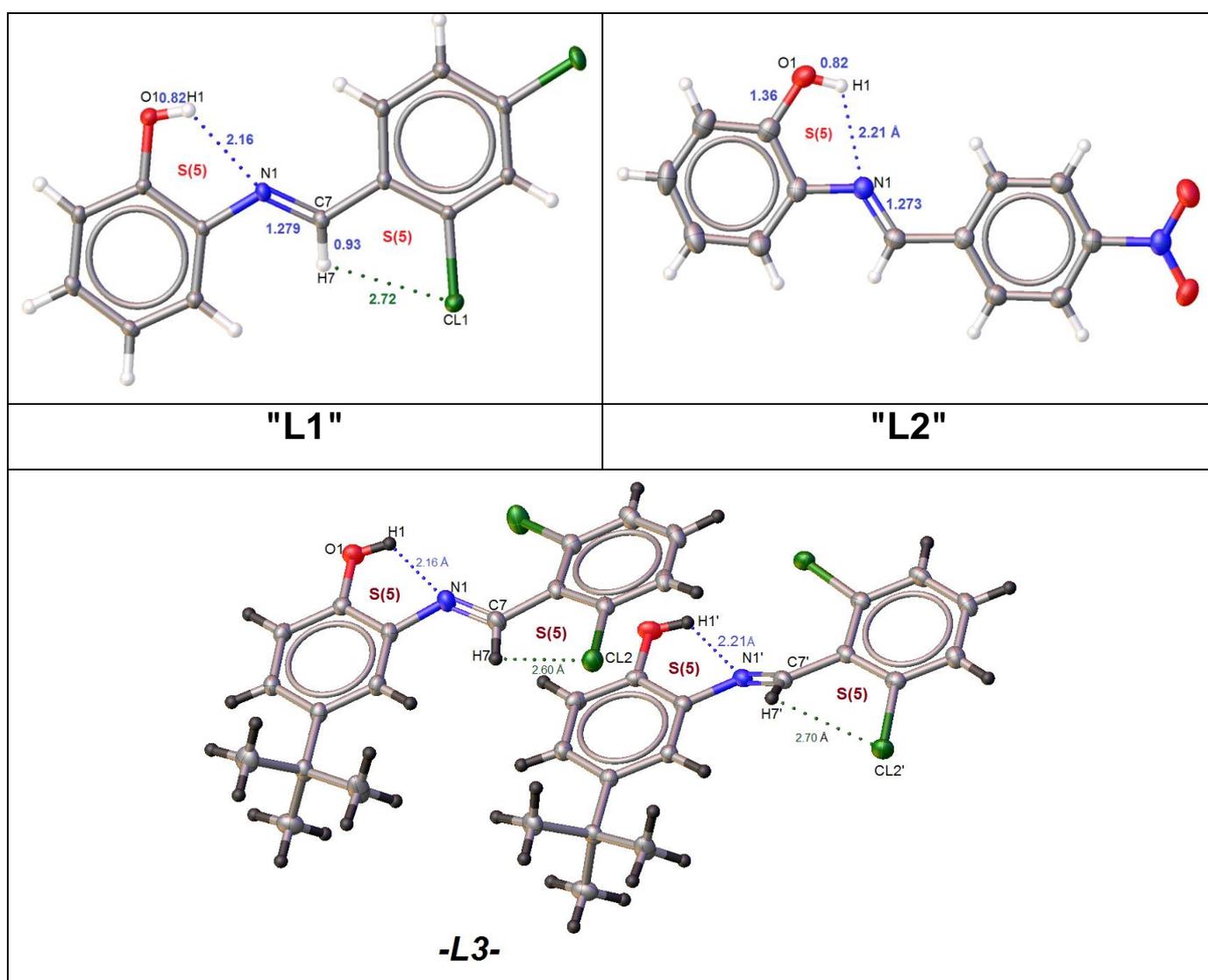
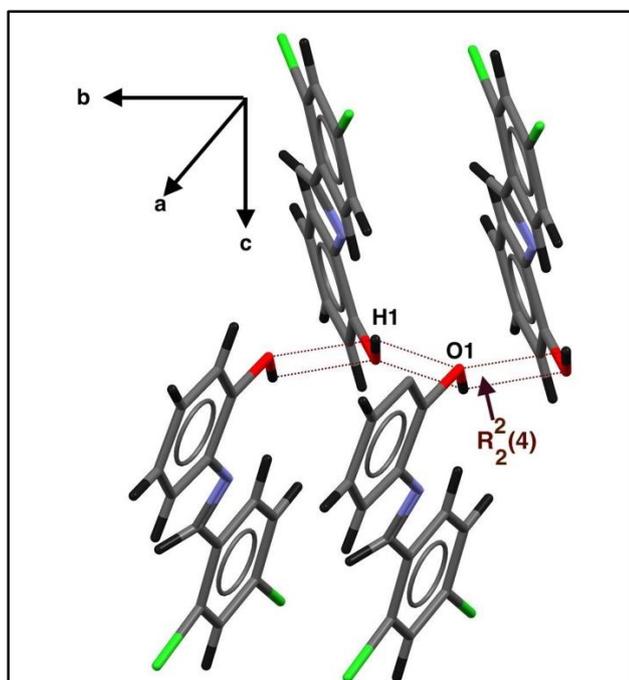


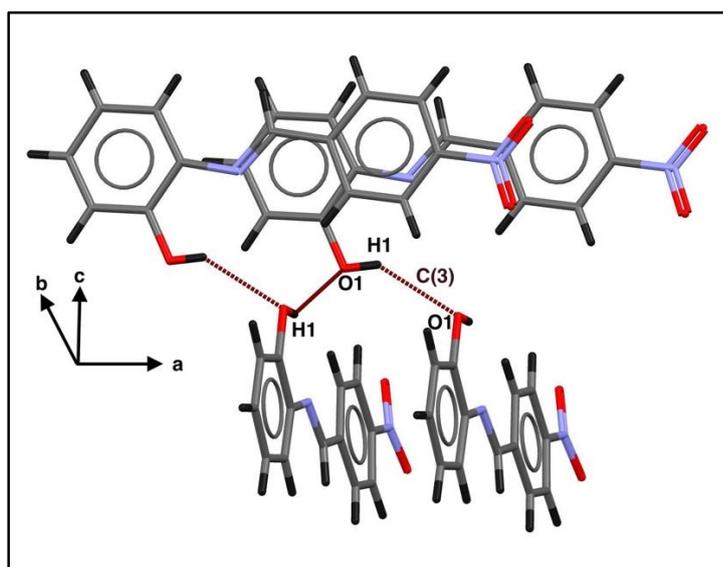
Figure 3 : Représentation du système de liaison hydrogène intramoléculaire dans les composés "L1", "L2" et "L3" avec des valeurs de longueurs des liaisons sélectionnées.

Le groupement hydroxyle assure principalement la cohésion cristalline dans les trois structures. Ce dernier a la faculté d'être accepteur et donneur en même temps. Dans les deux ligands "**L1**" et "**L2**", on retrouve les liaisons O-H...O intermoléculaires qui forment des chaînes infinies se développant suivant l'axe b. La différence entre ces chaînes, c'est qu'on observe dans le cas du ligand "**L2**" des chaînes simples avec des motifs C(3), alors que la présence d'un centre d'inversion dans le cas de "**L1**" transforment ces chaînes simples en chaînes de cycles de motif C [R²₂(4)] (figure 4). Dans le cas du composé "**L3**" Les chaînes infinies sont formées des deux molécules A et A' donnant naissance à des doubles chaînes infinies avec un motif de C(8) formées par les liaisons hydrogène de type C-H...O. Ces doubles chaînes sont générées par le plan de glissement « b » en (1/2, y, 1/4) (figure 4).



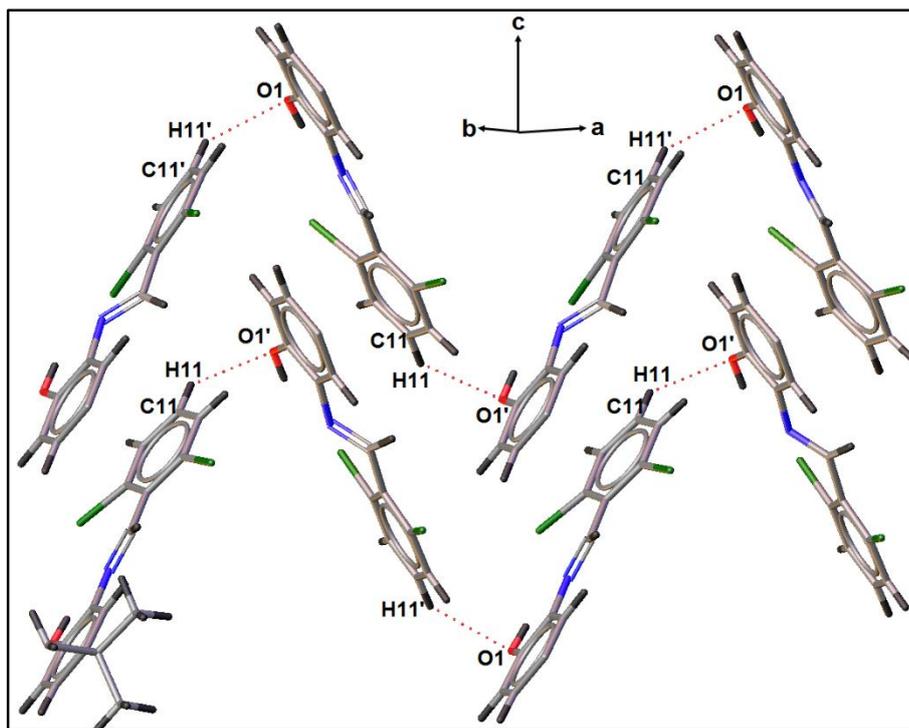
L1

(a)



L2

(b)



-L3-
(c)

Figure 4 : Liaisons hydrogènes O-H...O. (a) Chaînes de cycles pour la base "L1"

(b) chaînes infinies pour la base "L2".

(c) Chaînes infinies formés par les liaisons hydrogènes C-H...O pour la base "L3".

Les molécules dans les deux chaînes sont en zigzag et forment entre eux un angle de 51.81° dans le cas de "L1", 88.44° dans le cas de "L2" et 72.33° dans le cas de "L3". La présence des atomes de chlore dans le cas de la première base de Schiff "L1", permet de générer d'interactions halogène Cl...Cl qui assurent la jonction entre ces chaînes simples et infinies d'une part et les renforcent d'autre part (figure 5). Les valeurs de ces interactions intra-chaîne sont de **3.8060(6) Å** (tableau 7).

Tableau 7 : Interactions intermoléculaire Cl...Cl dans le composé "L1"

C-X1...X2-C	X1...X2 Å	∠C-X1...X2° (θ1)	∠X1...X2-C° (θ2)	Code de Symmetry
C9-CL1...CL1-C9	3.8060(6)	113.37	66.63	x, -1+y, z
C11-CL2...CL2-C11	3.8060(6)	102.06	77.94	x, 1+y, z
C9-CL1...CL2-C11	3.8044(9)	139.52	90.84	1-x, 1-y, 1-z

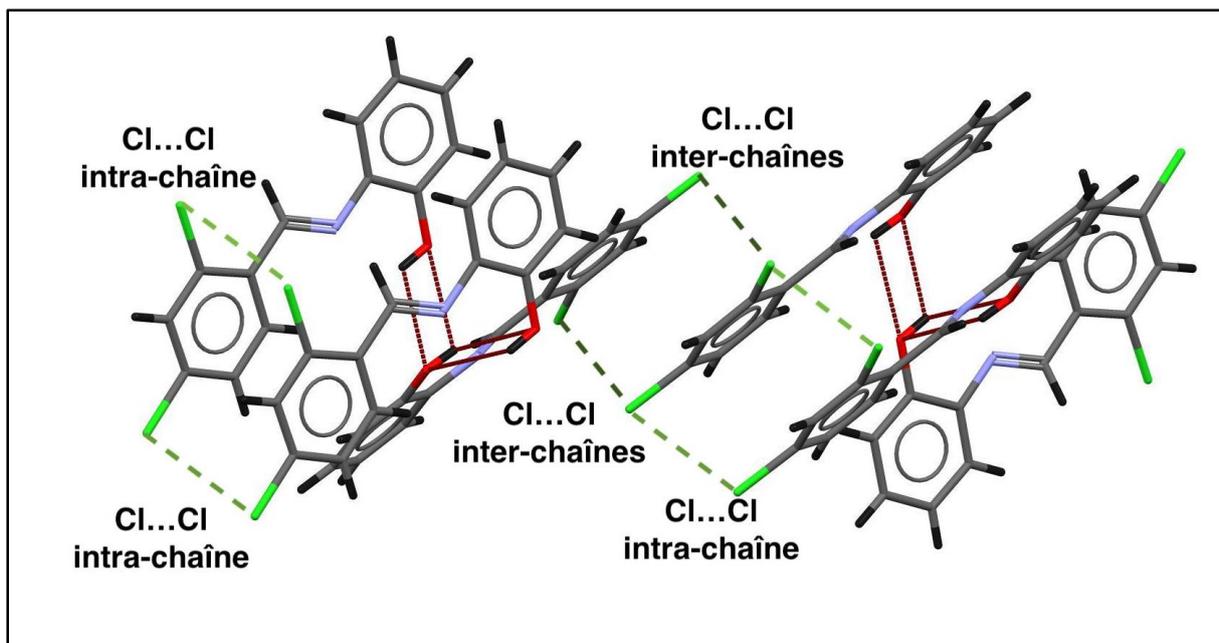


Figure 5 : Les interactions intermoléculaires Cl... Cl dans "L1"

Dans le cas du ligand "L2", la présence du groupement NO₂ assure la liaison entre ces chaînes par le biais de liaisons hydrogène de type C-H...O entre le cycle benzénique et ce groupement (Figure 6). Ce même groupement assure la tridimensionnalité de notre structure.

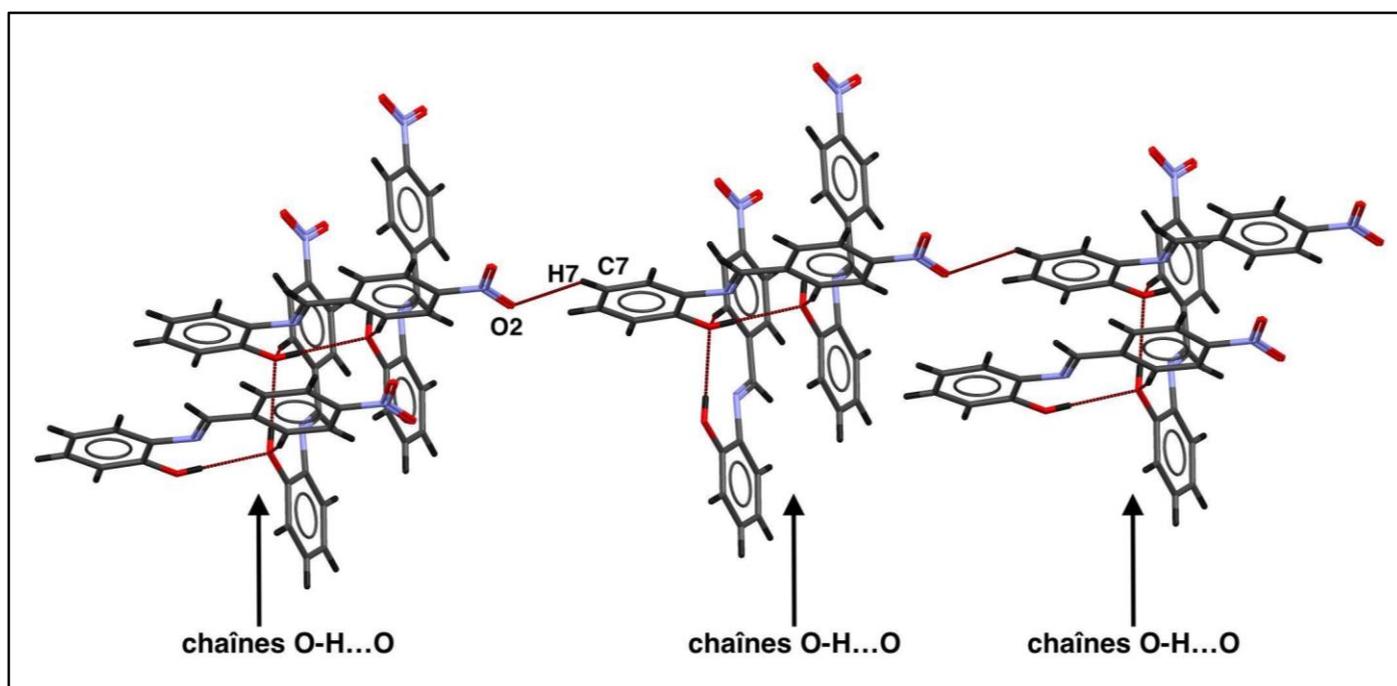


Figure 6 : Jonction entre les chaînes dans le composé "L2".

Alors que dans le cas de composé "**L3**" et selon l'axe c^* , la cohésion entre ces chaînes est assurée par les interactions de type π - π , dont les plus courtes sont représentées dans la figure 5, elles sont de 3.8807(10) Å et 3.8806(10) Å pour les distances Cg1-Cg2 et Cg2-Cg1, respectivement, et égale à 3.8805(10) Å pour la distance Cg2-Cg3 qui assurent ainsi l'enchaînement de la structure. Ces interactions sont de type chevauchement et contribuent aussi à la stabilité de la structure tridimensionnelle du composé (figure 7).

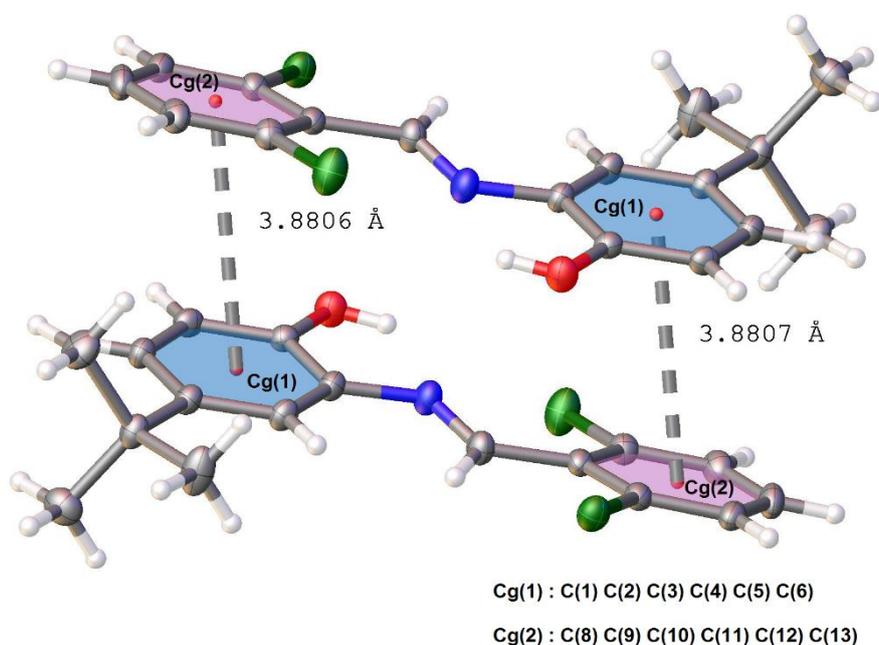


Figure 7 : Représentation de l'interaction π - π parallèle dans le composé "L3"

V. Conclusion :

Des monocristaux sous forme de plaquettes du (*E*)-2-((4-nitrobenzylidène) amino) phénol, (*E*)-2-((4-nitrobenzylidène) amino) phénol et (*E*)-2-((2,6-dichlorobenzylidène) amino)-4-tertbutylphénol ont été obtenus par une évaporation lente à l'aire libre d'un mélange équimolaire de la 2-phénol amine et 2-Amino-4-tert-butylphénol avec trois aldéhydes aromatiques.

Les trois composés obtenus ont été préalablement caractérisés par spectroscopie IR et UV-Vis. L'obtention de monocristaux nous a permis d'étudier leurs structures en détail par DRX sur monocristal.

L'étude structurale a montré que le composé "*L1*" cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace *P 21/c* et que les deux bases "*L2*" et "*L3*" cristallisent dans le groupe d'espace *P 2₁2₁2₁* du système cristallin orthorhombique.

Cette étude a fait ressortir l'empilement cristallin de ces trois composés ainsi que les différentes interactions qui sont présentes et qui assurent ce dernier. Ces interactions vont des liaisons hydrogènes aux interactions halogène (Cl...Cl) et aux $\pi \dots \pi$ stacking.

References

1. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. (2009). *J. Appl. Cryst.* 42, 339–341.
2. Sheldrick, G.M. (2015). *Acta Cryst.* C71, 3-8.
3. K. Grychtol, W. Mennicke, "Colorants complexes métalliques." Dans l'Encyclopédie de chimie industrielle d'Ullmann ; (2002), Wiley-VCH.
4. Joseph Sam, J.L. Valentine. Preparation and properties of 2-benzoxazolinones. (1969).*J. Phar. Sci.*Vol 58(9). 1043-1054.
5. ADJEROUD Yasmina. Université Badji Mokhtar-ANNABA, mémoire de Magister. Année 2011.
6. D. W. Norman, J. P. Edwards, Ch. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott. *Canadian J. Chem.* (2002), 80(1), 31-40.
7. N. Ramam, A. Kulandaisamy, C. Thangaraja and K. Jeya- subramanian. *Transition Metal Chemistry.* (2003), 28(1), 29 36.
8. D. Chatterjee and A. Mitra . *J. Coord. Chem.* (2004), 57, 3.
9. J. Senthil Kumaran, S. Priya, N. Jayachandramani, and S. Mahalakshmi. *J. Chem.* Volume 2013 (2013), Article ID 260358, 10 pages.
10. A. O. Sobolaa and G. M. Watkins. *J. Chem. Pharmac. Research,* (2013), 5(10), 147-154.
11. MM. Haque, M. Kudrat-E-Zahan, LA. Banu, MS. Islam. *Bioinorganic Chemistry and Applications.* (2015); 2015:923087.
12. HK. Fun, SR. Jebas, KV. Sujith, PS .Patil, B. Kalluraya. *Acta Crystallogr E Stru.* (2008), 64 (10), o1907-8.
13. K. Karrouchi, S. IRadi, M. Ansar, J. Taoufik, H. Ghabbouran Y. N. Mabkhot. *Z. Krist. New Cryst. Struct.* (2016), 231, 839–841.
14. R. Cabello, M. Chruszcz,a and W. Minor. *Acta Crystallogr. E.* (2010), 66(1): o243.
15. Mohammad A. El-Nawawy, Rabie S. Farag, Ibrahim A. Sbbah and Abdel-Aziz M. Abu-Yamin. *New York Science Journal,* (2011); 4(9).
16. A. V. Kurnoskin, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* (1996), 36, 457.
17. A.N. El-khazandar, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements.* (1997),126(1), 243-255.
18. G. KUMAR, D. KUMAR, C. P. SINGH, A. KUMAR and V. B. RANA. *J. Serb. Chem. Soc.* (2010), 75 (5), 629–637.
19. W. Schilf, A. Szady Chelmieńska, E. Grech, P. Przybylski, B. Brzezinski. *J. Mol. Struct.* (2002), 643(1–3), 115-121.

20. F. Hueso-Ureña, N. A. Illán-Cabeza, M. N. Moreno-Carretero, J. M. Martínez-Martos, M. J. Ramírez-Expósito. *J. Inorg. Biochem.* (2003), 94(4), 326-334.
21. M. A. Neelakantan, S.S. Marriappan, J. Dharmaraja, T. Jeyakumar, and K. Muthukumaran. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* (2008), 71(2), 628– 635.
22. A. D. Khalaji, K. Fejfarova, M. Dusek, A N. Chermahini. *J Chem Crystallogr.* (2012), 42, 136–140.
23. A.D. Khalaji, C. A. Najafi, K. Fejfarova, M. Dusek. *Struct Chem.* (2010), 21,153.
24. M.R. Silverstein, R.R. Mishra, P. Roy, and D. Panda. *Asian J. Chem.* (1997), 9(2), 175-178.
25. P. TEYSSIE, J.J. CHARRETTE. *Spectrochimica Acta*, (1963), 19, 1407-1428.
26. P. Przybylski, W. Schilf, B. Brzezinski. *Mol. Struct.* (2005), 734(1–3), 123-128.
27. P. Przybylski, M. R.-Sitarza, A. Katrusiaka, W. Schilfb, G. Wojciechowska, B. Brzezinski, *J. Mol. Struct.* (2003), 655, 293–300.
28. L. Sobczyk, S.J. Grabowski, T.M. Krygowski, *Chem. Rev.* 105 (2005) 3513.
29. K. Pyta, P. Przybylski, A. Huczyn'ski, A. Hoser, K. Woz'niak, W. Schilf, B. Kamien'skic, Eu. Grech, B. Brzezinska. *J. Mol. Struct.* (2010), 970, 147–154.
30. A. D. Khalaji, K. Fejfarova, and M. Dusek. *J. Struct. Chem.* (2011), 52(4), 835-840.
31. W. Assefa, V.J.T. Raju, Y. Chebude and N. Retta. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* (2009), 23(2), 187-196.
32. W. Yu, L. Yang, T.-l. Zhang, J.-g. Zhang, F.-j. Ren, Y.-h. Liu, R.-f. Wu, J.-y. Guo. *J. Mol. Struct.* (2006), 794, 255–260.
33. J.M. Fernández-G, F. del Rio-Portilla, B. Quiroz-García, R.A. Toscano, R. Salcedo. The structures of some ortho-hydroxy Schiff base ligands. *J. Mol. Struct.* (2001), 561, 197-207.
34. D. Sadhukhan, A. Ray, S. Das, C. Rizzoli, G. M. Rosair, S. Mitra. *J. Mol. Struct.* (2010), 975, 265–273.
35. S. Banerjee, J. Gangopadhyay, C. Lu, Jiu-Tong Chen, and A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004), 2533-2541.
36. K. Dey, *J. India Chem. Soc.* (1971), 48, 641.
37. I. P. Ejidike and P. A. Ajibade. *Bioinorg. Chem. Appl. Vol* (2015), Article ID 890734, 9 pages.
38. M. Braun, R. Fleischer, B. Mai, M.-A. Schneider, S. Lachenicht. *Adv. Synth. Catal.* (2004), 346, 474.
39. T. Balic, B. Markovic', M. Medvidovic'-Kosanovic. *J. M. Struct.* (2015),1084, 82–88.

40. A. Makal, W. Schilf, B. Kamieński, A. Szady-Chelmieniecka, Eu. Grech, K. Woźniak. *Dalton Trans.*, (2011), 40, 421–430.
41. Q. Wang and D.-Q. Wang. *Acta Cryst.* (2007). E63, o4838.
42. W. Rehman, S. Haq, F. Rahim, S. Khan, M. Waseem, M. Nawaz, O.-Ur-Rahman Abid, M. *Pharmaceutical Chemistry Journal.* (2017), 51 (2), (Russian Original)
43. F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, J. *Chem. Soc. Perkin Trans.* (1987), 2, S1.
44. S. Gandhimathi, C. Balakrishnan, R. Venkataraman, M. A. Neelakantan. *Journal of Molecular Liquids.* (2016), 219, 239–250.
45. L. Wang, X.N. He, Y.X. Sun, L. Xu. *Acta Crystallogr.* E63. (2007), o4517.
46. J. Li, H. Jia, & Y. Sun, *Zeitschrift für Kristallographie.* (2017), ncrs-2017-0093.
47. S.-S. Zheng, Q. Zhao, Y. Zhang and W.-K. Dong. *Z. Kristallogr. NCS.* (2017), 232(4), 643–645.
48. E.D. Cross, U.A. Shehzad, S.M. Lloy, A.R.C. Brown, T.D. Mercer, D.R. Foster, B.L. McLellan, A.R. Murray, M.A. English, M. Bierenstiel. *Synthesis.* (2011), 303–317.
49. J. Alberto Acosta-Ramirez, Mathew C. Larade, Samantha M. Lloy, Edward D. Cross, Beth M. McLellan, Jaime M. Martell, Robert McDonald, Matthias Bierenstie. *J. M. Struct.* (2013), 1034, 29–37.
50. Z. Atioğlu, M. Akkurt, A. Jarrahpour, E. Ebrahimi and O. Büyükgüngör. *Acta Crystallogr E Cryst. Com.* (2015), 71(2), o113-o114.
51. M. C. Etter, J. C. Mac Donald, and J. Bernstein, *Acta Cryst. B.* (1990), 46, 256-262.
52. J. Bernstein, R., E. Davis, L. Shimoni, and N-L. Chang *Angew. Chem Ind. Ed. Engl.* (1995), 34: 1555-73.
53. J.M. Fernández-G, F. del Rio-Portilla, B. Quiroz-García, R.A. Toscano, R. Salcedo. *J. Mol. Struct.* (2001), 561, 197-207.
54. L. Govindasamy, D. Velmurugan, and T. Rajendran. *Acta Cryst.* (1999), 55, 1368 1369.
55. Hüseyin Ünver, Mustafa Yıldız, Aşkın Kiraz, Nazan Ocak İskeleli, Ahmet Erdönmez, Başaran Dülger, Tahsin Nuri Durlu. *Journal of Chemical Crystallography.* (2006), 36, 229–237.

CHAPITRE 2

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff dérivées de : (2-Amino-4-chlorophenol)

- (E)-2-((4-nitrobenzylidene) amino)-4-chloro phenol
- (E)-2-((2-nitrobenzylidene) amino)-4-chloro phenol
- (E)-2- ((2,6-dichlorobenzylidene) amino)-4-chloro phenol

I. INTRODUCTION

Les dérivés Ortho-hydroxy des bases de Schiff présentent un intérêt particulier du fait d'une liaison hydrogène intramoléculaire asymétrique formée entre les atomes d'oxygène et d'azote via un atome d'hydrogène [1].

Dans ce chapitre, au cours de notre investigation sur les composés bases de Schiff, trois nouvelles imines à base de l'amine 2-Amino-4-chlorophénol, à savoir la (E)-2-((4-nitrobenzylidene) amino)-4-chloro phénol "L4", la (E)-2-((2-nitrobenzylidene) amino)-4-chloro phénol "L5" et la (E)-2- ((2,6-dichlorobenzylidene) amino)-4-chloro phénol "L6", ont été isolées.

La structure à base de cette amine a déjà été étudiée en présence des autres aldéhydes tel que 5-(Diméthylamino)-2-hydroxybenzaldehyde [2], le 2-hydroxy-acetophenone et 2-chloro-benzaldehyde [3] ; 4-chlorobenzaldehyde, 4-diméthylaminobenzaldehyde et 2-hydroxy-1-naphthaldehyde [4] ; Méthyl-isobutylcétone [5], 5-bromosalicylaldehyde [6] et 5-diéthylamino-2-hydroxybenzaldehyde [7].

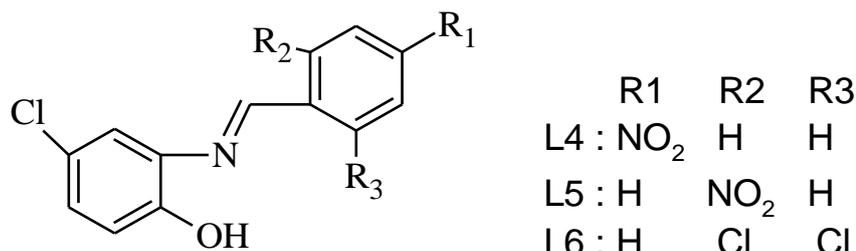


Schéma 1 : Schéma des bases de Schiff étudiées.

II. Synthèse des bases de Schiff :

Les trois bases de Schiff utilisées ont été obtenues par la réaction de condensation de l'amine de départ sur l'aldéhyde approprié, selon la méthode classique décrite dans la littérature. On fait réagir l'amine 2-Amino-4-chlorophénol (0.14 g, 1mmol) avec le 4-nitro benzaldéhyde (0.15g, 1 mol) pour le composé "**L4**", 2-nitro benzaldéhyde (0.17 g, 1 mmol) pour le "**L5**" et 2,6 dichlorobenzaldéhyde (0.15g, 1 mmol) pour le "**L6**" dans 15 ml de l'éthanol. Après trois heures d'agitation sous reflux, les réactions conduit à des solutions jaune et orange. Des cristaux de couleur jaune et orange sont obtenus après quelques jours d'évaporation à l'air et à la température ambiante de la solution mère.

S

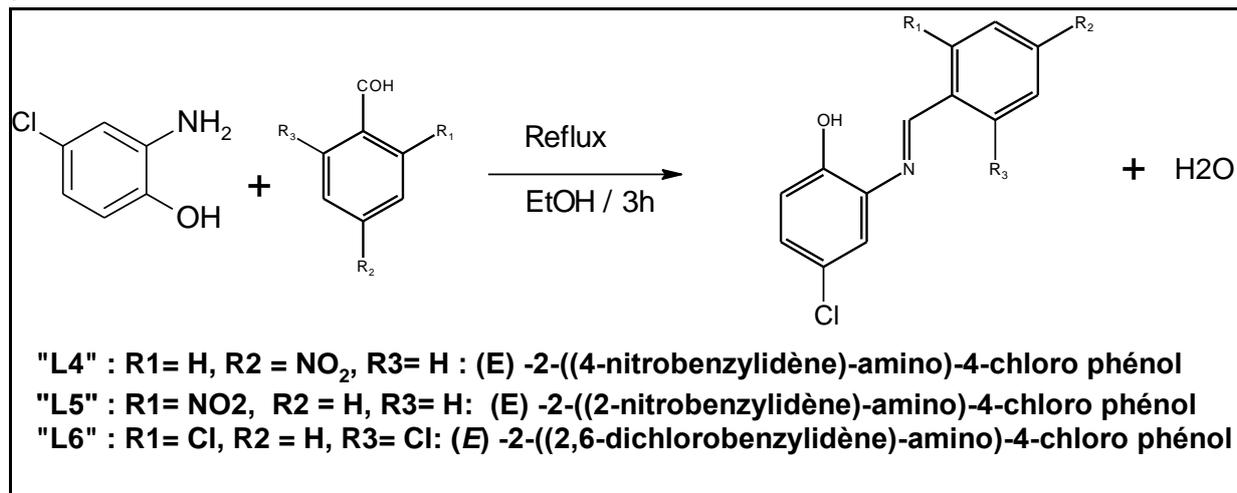


Schéma 2 : Le schéma réactionnel des composés "L4", "L5" et "L6".

II.1. Propriétés physiques des composés

Le tableau ci-dessous rapporte les propriétés physiques du composé préparé et le point de fusion.

Tableau 1 : Propriétés physiques des bases de Schiff "L4", "L5" et "L6".

Composé	Couleur	Rendement	T _{fusions} (°C)	M (g/mole)	Formule chimique
"L4"	Jaune	80%	110	276.70	C ₁₃ H ₉ N ₂ O ₃ Cl
"L5"	Jaune	30%	Tf' > 260	276.67	C ₁₃ H ₉ N ₂ O ₃ Cl
"L6"	Orange	30%	136	300.55	C ₁₃ H ₈ Cl ₃ NO

III. Propriétés spectroscopiques

III.1. La spectroscopie infrarouge :

Les spectres IR des composés synthétisés "L4", "L5" et "L6" ont été enregistré dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm⁻¹.

L'absence de la bande de vibration ν (C=O) des aldéhydes de départ attendu à 1680 cm⁻¹ et celle de l'amine à 3275 cm⁻¹ corrélée à la présence d'une bande d'intensité

moyenne à 1600, 1634 et 1626 cm^{-1} , respectivement, attribuable à ν (C = N) montre que la condensation a bien eu lieu [8-12].

Une large bande d'absorption aux alentours de 3354, 3373 et 3397 cm^{-1} pour "L4", "L5" et "L6" respectivement est attribuée à la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire O-H...N entre le groupement phénolique et la fonction azométhine [13]. Sur les spectres IR, on observe la présence d'une large bande d'absorption d'intensité moyenne à 1341 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} et 1377 cm^{-1} , respectivement, qui sont correspondantes à la liaison O-H phénolique [14-17]. (Figure 1, annexe D1, E1 et F1).

On observe également une bande à 1520 cm^{-1} pour "L4", 1513 cm^{-1} pour "L5" et 1577 cm^{-1} pour "L6" relative à la vibration de valence des doubles liaisons C=C du cycle aromatique [18, 19].

En outre, la présence des bandes à 685 cm^{-1} , 681 cm^{-1} et 655 cm^{-1} , respectivement, sont attribuées à ν (C-Cl) pour les trois bases de Schiff [20].

Une bande moyenne située à 1481 cm^{-1} et 1440 cm^{-1} , pour "L4" et "L5", respectivement dans les spectres des bases de Schiff qui sont caractéristiques de la vibration du groupement nitro (NO_2), [21].

Tableau 2 : Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) des composés "L4", "L5" et "L6" (cm^{-1}).

Bande	"L4"	"L5"	"L6"	Intensité
NH, OH	3354	3373	3397	Large moyenne
CH aromatique	2900	2935	2950	faible
C-OH (alcools, phénols)	1341	1373	1377	Forte
C=N	1600	1634	1626	Moyenne
C=C (aromatique)	1520	1513	1577	Moyenne
C-N	1198	1249	1483.75	faible
N-O (Nitro)	1481	1440	-	Moyenne
C-Cl(halogénures aromatiques)	685	681	655	Moyenne

III.2. Spectroscopie Ultraviolette - Visible (UV/Vis) :

Les spectres électronique des bases de Schiff "L4", "L5" et "L6" montrent trois principales raies qu'on a attribué à la transition $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{max} = 384, 363$ et 350 nm, respectivement) de la bande d'absorption du groupe azométhine (C=N) [22-24] (Voir (Figure 2, annexe D1, E1 et F1)).

La deuxième bande environ 280, 292 et 299 nm, respectivement, attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la bande C=N. La troisième bande à 230, 240 et 244 nm, respectivement, attribué aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ dans les noyaux aromatiques (tableau 3). Ces bandes d'absorptions en deçà de 400 nm caractérisent une structure purement énolique dans la base de Schiff [25].

Tableau 3 : valeurs numériques de (λ_{max}) pour les bases "L4", "L5" et "L6"

	λ_{max} (nm)	Attribution
Composé L3	230	$\pi \rightarrow \pi^*$
	280	$\pi \rightarrow \pi^*$
	384	$n \rightarrow \pi^*$
Composé L4	240	$\pi \rightarrow \pi^*$
	292	$\pi \rightarrow \pi^*$
	363	$n \rightarrow \pi^*$
Composé L5	244	$\pi \rightarrow \pi^*$
	299	$\pi \rightarrow \pi^*$
	350	$n \rightarrow \pi^*$

IV. L'étude structurale des bases de Schiff "L4", "L5" et "L6"

IV.1. Condition d'enregistrement et affinement de la structure :

Les données cristallographiques, les conditions de la collecte des intensités et les résultats de l'affinement final des trois composés sont consignés dans le tableau 4. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont confinés dans les tableaux 1 et 2 des annexes **D2**, **E2** et **F2**.

Malgré la localisation des différents groupements de la structure "**L6**" plusieurs anomalies ont été observées : facteurs de reliabilité élevés ($R = 0,21$ et $R_w = 0,47$). Ces anomalies sont interprétées comme signe de macles dans le cristal étudié. L'utilisation de l'instruction TWIN mise en œuvre par le logiciel SHELXL 2017 a confirmé cette hypothèse avec un coefficient BASF = 0.3707(17). L'affinement de ce modèle structural a permis d'éliminer toutes les anomalies déjà citées [$R = 0.0529$, $R_w = 0.1472$, $\Delta\rho_{\max} = 1.03 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0.63 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ et GOF = 1,044].

2^{eme} partie (Chapitre 2)
Synthèse et caractérisation de bases de Schiff dérivées de (2-amini-4-Chlorophenole)

Tableau 4 : Données cristallographique et condition d'enregistrement

Composé	L4	L5	L6
Données cristallographique			
Formule	C ₁₃ H ₉ N ₂ O ₃ Cl	C ₁₃ H ₉ N ₂ O ₃ Cl	C ₁₃ H ₈ Cl ₃ NO
Masse moléculaire (g/mole)	276.70	276.70	300.55
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Monoclinique <i>P</i> 2 ₁	Monoclinique <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Paramètres de maille (Å, °)	a = 4.6272 (4) b = 10.6149 (7) c = 24.8778 (19) α = β = γ = 90	a = 11.9599(3) b = 3.81150(10) c = 13.3437(4) β = 103.652 (2)	a = 16.4890(3) b = 7.4530 (2) c = 20.6910 (4) β = 101.393(2)
Volume (Å ³)	1221.93 (2)	591.09 (3)	2492.67(10)
Z	4	2	4
Dx (Mg m ⁻³)	1.50	1.55	1.60
μ (mm ⁻¹)	0.317	0.328	0.719
θ (°)	1.6 – 26.7	1.6 – 26.6	2.0 - 25.7
F (000)	568	284	1216
Conditions d'enregistrement			
Radiation utilisée λKα(Cu) = 1.54051 Å			
Température (K) 100(2)			
Limites en h, k, l	h = -5 → 5 k = -13 → 13 l = -31 → 31	h = -15 → 15 k = -4 → 4 l = -16 → 16	h = -20 → 20 k = -8 → 8 l = -8 → 25
Réflexions mesurées	18948	11096	5164
Réflexions indépendantes	2554	2327	4703
Réflexions avec I > 2σ (I).	2219	2285	4245
Affinement			
Nombre de paramètres	176	175	328
R _{int} ^a	0.1159	0.0317	-
R1 [I > 2σ (I)] ^b	0.075	0.032	0.0529
wR2 (all data) ^c	0.206	0.079	0.1472
S ^d	1.046	1.047	1.044
Δρ _{min} , Δρ _{max} (e.Å ⁻³)	- 0.551, 1.534	-0.142, 0.227	-0.63, 1.03

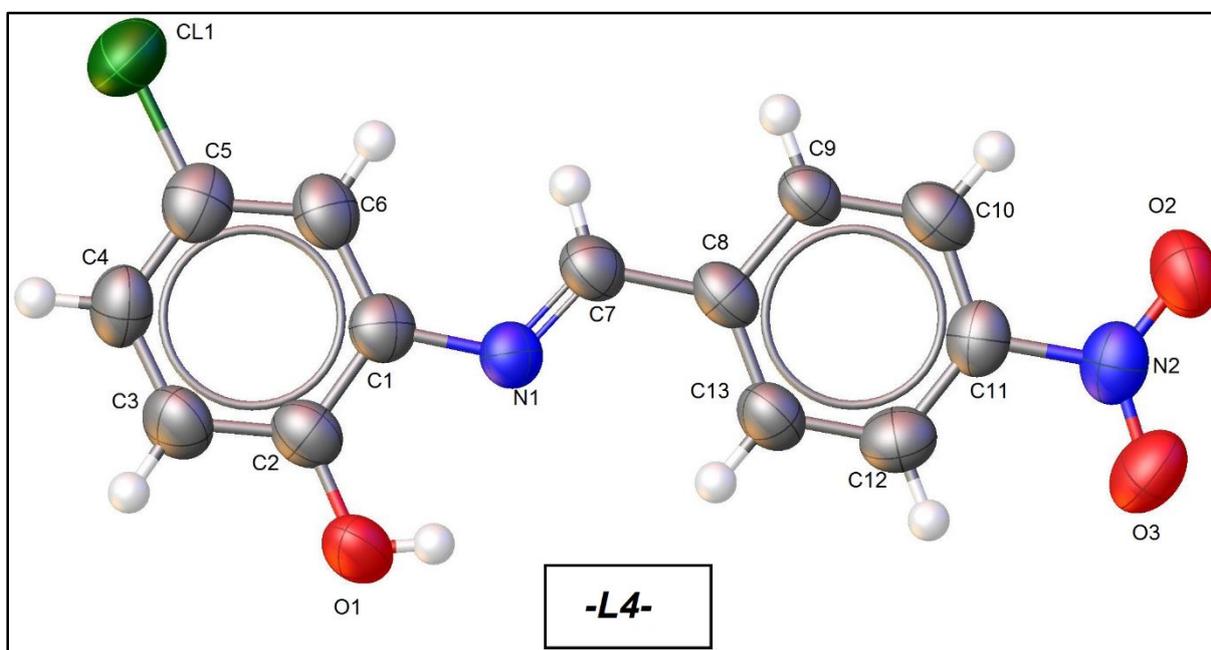
^a R(int) = Σ(Fo2 - <Fo2>)] / Σ(Fo2)

^b R1 = Σ||Fo| - |Fc|| / Σ|Fo|.

^c wR2 = [Σw(Fo2 - Fc2)2] / [Σw(Fo2)2]1/2. ^d Goodness-of-fit S = [Σw(Fo2 - Fc2)2 / (n - p)]1/2

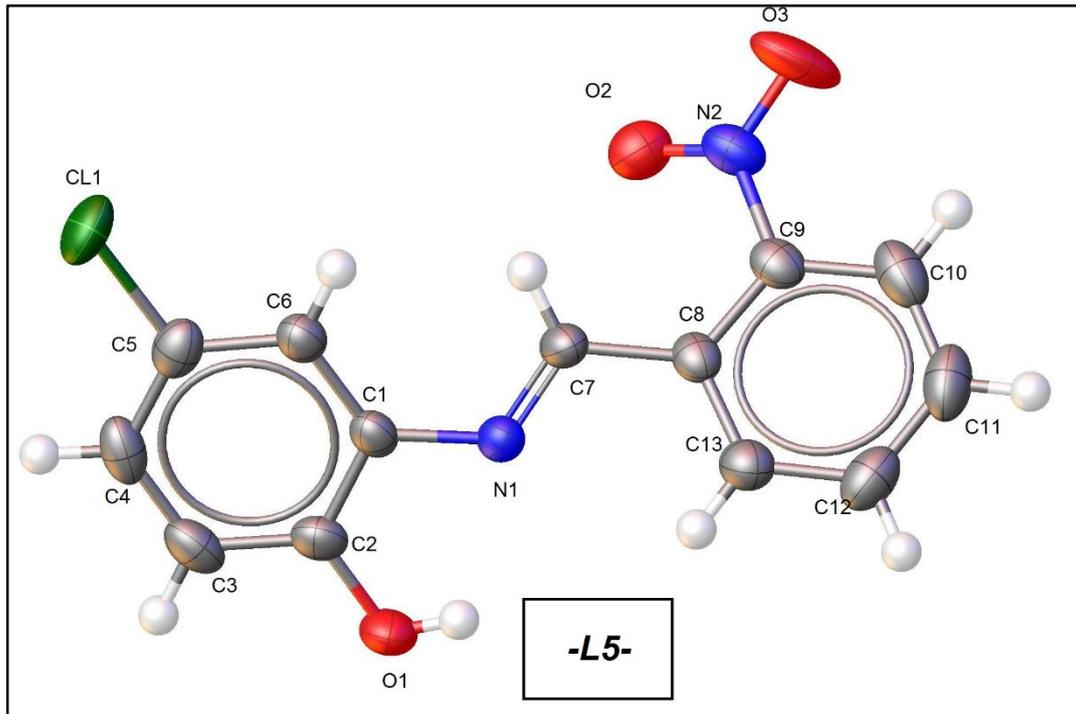
IV.2. Unité asymétrique :

L'étude des résultats obtenus par diffraction des rayons X montre que l'unité asymétrique des trois composés contient un noyau benzénique di-substitué par un atome de chlore et un groupement hydroxyle lié à un noyau aromatique 4-nitro et 2-nitro benzénique pour les bases "**L4**" et "**L5**" et 2, 6 dichloro-benzénique pour "**L6**", via un pont azométhine. Pour le composé "**L6**", l'unité asymétrique est formée de deux entités organiques (A et A') chimiquement identiques et cristallographiquement indépendantes (Figure 1).

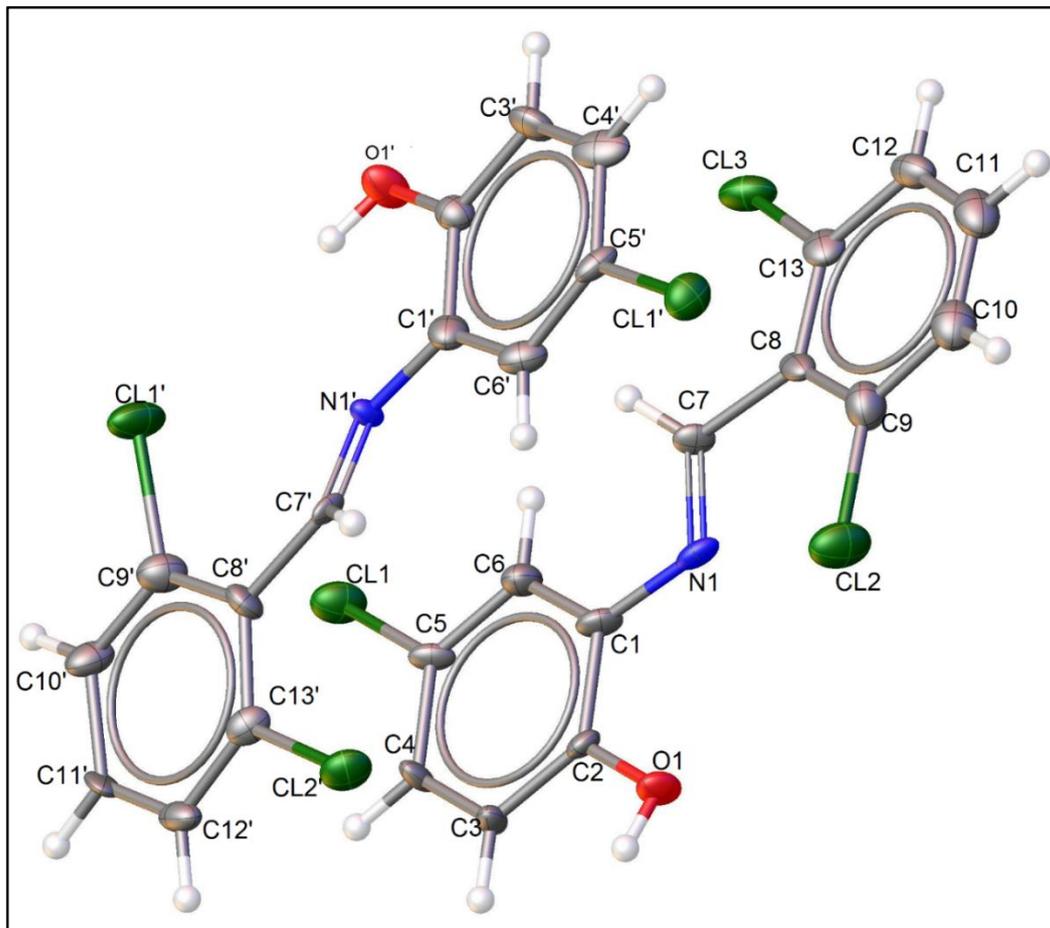


-a-

2^{eme} partie (Chapitre 2)
Synthèse et caractérisation de bases de Schiff dérivées de (2-amini-4-Chlorophénole)



-b-



-c-

Figure 1 : L'unité asymétrique des composés "L4", "L5" et "L6" avec la numérotation d'atomes.

Les structures cristallines révèlent que les trois bases de Schiff "**L4**", "**L5**" et "**L6**" existent sous forme de molécules distinctes avec des distances interatomiques qui sont en accord avec celles observées dans les bases de Schiff contenant les fragments similaires [26- 38].

La distance C(7)-N(1) dans la base de Schiff "**L4**" [1.281(3) Å] est compatible avec une double bande C = N [39]. Alors que dans les deux composés "**L5**" et "**L6**", les valeurs de cette même liaison sont de 1.272(2) Å pour "**L5**" et 1.266(4) Å et 1.274(4) Å pour les molécules A et B du composé "**L6**", respectivement, et sont inférieures à celles observées pour la précédent composé, ceci est dû à la forte résonance présente dans la structure à cause des deux atomes de chlore en positions 2 et 6 [40-42].

Tableau 5 : Longueurs de liaison expérimentales sélectionnées (Å)

Composé distance	L4	L5	L6
O(1)-C(2)	1.358(5)	1.358(2)	1.347(4) 1.357(4)
N(1)- C(7)	1.281(3)	1.272(2)	1.266(4) 1.274(4)
C(7)-C(8)	1.462(6)	1.477(2)	1.472(4) 1.472(4)
C(1)-N (1)	1.412(6)	1.411(2)	1.409(4) 1.405(4)
C(5)-Cl(1)	1.752(5)	1.748(2)	1.735(3) 1.733(3)

Dans les molécules des bases de Schiff "**L4**" et "**L6**", les molécules sont quasi planes avec des valeurs de l'angle dièdre entre les deux cycles aromatiques variant de 4° à 9° (figure 2). Cependant dans le cas de "**L5**", les deux cycles sont distordus avec un angle dièdre de 41.18°. Cette distorsion est due en premier lieu aux répulsions engendrées par le groupement nitro en position 2 d'une part, et à la liaison hydrogène entre le

groupement hydroxyle et la fonction imine d'autre part et qui sera détaillée plus loin [43].
(Figure 2).

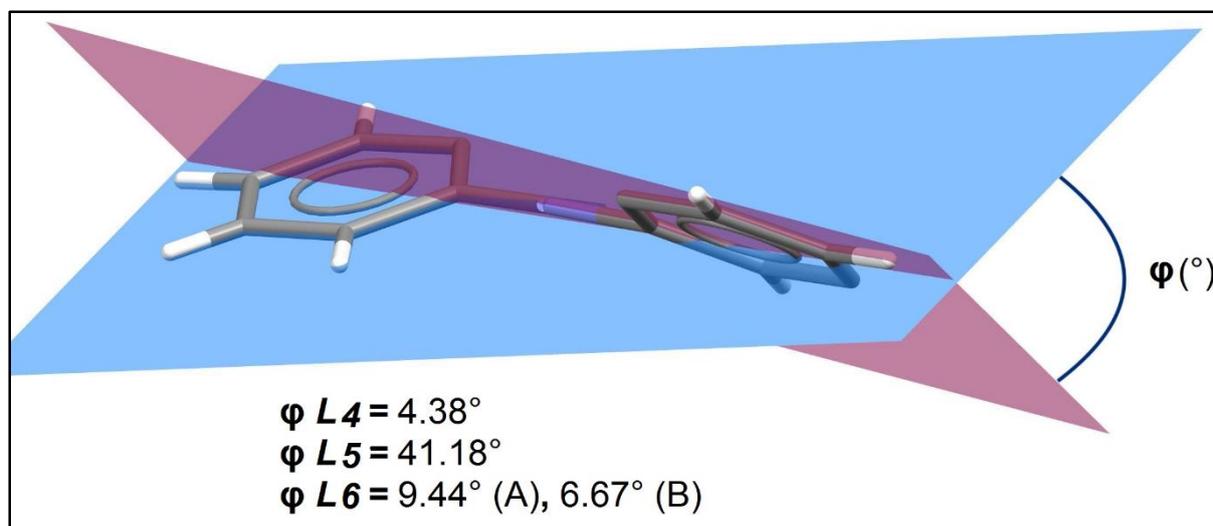


Figure 2 : L'angle dièdre formé entre les deux cycles aromatique dans les trois bases.

Les bases de Schiff synthétisées se trouvent soit sous la forme « E » ou « Z » en raison de la stéréochimie de la double liaison carbone-azote (C=N). La forme E serait plus stable pour des raisons stériques [44, 45].

Les valeurs de l'angle de torsion C-N1-C7-C8 sont de 178.6(4), 177.5(2) et (178.4(13) et 177.9(14)) °, respectivement, confirment la stabilité des composés par l'adoption d'une conformation « E » (figure 3) [46-54].

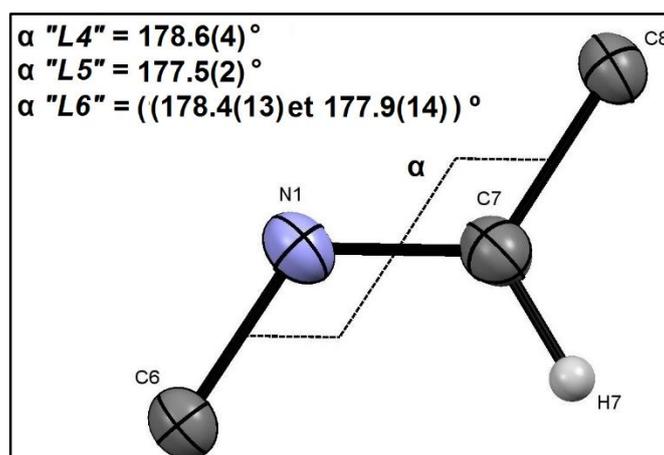


Figure 3 : La conformation « E » des composés L4, L5 et L6.

IV.3. Réseau de liaisons hydrogène :

Les structures cristallines des trois bases de Schiff "L4", "L5" et "L6" sont assurées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène modérées de types N-H...O et O-

H...O, et de liaisons faibles de type C-H...O. Le tableau 6 regroupe les liaisons hydrogène présentes dans la structure.

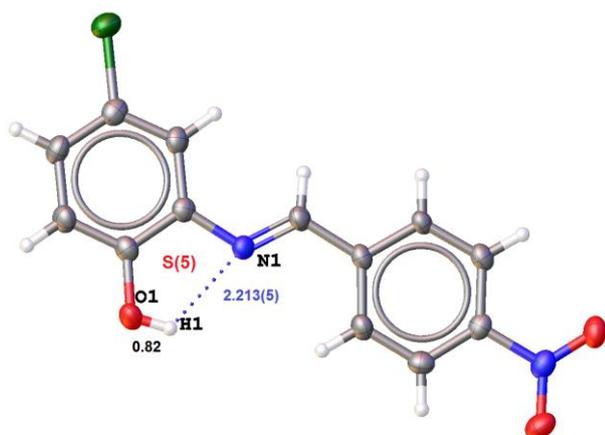
Tableau 6 : liaisons hydrogène dans les composés "L4", "L5" et "L6".

Nr	D - H...A	D - H	H...A	D...A	D - H...A	
Composé L3	O(1) -H(1)...N(1)	0.82	2.21	2.679(5)	116	
	O(1)-H(1)...O(1) ⁱ	0.82	2.28	2.934(5)	137	
	C(7)-H(7)...O(2) ⁱⁱ	0.93	2.58	3.417(7)	150	
	C(10)-H(10)...O(3) ⁱⁱⁱ	0.93	2.53	3.292(8)	139	
	C(13)-H(13)...O(1) ⁱ	0.93	2.44	3.321(7)	157	
Code de symétrie : (i) $x-1/2, -y+1/2+1, -z+1$; (ii) $-x, +y-1/2, -z+1/2$; (iii) $-x-1, +y-1/2, -z+1/20$.						
Composé L4	O(1) -H(1)...N(1)	0.82	2.20	2.663(3)	116	
	O(1)-H(1)...O(1) ⁱ	0.82	2.36	2.964(3)	131	
	C(7)-H(7)...O(2)	0.93	2.39	2.722(3)	101	
	C(6)-H(6)...O(3) ⁱⁱ	0.93	2.57	3.461(3)	160	
	C(13)-H(13)...O(1) ⁱ	0.93	2.53	3.404(3)	157	
Code de symétrie : (i) $-x, +y-1/2, -z$; (ii) $-x, +y+1/2, -z+1$.						
Composé L5	Molécule A	O(1)-H(1)...N(1)	0.82	2.18	2.653(17)	117
		C(7)-H(7)...Cl(2)	0.93	2.67	3.014(14)	103
		C(12)-H(12)...O(1') ⁱⁱ	0.93	2.720	3.606(20)	159
	Molécule B	O(1')-H(1') ...N(1')	0.82	2.23	2.706(16)	117
		C(7')-H(7')...Cl(2')	0.93	2.68	2.989(15)	100
		C(12')-H(12')...O(1') ⁱⁱ	0.93	2.741	3.549(21)	146
Code de symétrie : (i) $-x+2, +y-1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+1, +y+1/2, -z+1/2$.						

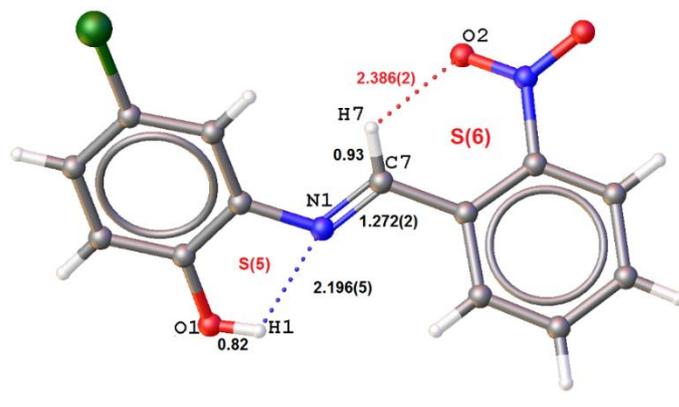
Dans les trois composés on note la présence de liaisons intramoléculaires dues à la conformation chimique des structures d'une part et à la nature et la position des substituants d'autre part. Cette conformation fait que l'atome d'oxygène du groupement

Synthèse et caractérisation de bases de Schiff dérivées de (2-amino-4-Chlorophénole)

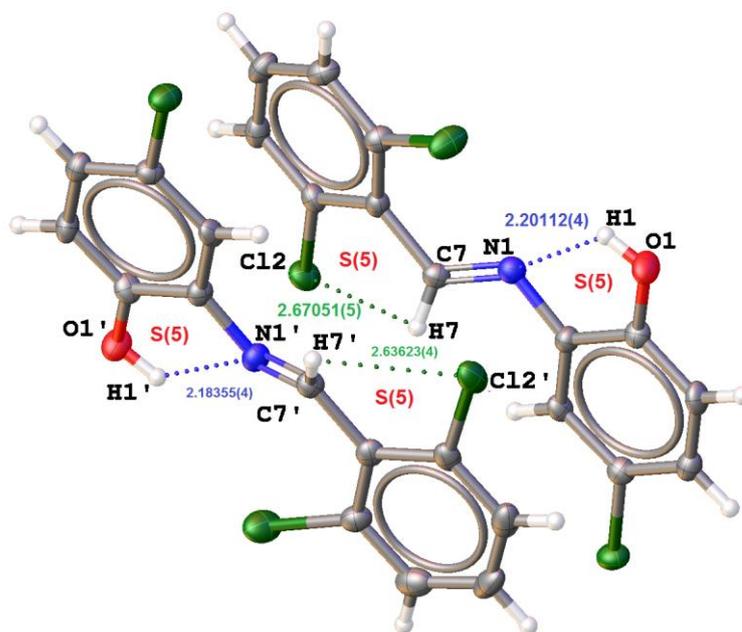
phénol soit du même côté que l'atome d'azote de la fonction imine donnant ainsi lieu à une liaison hydrogène forte entre ces deux atomes de motif **S(5)** pour les trois bases. Cette même liaison est caractéristique des bases dérivées de phénols [2, 55]. La nature et la position des substituants fait que pour le cas du composé "**L4**" où l'on a présence du groupement NO₂ et pour le cas du composé "**L5**" où l'on a présence d'un atome de chlore et tous les deux en position 2, on observe une liaison intramoléculaire entre ces deux atomes accepteurs et l'atome de carbone du groupement imine avec deux motifs **S(6)** et **S(5)** (figure4).



"L4"



"L5"

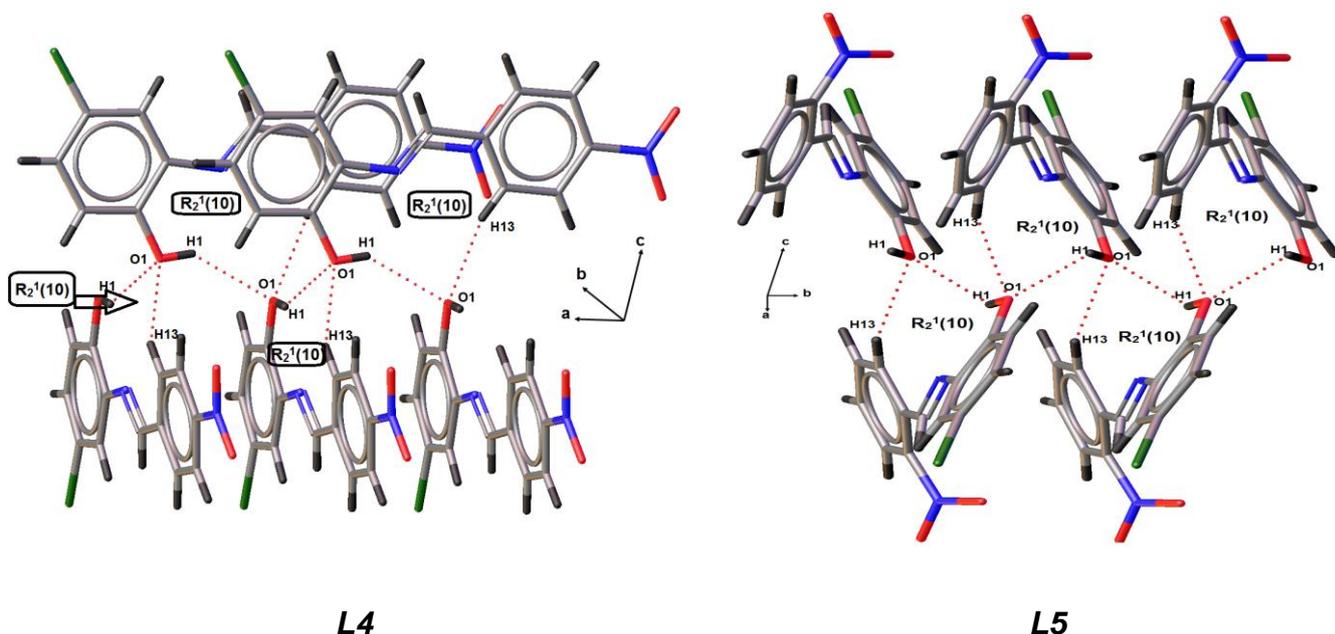


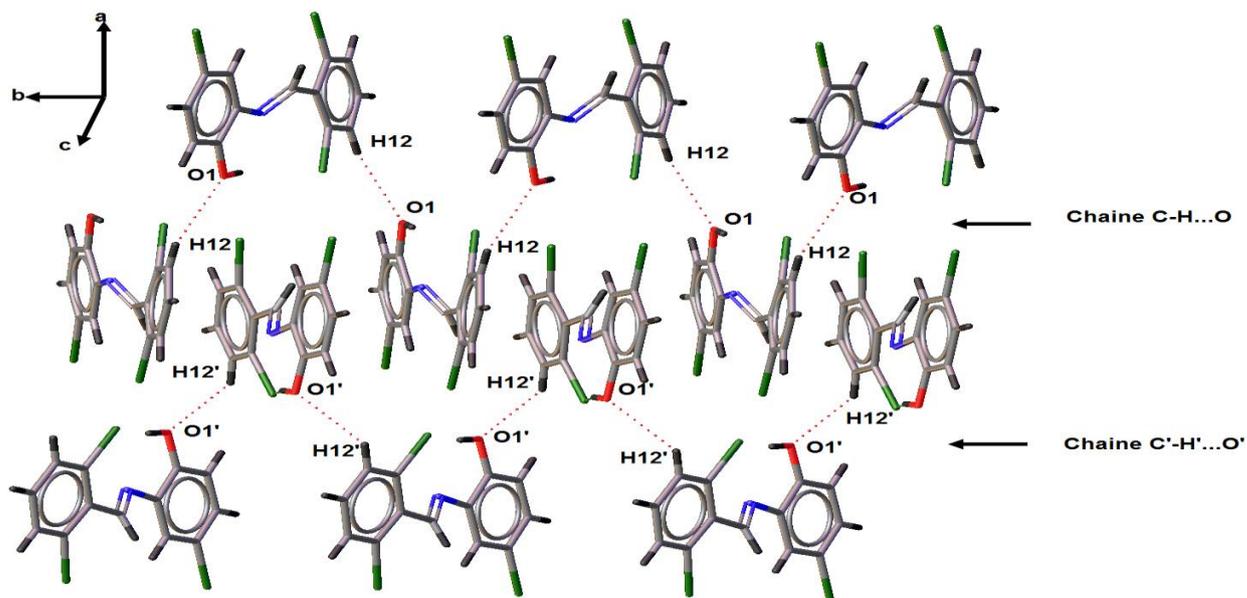
"L6"

Figure 4 : Représentation de liaisons hydrogène intramoléculaires dans les trois composés.

Dans les deux composés similaires contenant le groupement nitro ("**L4**" et "**L5**"), le groupement hydroxyle est engagé dans des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O avec un groupement similaire où il est à la fois donneur et accepteur. Ce même groupement forme aussi des liaisons type C-H...O impliquant l'atome de carbone du cycle benzénique en position ortho. Ces deux liaisons donnent naissance à des chaînes infinies de cycle de motif C[R₂'(10)] (**figure 5**) qui se développent suivant l'axe **a** pour "**L4**" et l'axe **b** pour "**L5**". Dans le cas du composé contenant le dichloro "**L6**", la liaison hydrogène de type O-H...O impliquant le groupement hydroxyle est inexistante ne laissant que la liaison de type C-H...O qui forme une chaîne infinie pour la molécule A et une autre pour la molécule B de motif C(10) se développant en zigzag suivant l'axe **b**.

Les molécules liées sont en zigzag dans ces chaînes infinies et forment un angle de 89.64° pour "**L4**", 33.15° pour "**L5**", 42.96° et 44.76° pour les deux molécules A et B dans la bases "**L6**".





L6

Figure 5 : Chaines infinie de liaisons hydrogène dans les trois structures.

En plus de ces liaisons, on observe pour "L6" que les chaînes infinies de motifs C(10) sont liées entre elles par des interactions électrostatiques π - π stacking, elles sont observées avec les cycles aromatiques dont les centres de gravité sont ; Cg1, Cg2, Cg3 et Cg4 respectivement. Ces interactions sont de type chevauchement parallèle. Les distances Cg2...Cg3 et Cg1...Cg4 sont égales à 3.720(2) et 3.866(2) Å, respectivement, renforçant le lien de ses chaînes (figure 6).

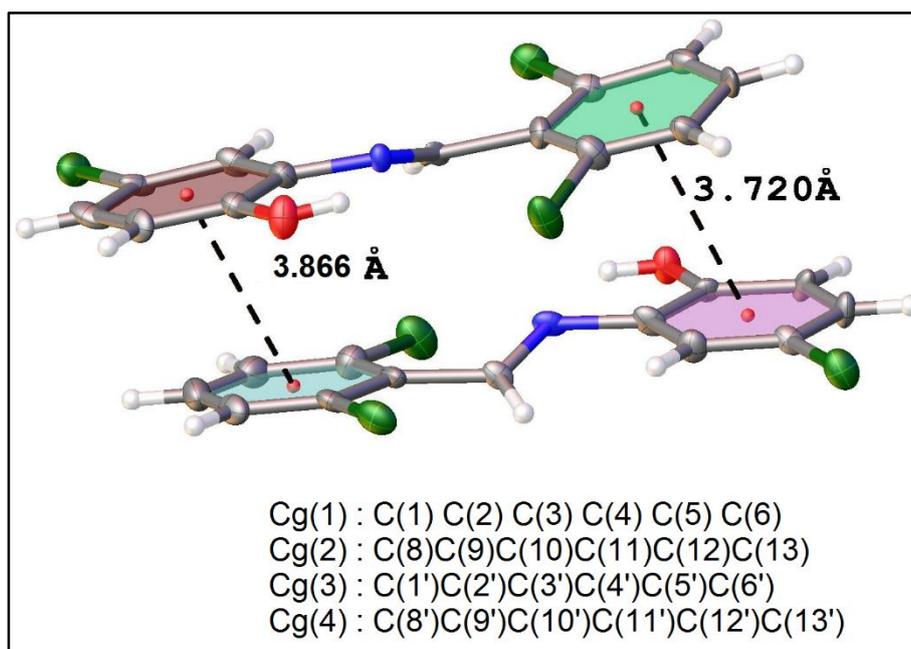


Figure 6 : Représentation des interactions π - π dans la base "L6"

Synthèse et caractérisation de bases de Schiff dérivées de (2-amini-4-Chlorophénole)

Dans les trois structures les chaînes formées par les groupements hydroxyles ne sont pas linéaires et forment entre eux un angle de 89.65° dans le cas de "**L4**", 32.99° dans le cas de "**L5**" et 42.92° dans le cas de "**L6**".

Les chaînes infinies de motifs $C[R_2^1(10)]$ dans les deux bases "**L4**" et "**L5**" interagissent par des liaisons d'hydrogène de type C-H...O formés entre les oxygènes O2 et O3 des groupements nitro et les atomes d'hydrogène H7 et H6 des autres molécules adjacentes, conduisant à des couches parallèles au plan (011).

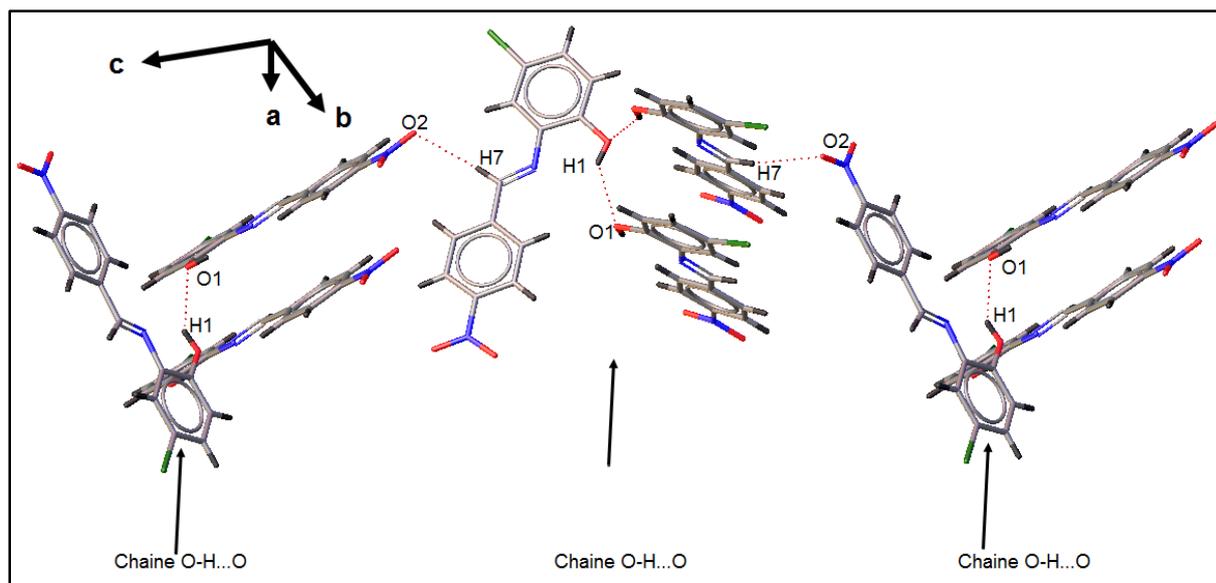
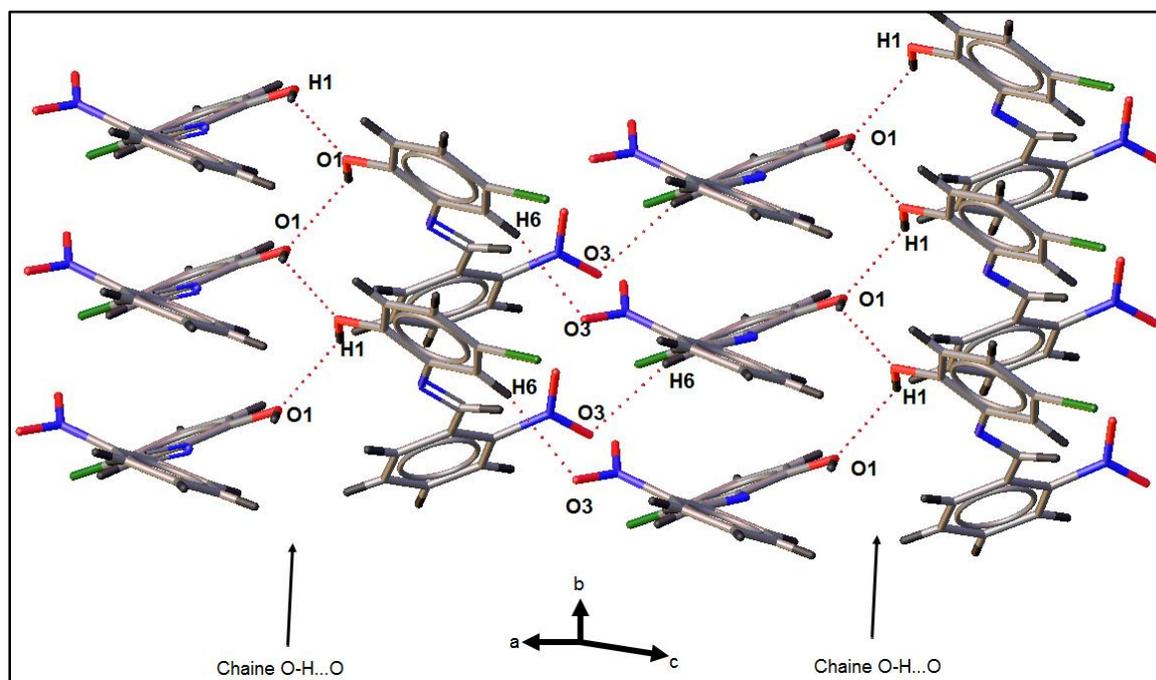
"**L4**""**L5**"

Figure 7 : Jonction entre les chaînes dans les composés "L4**" et "**L5**".**

Synthèse et caractérisation de bases de Schiff dérivées de (2-amini-4-Chlorophénole)

La présence des atomes de chlore dans le cas de la troisième base de Schiff "L6", permet la création d'interactions halogène Cl...Cl qui assurent la jonction entre ces doubles chaînes simples et infinies d'une part et les renforcent d'autre part (tableau 7, figure 8).

Tableau 7 : Interactions halogène (Cl...Cl) intermoléculaire dans le composé "L6"

C-X1...X2-C	X1...X2 Å	$\angle C-X1...X2^\circ$ (θ_1)	$\angle X1...X2-C^\circ$ (θ_2)	Code de Symmetry
C5-CL1...CL2-C9	3.3116(12)	156.57(11)	142.83(11)	1-x, 1/2+y, 1/2-z
C9'-CL2'...CL1'-C5'	3.2565(12)	162.02(13)	171.38(13)	2-x, -1/2+y, 1/2-z
C13-CL3...CL1'-C5'	3.4513(12)	161.53(12)	111.67(11)	2-x, 1/2+y, 1/2-z

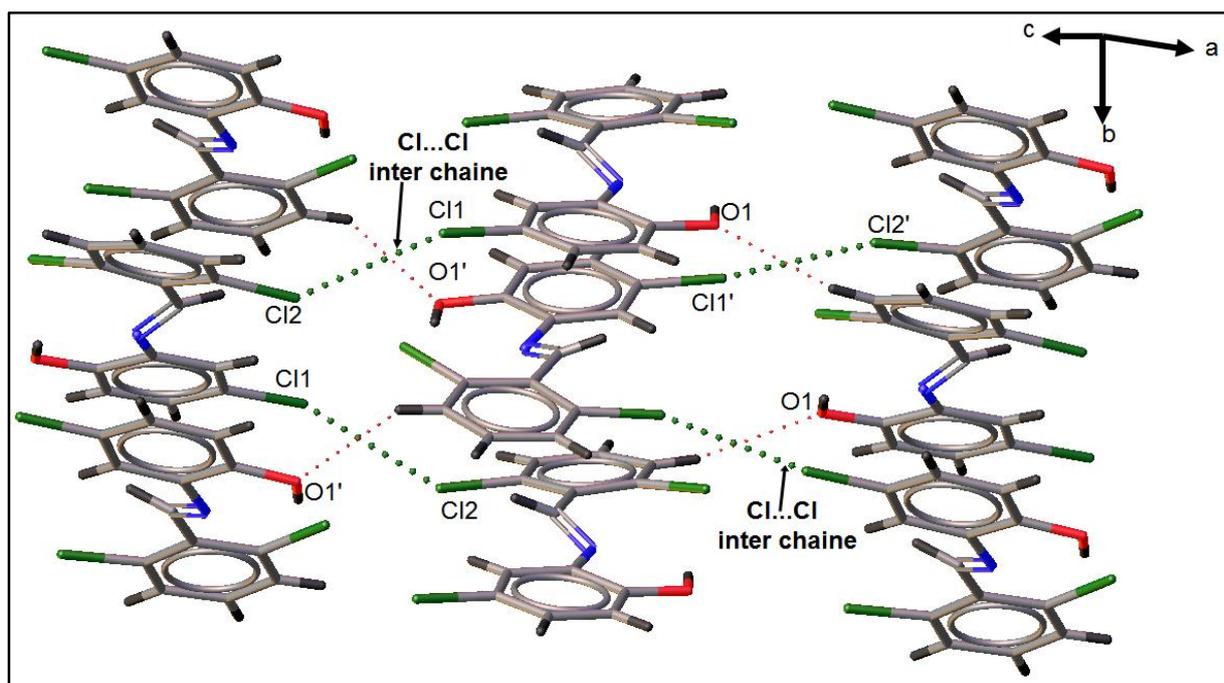


Figure 8 : Les interactions intermoléculaires Cl... Cl dans "L6"

La succession de ces couches est assuré par des interactions de type Van Der Waals

V. Conclusion

Au cours de travail dans ce chapitre, nous avons synthétisé et caractérisé trois nouveaux composés de type bases de Schiff :

- (E)-2-((4-nitrobenzylidene) amino)-4-chloro phénol.
- (E)-2-((2-nitrobenzylidene) amino)-4-chloro phénol.
- (E)-2- ((2,6-dichlorobenzylidene) amino)-4-chloro phénol).

Ces composés ayants comme unités asymétriques deux cycles benzéniques substitués liées à une fonction azométhine.

Les bases de Schiff obtenues ont été caractérisées par des techniques spectroscopiques et structurales qui ont confirmé la formation de la fonction azométhine (N=C).

L'étude structurale par diffraction des rayons X nous a permis de voir l'effet des substituants sur l'empilement cristallin via les interactions intermoléculaires.

Le composé "**L4**" cristallise dans le système cristallin orthorhombique avec le groupe d'espace $P 2_1 2_1 2_1$, alors que les deux autres composés "**L5**" et "**L6**" cristallisent dans le système cristallin monoclinique avec les groupes d'espace $P 2_1$ et $P 21/c$, respectivement.

Dans les trois structures, la liaison hydrogène intramoléculaire de type O-H...N a été observée, cependant, dans les composés "**L5**" et "**L6**" une deuxième liaison intramoléculaire de type C-H...O et C-H...Cl, respectivement, ont été observées. D'autres interactions intermoléculaire de type C-H...O, Cl...Cl et π - π viennent stabilisées les structures.

La présence d'un groupement OH, en position 2 dans les trois structures donne naissance à des chaînes infinies de liaisons hydrogène unidimensionnelles de motif $C[R_2^1(10)]$ dans "**L4**" et "**L5**", et de motif C(10) dans le cas de "**L6**".

En plus de ces liaisons, la présence d'un groupement nitro dans le cas des "**L4**" et "**L5**" et les atomes de chlore dans le cas de "**L6**" transforme ces chaînes unidimensionnelles en bidimensionnelles.

Références

1. A.Koll, V. Parasuk, W. Parasuk, A. Karpfen, P. Wolschann. *J. Mol. Struct.* (2004), 690, 165.
2. B. Kosar, Ç. Albayrak, M. Odabaşođlu, O. Büyükgüngör. *J. Mol. Struct.* (2011), 989, 31–37.
3. A. P. MISHRA, R. K. MISHRA and S. P. SHRIVASTAVA. *J. Serb. Chem. Soc.* (2009), 74 (5), 523–535.
4. A. P. Mishra, L. R. Pandey. *Indian Journal of Chemistry A.* (2005), 44A, 94-97.
5. A. P. Mishra. Monika Soni. Hindawi Publishing Corporation *Metal-Based Drugs* Volume (2008), Article ID 875410, 7 pages.
6. C. Adema, G Demet, T. Aydin, B. A. Seher. *Chin. J. Chem.* (2012), 30, 449-459.
7. B. Kosar, Ç. Albayrak, M. Odabasoglu, O. Büyükgüngör. *J. Mol. Struct.* (2011), 989, 31–37.
8. F. A. El-Said, M. I. Ayad and S. A. Aly, *Transition Met. Chem.* (1993), 18, 279.
9. A. D. Khalaji, K. Fejfarova, M. Dusek. *Acta. Chim. Slov.* (2010), 57, 257.
10. C. Spinu, and A. Kriza. *Acta Chim. Slov.* (2000), 47, 179–185.
11. Manohar V Lokhande. *Int.J. Curr. Res. Chem. Pharma.Sci.* (2015), 2(3), 89-98.
12. F. Dogan, M. Ulusoy, Ö. F. Öztürk, I. Kaya and B. Salih. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, (2008).
13. H. Unver, M. Yildiz, H. Ozbay, T. N. Durlu. *Spectrochim Acta Section A.* (2009), A74, 1095.
14. M. Tümer, H. Köksal & S. Serin, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, (1997), 27(5), 775-786.
15. J. Gradinaru, A. Forni, V. Druta, F. Tessore, S. Zecchin, S. Quici, N. Garbalau. *Inorg. Chem.* (2007), 46, 884–895.
16. Lingqin Han, Wen-Hua Sun, Leyong Wang, Honggen Wang, and Yong Cui. *J. Chem. Cryst.* (2003), 33(3).
17. A. Pui, M. A. Vizitiu. *REV. CHIM. (Bucureşti)*. (2007), 58(1).
18. V.T. Kasumov, F. Koksall, M. Aslanoglu, Y. Yerli, *Synthesis. Acta Cryst. A.* (2010), 77, 630– 637.
19. Manoj Kr. Paul, Y. Dilipkumar Singh, N. Bedamani Singh, Utpal Sarkar. *J. Mol. Struct.* (2015), 1081, 316-328.

20. G. Jhansi, G. Chaitanya, B. Susmitha, P.V. Naveen, KNV Chenchulakshmi, B. Anupama. *Sch. Acad. J. Pharm.* (2014), 3(3), 228-239.
21. M. A. Satam, R. D. Telore, N. Seka. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* (2014), 132, 678-686.
22. B. Khera, A. K. Sharma and N. K. Kaushik, *Polyhedron.* (1983), 2, 1177.
23. A.M.A. Alaghaz, Badr A. El-Sayed, Ahmed A. El-Henawy, A. A. Ammar Reda. *J. Mol. Struct.* (2013), 1035, 83–93.
24. R. J. H. Clark and C. S. Williams, *Spectrochim. Acta.* (1966), 22, 1081.
25. H. Kara, Y. Elerman, and A. Elmali. *Z. Naturforsch.* (2003), 58b, 955 –958.
26. W. Mazurek, K. J. Berry, K. S. Murray, M. J. O'Connor, M. R. Snow and A. G. Wedd, *Inorg. Chem.* (1982), 21, 3071.
27. Shi-Liang Chen, Zheng Liua, Guo-Cheng Han. *J. M. Struct.* (2013), 1032, 246–253.
28. M. Yildiz, H. Unver, B. Dulger, D. Erdener, N. Ocak, A. Erdonmez, T. Nuri Durlu. *J. Mol. Struct.* (2005) , 738, 253–260.
29. Cong-Shan Zhou and Tao Yang. *Acta Cryst.* (2010). E66, o290.
30. J.P. Jasinski, R. J.B.Narayana, B.K. Sarojini *J. Mol. Struct.* (2010), 980, 172–181.
31. B.-b. Tang, X,-Ping Sun, G-lei.Liu, H. Li. *J. Mol. Struct.* (2010), 984, 111-116.
32. J. M. Fernaández-Ga, F. Del Rio-Portillaa, B. Quiroz-Garcia, R. A. Toscano, R. Salcedo. *J. Mol. Struct.* (2001), 561, 197-207.
33. F. H. Allen, O. Kennard, and D. G. Watson. *J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS.* (1987), 2(0), S1-S19.
34. A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold. *Chem. Rev.* (1988), 88, 899–926.
35. Robert A. W. Johnstone, Rui M. S. Loureiro, M. Lurdes S. Cristiano, Gaël Labat. *ARKIVOC.* (2010), 142-169.
36. Kun Li. *Acta Crystallogr Sect E.* (2012), 68(Pt 4) : o967.
37. S. Deng, L. Han, S. Huang, H. Zhang, Y. Diao, & K. Liu. *Acta Cryst.* (2009), E65, o721.
38. Sh. Shuja, S. Ali, N. Khalid and A. Meetsma. *Acta Cryst.* (2007), E63, o3162–o3164.
39. E. Temel, C. Albayrak, O. Buyukgungor and M. Odabasoglu. *Acta Cryst.* (2006), E62, o4484–o4486.

40. J.M. Fernáandez-G, F. del Rio-Portilla, B. Quiroz-GarcõÁa, R.A. Toscano, R. Salcedo. *J. Mol. Struct.* (2001), 561, 197-207.
41. N. Benarous, A. Cherouana, Emmanuel Aubert, Pierrick Durand, S. Dahaoui. *J. Mol. Struct.* (2016), 1105, 186-193.
42. J. Albert, L. D'Andrea, G. García, J. Granell, A. Rahmouni, M. Font-Bardia and T. Calvet. *Polyhedron.* (2009), 28(13), 2559-2564.
43. A. Dehno Khalaji, Gh. Grivani, M. Seyyedi, K. Fejfarova, M. Dusek. *Polyhedron.* (2013), 49(1),19-23.
44. Congshan Zhou and Tao Yang. *Z. Kristallogr. NCS.* (2009), 224, 39-40.
45. SUN Ming, DUAN Yue-Qin, WANG Jin-Ling, LIU Xiao-Lan, MIAO Fang-Ming. Synthesis and Conformational Study of Schiff Bases Derived from o-Vanillin and Amino Acids[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities.* (2001), 22(7): 1160-1162. ;
46. Ismail Warad, Oraib Ali, Riham Ahed, Abdallah Bani Odeh, Sameer A. Barghouthi Shivalingegowda Naveen, Hicham Elmsellem, Iqab Daraghmeh Lokanath N. K., Mustapha Allali., *JMES.* (2017), 8 (11), pp. 3844-3854.
47. T. Chin, F. R. Fronczek and R. Isovitsch. *Acta Cryst.* (2009), E65, o3206.
48. G. Kastan J. Mol. Struct. 1017 (2012) 38–44
49. S.-L. Chen, Z. Liu, G.-Cheng.Han. *J. Mol. Struct.* (2013), 1032 246–25
50. V. Deneva, Y. manolova, L.Lubenov, V. Kuteva, F.S. Kamounah, R. Nikolova, B. Shivachev, L. Antonov. *J. Mol. Struct.* (2013), 1036, 267–273
51. J.P. Jasinski, R. J.B.Narayana, B.K. Sarojini *J. Mol. Struct.* (2010), 980, 172–181.
52. B.-b. Tang, X,-Ping Sun, G-lei.Liu, H. Li. *J. Mol. Struct.* (2010), 984, 111-116.
53. C. S. Dileep, L. Mallesh and M. A. Sridhar. *Solid State Physics .AIP Conf. Proc.* (2014),1591, 1233-1235.
54. Zhong-Xun Wei and Zong-Xian Wang. *Z. Kristallogr.* (2014), NCS 229, 7-8.
55. L. Yuan, Y. Nan, Jing-Yuan Li, and Xiu-Lan Huang. *Acta Crystallogr Sect E.* (2011), 67(11), o3017.
56. K. Woz´niaka, W. Kolodziejcki, R. Anulewicz, D. Pawlak, K. Jackowski, T. Dziembowska, Z. Rozwadowski. *J. Mol. Struct.* (1999), 478, 267–274.
57. G. R. Desiraju and T. Steiner. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, OUP, Chichester, (1999).

CHAPITRE 3

Chapitre III : Synthèse et caractérisation d'une nouvelle base de Schiff dérivé de salicyaldéhyde

- **1-{3-[(E)-(2-hydroxybenzylidene) amino]phenyl} ethanone**

I. INTRODUCTION

Des dérivés de salicyaldéhyde, ont montré une variété d'activités biologiques assez vaste telles des activités antibactériennes et antifongiques [1,2].

Dans ce chapitre nous rapportons la synthèse et la structure cristalline d'une nouvelle base de Schiff dérivée du benzaldéhyde « salicyaldéhyde », et qui est la 1-{3-[(E)-(2-hydroxybenzylidene) amino]phenyl} ethanone "**L7**" qui est une imine entrant dans l'objectif de notre recherche qui est orienté vers la synthèse de nouveaux ligands de cette famille.

La recherche dans la banque de données (CSD version 2.39. Groom et al. 2016 [3]) a mis en évidence l'existence d'une structure similaire à la nôtre qui est à base du 3-aminoacetophenone. Cependant les deux structures cristallisent dans deux systèmes différents, orthorhombique pour le nôtre et monoclinique pour De et ses collaborateurs [4]. Cette différence est directement liée à la position du groupement *acto* et son impact sur l'empilement cristallin qui seront mis en exergue dans la partie structurale de ce chapitre.

II. Synthèse :

La base de Schiff "**L7**" a été synthétisé selon la méthode la plus courante de préparation des imines qui consiste en la condensation d'aldéhydes (ou de cétones) et d'amines primaires [5- 10].

On dissout 0.13g (1 mmole) de 3'-aminoacetophenone dans 20 ml d'éthanol absolu. Cette solution est soumise à une agitation magnétique. Ensuite, on ajoute 0.12 g (1mmole) d'aldéhyde salicylique. Dès que le contact des deux solutions est réalisé, on observe une coloration jaune pour le mélange qui est porté au reflux pendant trois heures.

Après repos et refroidissement, le produit a été filtré et laissé à l'évaporation à température ambiante pour donner des cristaux convenables à la diffraction de rayons X.

Le schéma réactionnel est présenté ci-dessous :

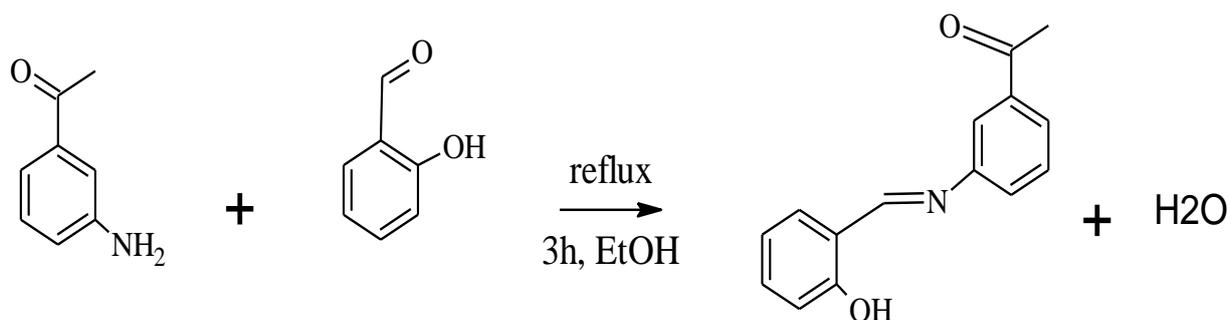


Schéma 1 : Le schéma réactionnel du ligand "L7".

II.1. Propriétés physiques du composé "L7"

Le tableau ci-dessous montre les propriétés physiques de la base de Schiff préparée.

Tableau 1 : Propriétés physiques de la base de Schiff L7.

Composé	Couleur	Rendement	T _{fusions} (°C)	M (g/mole)	Formule chimique
L7	Jaune	60%	96	239.26	C ₁₅ H ₁₃ NO ₂

III. Propriétés spectroscopiques

III.1. La spectroscopie infrarouge :

Parmi les bandes caractérisant les bases de Schiff est celle correspondantes aux groupements imine, la vibration de la valeur de la fonction imine est caractérisée par une bande aiguë et intense à 1624 cm⁻¹ [11, 12].

Outre cette absorption, une bande qui est large avec une intensité moyenne à 3426 cm⁻¹, est corréspondante à la liaison intramoléculaire (OH...N) [13, 14].

En plus de de ces deux bandes importantes, on retrouve d'autres absorptions relatives à la structure dont :

- Une bande de déformation unique relativement forte à 3080 cm^{-1} , reflétant les vibrations des groupements C-H adjacents dans les noyaux aromatiques substitués [15].
- Une bande d'élongation de moyenne intensité, située à 1484 cm^{-1} , qui caractérise la vibration des C=C aromatique [16, 17].
- Une bande large centrée à 1292 cm^{-1} , caractéristique de la vibration du groupement hydroxyle [18, 19].
- Une forte bande centrée en 1681 cm^{-1} , qui est attribuée au groupement cétone [20].

Le tableau "2" résume les bandes les plus caractéristiques des bases de Schiff correspondantes.

Tableau 2 : bandes de vibration caractéristiques de la base "L7" (cm^{-1}).

bande	L7	Intensité
N-H, O-H	3426	Large, F
C-H aromatique	3080	F
C-O (alcool)	1292	F
C=N	1618	F
C=C (aromatique)	1484	M
C-N	1177	F
C=O (cétone)	1681	F

III.2. Spectroscopie Ultraviolette - Visible (UV/Vis) :

Les valeurs de pics λ_{max} d'absorption ultraviolet-visible (UV-VIS) des bases de Schiff sont généralement observées à 250-450 nm en fonction des structures. Ces pics proviennent des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ qui correspondent aux groupes HC=N et C=C aromatiques dans la molécule [21-24].

Dans le spectre, on observe quatre bandes ; trois à 220, 255 et 298 nm, correspondent aux bandes de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des systèmes aromatique C=C et HC=N, respectivement. Et la dernière situé à 340 nm correspondante à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction azomethine.

Tableau 3 : bandes d'absorption UV-vis caractéristique de la base "L7"

	λ_{\max} nm	Attribution
Ligand L7	220	$\pi \rightarrow \pi^*$
	255	$\pi \rightarrow \pi^*$
	298	$\pi \rightarrow \pi^*$
	340	$n \rightarrow \pi^*$

IV. Etude structurale par diffraction RX

IV.1. Condition d'enregistrement et affinement de la structure :

L'affinement des paramètres de la maille de la base "L7" a été effectué après la collecte à 100 K d'intensités diffractées par un monocristal de taille moyenne. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement figurent dans le tableau 4.

Tableau 4 : Données cristallographique et condition d'enregistrement

Composé	"L7"
Données cristallographique	
Formule	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₃
Masse moléculaire (g/mole)	239.26
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Paramètres de maille (Å, °)	a = 4.8637 (3) b = 14.6601 (10) c = 16.6512 (9)
Volume (Å ³)	1187.27(13)
Z	4
Dx (Mg m ⁻³)	1.339
μ (mm ⁻¹)	0.72
θ (°)	4.0 – 38.5
F (000)	504
Conditions d'enregistrement	
Radiation utilisée	Kα(Cu)
Correction d'absorption	Integration
Température de mesure (K)	100(2)
Limites en h, k, l	h = -5 → 6 k = -18 → 18 l = -20 → 20
Réflexions mesurées	10738
Réflexions indépendantes	2461
Réflexions avec I > 2σ (I).	2222
Données d'affinement	
Nombre de paramètres	163
Rint ^a	0.058
R1 [I > 2σ (I)] ^b	0.046
wR2 (all data) ^c	0.131
S ^d	1.07
Δρ _{min} , Δρ _{max} (e.Å ⁻³)	-0.36, 0.33

^a R (int) = Σ(Fo2 - <Fo2>)] / Σ(Fo2)^c wR2 = [Σw(Fo2 - Fc2)2] / [Σw(Fo2)2]1/2.^b R1 = Σ||Fo| - |Fc|| / Σ|Fo|.^d Goodness-of-fit S = [Σw(Fo2 - Fc2)2 / (n - p)]1/2

IV.2. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique de la base "**L7**" comprend une seule entité. La structure est formée par deux cycles phényl liés par un groupe azométhine (C=N). Ces deux cycles phényle sont monosubstitués par un groupement hydroxyle en position 2 sur le cycle situé du même côté que l'atome de carbone de l'azométhine. Cependant, sur le cycle opposé on retrouve en positions 3 un groupement acéto. (Figure 1).

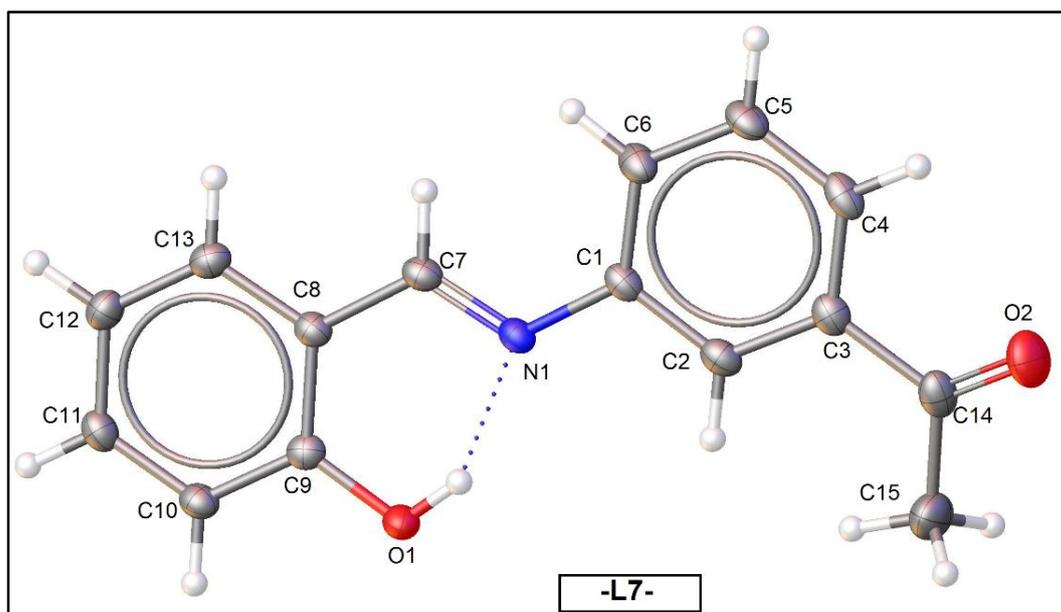


Figure 1 : L'unité asymétrique du composé L7 avec la numérotation d'atomes.

Comme il a été déjà cité dans l'introduction de ce chapitre, un composé chimiquement similaire à notre base "**L7**" a été précédemment rapporté par *De* et ses collaborateurs [4]. Les deux composés cristallisent dans deux systèmes différents orthorhombique pour le présent travail et monoclinique pour *De* et ses collaborateurs. En regardant de près la structure et le squelette des deux bases il est ressorti que les deux groupements « aceto » occupent des positions opposées dans les deux cas. En effet si on considère chaque molécule à part, les deux groupements sont en position 3, cependant, dans le cas de ce travail la position est du côté de l'atome d'azote de l'azométhine, alors que pour le composé rapporté cette même position est côté de l'atome de carbone de cette fonction (figure 2). Cette différence de position génère deux réseaux de liaisons hydrogène différents pouvant expliquer la différence de symétrie.

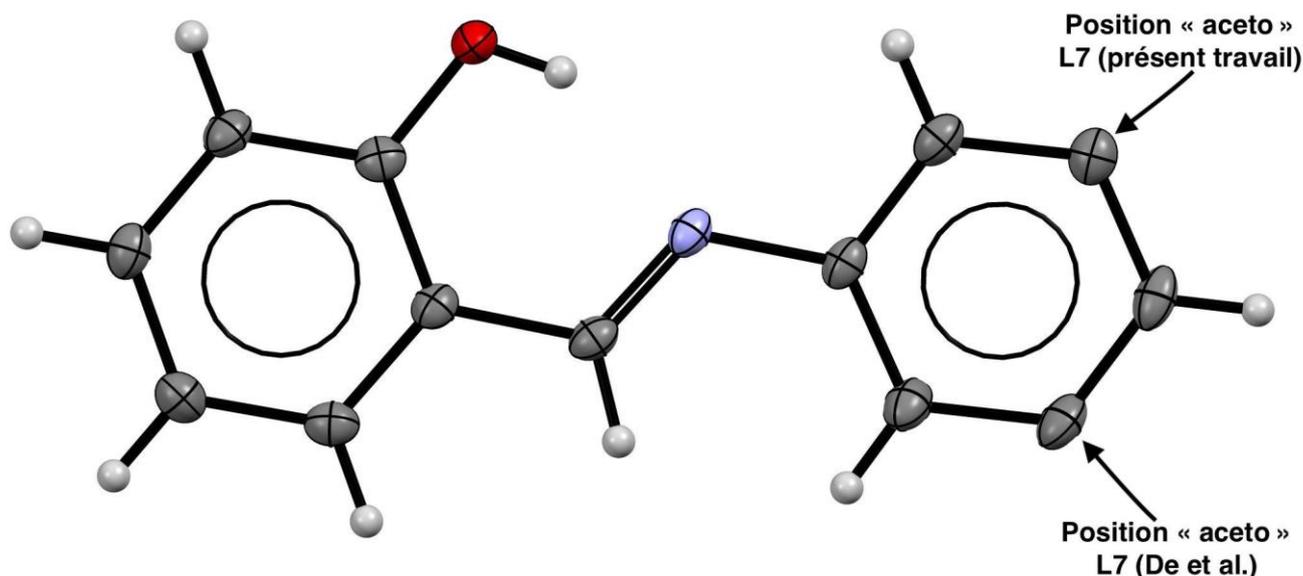


Figure 2 : position du groupement acéto dans "L7" et "L7 (De et al)".

Les molécules dans l'unité asymétrique des composés "L7" et "L7 (De et al)" sont presque planes avec des angles dièdres entre les deux cycles aromatiques de 1.78° pour "L7" et 4.75° pour "L7 (De et al)".

Pour le "L7", l'angle dièdre entre le groupe acétyle et le noyau benzénique est $10,91^\circ$. Il est intéressant de noter qu'il n'y a pas de toute évidence les interactions intramoléculaires π - π (entre le groupe acéto et le cycle benzénique) bien que l'ensemble des molécules du composé du titre est presque strictement planes [25].

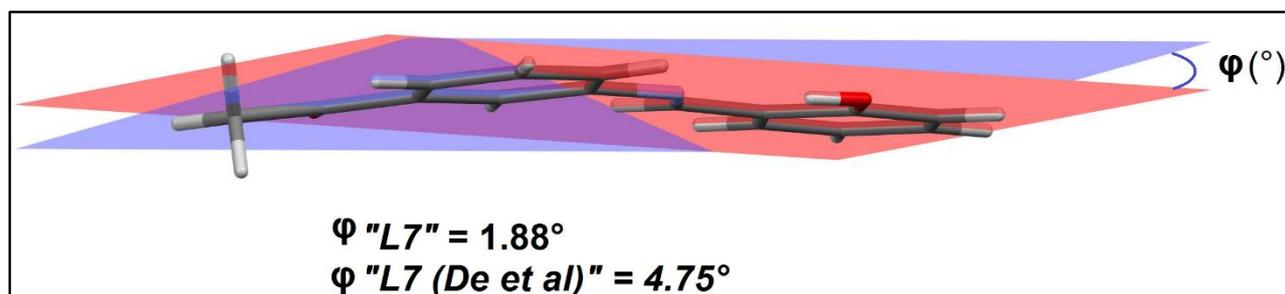


Figure 3 : Angle dièdre dans "L7" et "L7 (De et al)".

Les angles de torsion des deux composés, C(1)-N(1)=C(7)-C(8) sont de valeurs $-179.35(18)^\circ$ pour "L7", et $-178.04(12)^\circ$ pour "L7 (De et al)", indiquant une

configuration "**E**". Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans des ligands de base de Schiff similaires [26, 27]. (Figure 2).

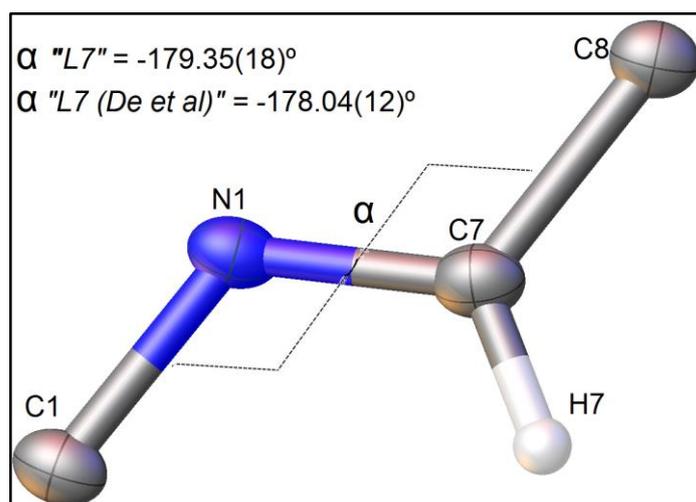


Figure 4 : La conformation « E » des composé "L7" et "L7 (De et al)".

Les distances et les angles de "**L7**" et "**L7 (De et al)**" sont très proches aux valeurs données par la littérature [28- 34]

Dans les molécules, les distances de liaison C7=N1, C8-C7 et C1-N1 sont comparables dans les deux composés, et typiques pour les Car-C=N-C structures conjugués [35] (tableau 5). Le seul changement se fait ressentir au niveau de la distance de la liaison C7=N1 dans (L6) : 1.2594(23) Å, plus courte que celle des doubles liaisons C=N dans d'autres composés, ce qui pourrait être causé par les effets électroattracteurs des groupes chloro en position ortho [36].

Tableau 5 : Longueurs de liaison expérimentales sélectionnées (Å)

Composé Distance	"L7 (De et al)"	"L7"	Composé Angle	"L7 (De et al)"	"L7"
O(1)-C(2)	1.342(1)	1.351(3)	C7-N1-C1	121.72 (13)	121.3(2)
N(1)- C(7)	1.276(2)	1.292(4)	C8-C7-N1	122.2 (1)	120.9(2)
C(7)-C(8)	1.443(2)	1.449(4)	C6-C1-N1	124.9(1)	125.3(2)
C(1)-N (1)	1.416(1)	1.415(4)	C9-C8-C7	119.8(1)	121.8(2)
C14-O2	1.211(2)	1.214(4)	C14-C15-C3	119.6(2)	118.4(3)

IV.3. Réseau de liaisons hydrogène :

L'étude détaillée des interactions intra et intermoléculaires des deux composés "**L7**" et "**L7 (De et al)**" nous a permis de mettre en évidence la présence de deux liaisons hydrogène : intermoléculaire de type C-H...O et intramoléculaire de type O-H...N. L'ensemble des liaisons sont reportés dans le tableau 5.

Tableau 5. Liaisons hydrogène dans les composé "L7**" et "**L7 (De et al)**"** (Distances mesurées en Å, et angles en °)

Composé	Type	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
L7	Intra	O1 -H1...N1	0.82	1.859	2.591	147.85
	Inter	C7-H7...O2 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.425	3.322	161.96
Code de symétrie : (i) 1-x,-1/2+y, 1/2-z.						
L7 (De et al)	Intra	O1 -H1...N1	0.82	1.88	2.6051(17)	147.3
	Inter	C7-H7...O2 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.59	3.479(2)	160.3
	Inter	C7-H7...Cg(2) ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	2.97	3.7054(19)	137
Code de symétrie : (i) 1/2-x, 1/2+y,1/2-z, (ii) 1/2+X,3/2-Y,1/2+Z.						

Les deux composés ont une forte liaison hydrogène intramoléculaire O-H...N, cette liaison hydrogène est créée via l'azote imine et l'oxygène hydroxyle. La liaison hydrogène intramoléculaire O-H...N établit le motif **S(6)** par rapport à la notation de l'ensemble de graphes dans les deux composé.

Les distances de liaison O1...N1, N1...H1 et O1-H1 sont comparable à celle observées pour les bases de Schiff ortho hydroxylés [37, 38].

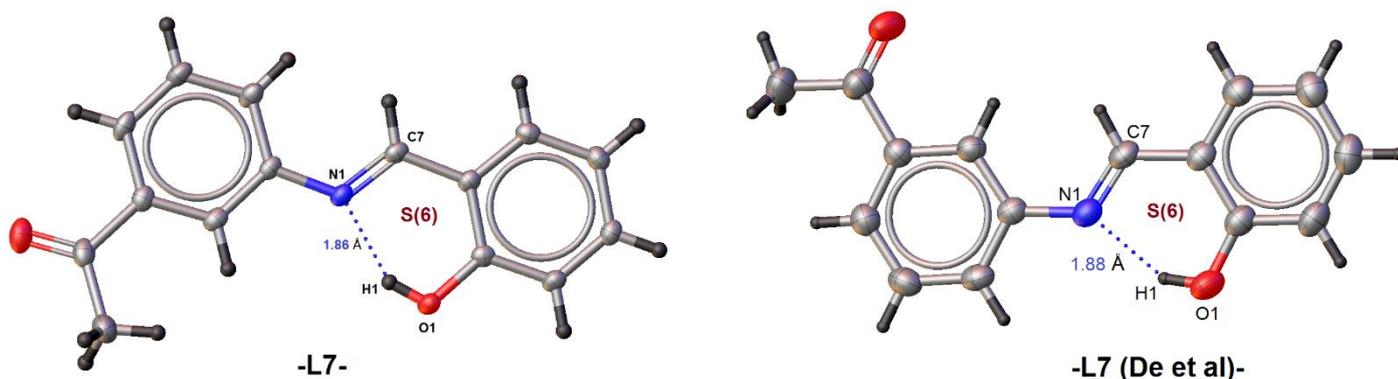
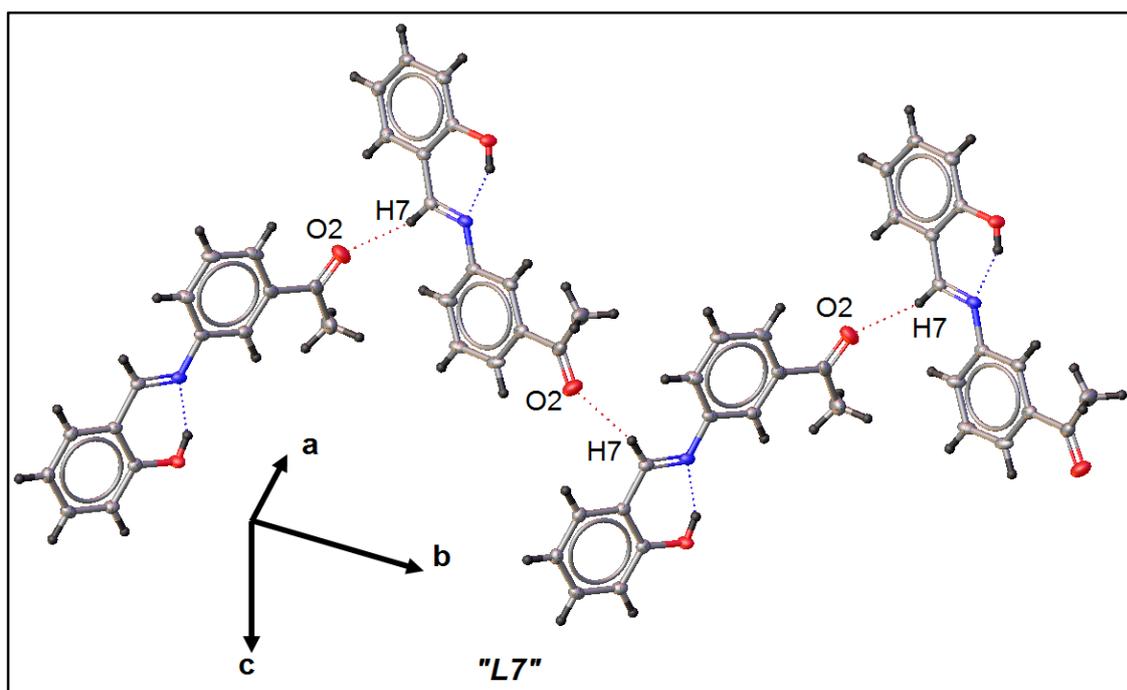


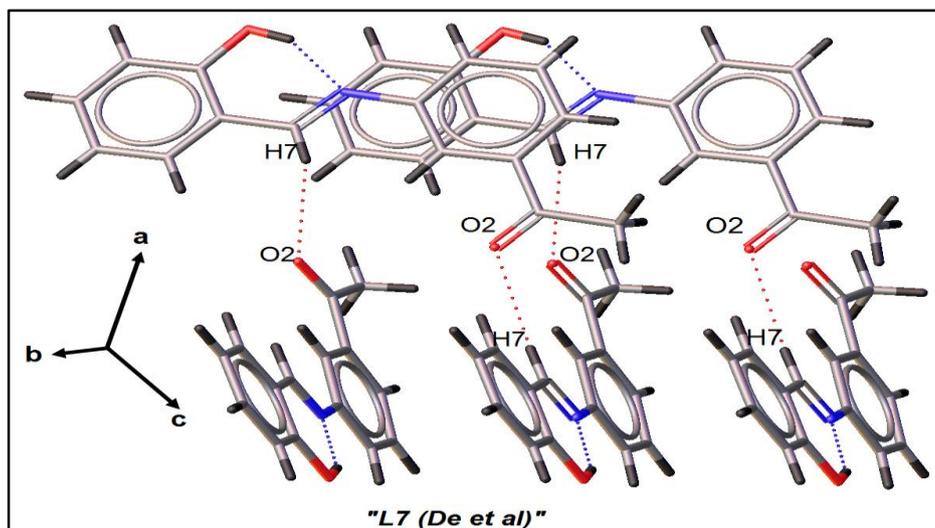
Figure 5 : Représentation du système de liaison hydrogène intramoléculaire dans les composés L6 et L7 avec des valeurs de longueurs des liaisons sélectionnées.

Une liaison hydrogène intramoléculaire à deux centres de type C-H... O est observée au sein des deux composés. Cette interactions relie les différentes molécules dans les deux composés "L7" et "L7 (De et al)".

Les structures des deux composés "L7" et "L7 (De et al)" se présentent sous forme d'une succession des chaînes infinie. Ces chaînes infinies de motif C(8) sont générées par les liaisons hydrogènes formées entre l'atome de carbone du groupe azométhine comme donneurs de liaison et l'atome d'oxygène O2 du substituant méthoxy le long de l'axe b (figure 4).



(a)

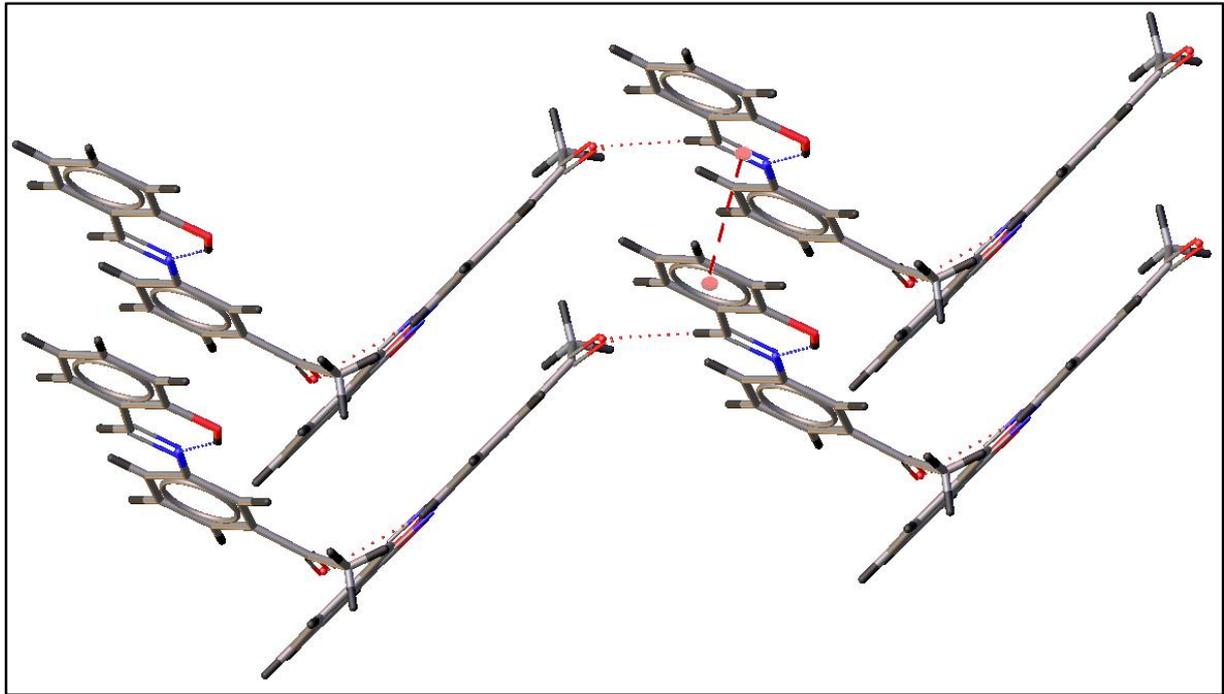


(b)

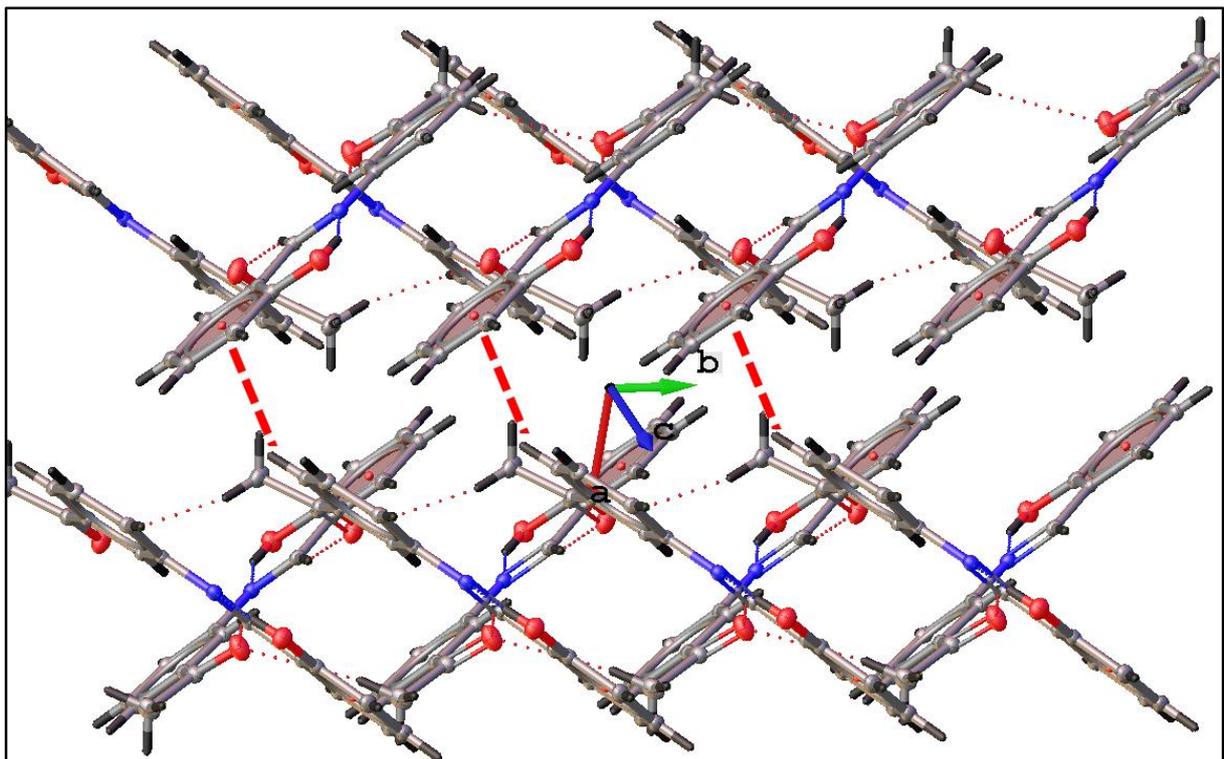
Figure 6 : Chaines infinie de liaisons hydrogène dans les trois structures.

Les molécules dans les deux chaînes ne sont pas linéaires et forment entre eux un angle de 85.45° dans le cas de "**L7**" et 77.13° dans le cas de "**L7 (De et al)**".

Dans le composé "**L7**" et selon l'axe c , la cohésion entre ces chaînes est assurée par les interactions de type π - π ($3,535 \text{ \AA}$) entre le cycle benzénique C8 - C13 et la double liaison C=N. Alors que dans le cas du composé "**L7 (De et al)**", les chaînes infinies sont liées par des interactions C-H... π ($H..Cg = 2.97 \text{ \AA}$) entre le cycle benzénique C8 - C13 et l'atome de carbone C4 via l'hydrogène H4. Ces interactions contribuent aussi à la stabilité de la structure tridimensionnelle des deux composés. (figure 7).



(a)



(b)

Figure 7 : Représentation des interactions π - π dans le "L7" et C-H... π dans le " L7 (De et al)"

V. Conclusion

Ce dernier chapitre nous avons décrit un nouveau composé ortho hydroxy base de Schiff à savoir le 1-(3-[(E)-(2-hydroxybenzylidene) amino] phenyl) ethanone (L7) à partir aldéhyde salicylique.

Les composés obtenus ont fait l'objet d'une étude radiocristallographique détaillée qui a été complétée par l'étude spectroscopique par IR et UV visible.

L'unité asymétrique dans cette structure est formée par deux cycles phényl monosubstitués liés par un groupe azométhine (C=N).

Comme il a été déjà cité dans l'introduction de ce chapitre, un composé chimiquement similaire à notre base "**L7**" a été précédemment rapporté par *De* et ses collaborateurs. Les molécules dans l'unité asymétrique des composés "**L7**" et "**L7 (De et al)**" sont presque planes

Dans ce chapitre nous avons fait une étude comparative entre le composé L7 et une structure similaire à la nôtre. Les deux composés cristallisent dans deux groupes d'espaces différents ; orthorhombique pour le nôtre et monoclinique pour l'autre composé. la position du groupement acéto est du côté de l'atome d'azote de l'azométhine dans notre composé, alors que pour le composé rapporté cette même position est côté de l'atome de carbone de cette fonction.

La stabilité de l'édifice cristallin dans les deux structures est assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaires de type O-H...N et intermoléculaire de type C-H...O.

De plus, deux interactions faibles de type π ... π dans le cas du notre composé et de type C-H... π dans le cas rapporté.

Références

1. M. A. Musa, M. O. F. Khan, A. Aspedon, & J. S. Cooperwood. *Letters in Drug Design & Discovery*. (2010), 7(3), 165–170.
2. Shi L, Ge HM, Tan SH, Li HQ, Song YC, Zhu HL, Tan RX. *Eur J Med Chem*. (2007), 42, 558–564.
3. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. *Acta Cryst. B72*. (2016), 171–179.
4. De, R. L., Mukherjee, J., Mandal, M., Roy, L., Bhowal, R. & Banerjee, I. *Indian J. Chem. Sect B*. (2009), 48, 595-598.
5. C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov & S. Troyanov,. *Inorg. Chim. Acta*. (2001),325, 103–114.
6. M. Zbačnik, K. Pičuljan, J. Parlov-Vuković, P. Novak and A. Roodt. *Cristaux* (2017), 7 (1), 25.
7. G. Dutkiewicz, A. N. Mayekar, H. S. Yathirajan, B. Narayana and M. Kubicki. *Acta Cryst.* (2010), E66, o874.
8. Ch. Gopi, V. Girij, S. Magharla, D. Dhanaraju. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*. (2017), 4(4), 270-287.
9. Y.-X. Tan, Z.-J. Zhang, Y. L. Jiang-Xi Yu, X.-M. Zhu, D.-Z. Kuang, W.-J. Jiang. *J. Mol. Struct.* (2017), 1149, 874-881.
10. C. Wang, S. Wang, L. Bo, T. Zhu, X. Yang, L. Zhang, D. Jiang, H. Chen, S. Huang. *Inorg. Chem. Commun.* (2017), 85, 52-55.
11. R. S. Joseyphus, C. Shiju, J. Joseph, C. Justin Dhanaraj and K. C. Bright. *Der Pharma Chemica*. (2015), 7(6), 265-270.
12. M. Tunçel & S. Serin: *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano Metal Chemistry*. (2005), 35:3, 203-212.
13. J. M. Galván-Hidalgo, T. Ramírez-Apan, A. Nieto-Camacho, S. Hernández-Ortega and E. Gómez. *Journal of Organometallic Chemistry*. (2017), doi: 10.1016.
14. P. Souza, J. A. Vazquez, J. R. Masaguer. *Transition Met. Chem.* (1985), 10, 410–412.
15. K. R. Joshi, A. J. Rojivadiya, and J. H. Pandya, *Internat. J. Inorg. Chem.* (2014), Article ID 817412, 8 pages, 2014.
16. Y.-X. Tan, Z.-J. Zhang, Y. Liu, J.-X. Yu, X.-M. Zhu, D.-Z. Kuang, W.-J. Jiang. *J. Mol. Struct.* (2017), 1149, 874-881.

17. R. M. Ramadan, A. K. Abu Al-Nasr, A. F.H. Noureldeen. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. (2014), 132, 417-422.
18. A. A. Adel, Emara. S. *React. Inorg. Met. Org. Chem.* (1999), 29, 87-103.
19. C. Arunagiri, A. Subashini, M. Saranya, P. Thomas Muthiah, K. Thanigaimani, I. Abdul Razak. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. (2015), 135, 307-316.
20. R. K. Sharma, Aditi Puri, Anil Kumar, Alok Adholeya. *Journal of Environmental Sciences* (2013), 25(6) 1252–1261.
21. L. V. Ababei, A. Kriza, A. M. Musuc, C., Andronescu, and E. A. Rogozea, (2010). *J. Therm. Anal. Calorim.* 101(3), 987.
22. H. Tezcan, and E. Uzluk. *Dyes Pigm.* (2007), 75(3), 633.
23. Taghreed . Hashim Al-Noor , Ahmed .T.AL- Jeboori , Rasha. L. Sadawi. *Chemical and Process Engineering Research*. (2013). Vol.13.
24. P. K. Tomar, S. Chandra, A. Malik, A. Kumar, A. Kumar. *Anal. Bioanal. Electrochem.* (2011), 3(2), 119-133.
25. X. X. Sun, Sh. L. Ma, H. B. Huang and Ch. M.Qi. *Acta Cryst.* (2007), C63, o87-o88.
26. N.T. do Prado, R.R. Ribeiro, and O.L. Casagrande. *J. Appl Organomet. Chem.* (2016), 1-10.
27. H. S. Naveenkumar, A. Sadikun, P. Ibrahim, C. K. Quahb and H.-K. Fun. *Acta Cryst.* (2010). E66, o291.
28. F. Arod, M. Gardon, Ph. Pattison and G. Chapuis. *Acta Cryst.* (2005), C61, o317-o320
29. U. Böhme and S. Fels. *Acta Cryst.* (2008), E64, o14.
30. Y. TANIMOTO, H. KOBAYASHI, S. NAGAKURA and Y. SAITO. *Acta Cryst.* (1973), B29, 1822.
31. S. Kevran, A. Elmali and Y. Elerman. *Acta Cryst.* (1996), C52, 3256-3258.
32. M.K. Subramanian, P. M. Anbarazan, V. Ilangovan, S. Moorthy Babu. *Spectrochimica Acta Part A*. (2008), 71, 59–67.
33. M.J. Percino, M. Cerón, M. E. Castro, R. Ramírez, G. Soriano, V. M.Chapela. *J. Mol. Struct.* (2015), 1081, 193–200.
34. Güş. Demirtaş, N. Dege, E. Açar, Sü.Güüş. Uzun, *J. Mol. Struct.* 2017, 09, 090.
35. N.T. do Prado, R.R. Ribeiro, and O.L. Casagrande. *J. Appl Organomet. Chem.* (2016), 1-10./

36. M. Zhang, D.-M. Xian, H.-H. Li, J.-C. Zhang and Z.-L. You. *Aust. J. Chem.* (2012), 65, 343–350.
37. A. Elmali, M. Kabak, Y. Elerman. *J. Mol. Struct.* (1999); 484, 229–234.
38. Y. Elerman, H. Paulus, I. Svoboda, H. Fuess, *Z. Kristallogr.* (1992), 198, 135–136.

TROISIÈME PARTIE

***Troisième partie : Evaluation de l'activité
antibactérienne***

I. Etude bibliographique sur l'activité antimicrobienne

1. Introduction

Il y a de nos jours un besoin urgent de découvrir de nouveaux médicaments pour relever le défi de la multi résistance dans le traitement des infections bactériennes et du cancer. Les bases de Schiff sont largement utilisées depuis le 19^{ème} siècle dans le domaine pharmacologique [1], médical [2] et biologique en agissant comme agents antibactériens, antifongiques, anti tumeurs, etc... [3,4]. Le groupe imine présent dans de tels composés s'est révélé être un élément essentiel pour leurs activités biologiques [5]. Par ailleurs les bases de Schiff ayants un groupement hydroxyle ont également été rapportées comme agents antibactériens [6-8].

2. Généralités sur les bactéries :

Les micro-organismes sont étymologiquement des "petits organismes", donc des êtres vivants si petits qu'ils ne sont observables qu'au microscope. Ce terme englobe une variété d'espèces très différentes, qu'elles soient procaryotes ne possédant pas de noyau (bactéries) ou eucaryotes possédant un noyau (levures, algues). Certains incluent aussi les virus, bien qu'ils soient à la limite du vivant [9]. Ils vivent dans tous les milieux (air, sol, eau), sur les animaux et les êtres humains.

Les micro-organismes sont classés en 5 familles [10] :

- **Bactéries** : Les bactéries sont les premières formes de vie ; elles ont une capacité d'adaptation énorme et l'on en trouve plusieurs millions d'espèces sur terre (seuls quelques milliers d'entre elles seulement donnent des maladies) [11].
- **Virus** : sont des acaryotes, ce ne sont pas des cellules. Ils ont une structure beaucoup plus simple que la cellule eucaryote ou procaryote, ils sont dans l'échelle de l'évolution, à la limite entre le « non vivant » et le « vivant ». Les virus ne peuvent se multiplier qu'à l'intérieur des cellules qu'ils infectent, en détournant à leur profit, grâce à l'information génétique portée par leur génome, les systèmes cellulaires [12]
- **Champignons microscopiques** : Mousses, champignons, levures, moisissures, Ce sont des « recycleurs », ils décomposent les corps morts d'autres organismes [13].
- **Protozoaires** : Regroupent la plupart des organismes unicellulaires. Leur structure est proche de celle d'une cellule animale. Ils ont évolué à partir des procaryotes [14].

- **Algues** : Organisme Eucaryotes possédant la chlorophylle α et faisant la photosynthèse oxygénée. Elles ne possèdent pas de système vasculaire et Possèdent des structures de reproductions simples [15].

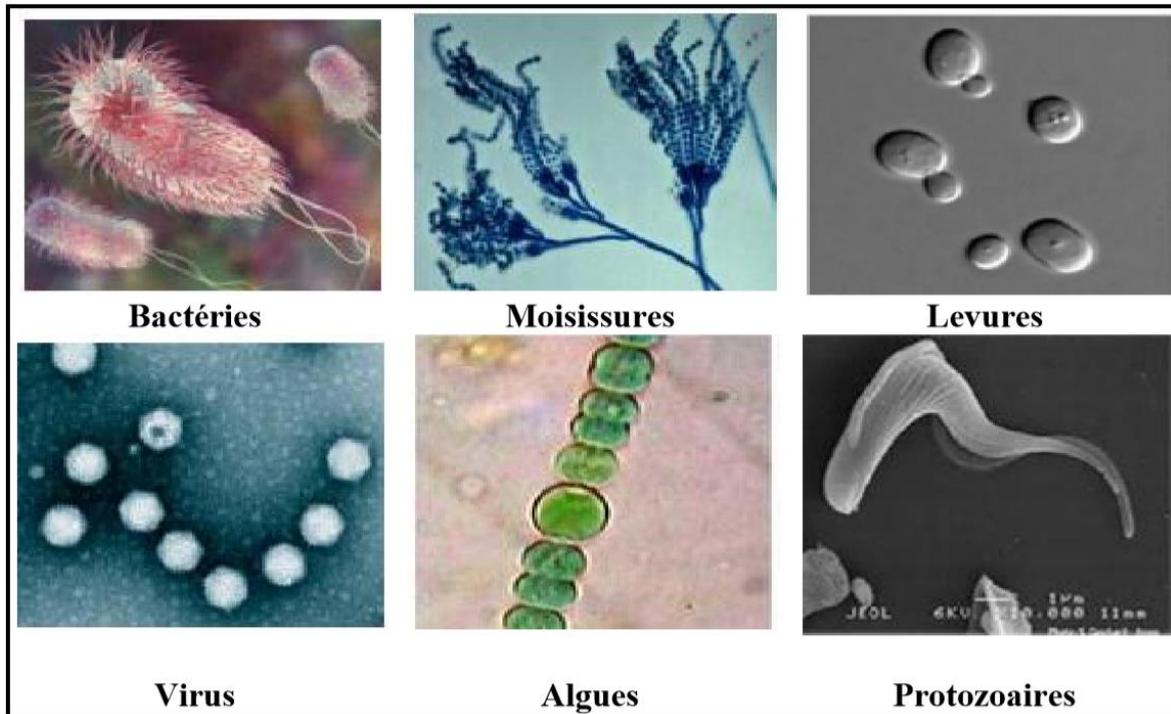


Figure 1_ : images microscopiques des différents microorganismes [16]

2.1. Définition d'une bactérie :

Les bactéries sont des organismes composées pour la plupart d'une seule cellule. Elles mesurent environ 1 millième de millimètre et sont donc invisibles à l'œil nu. Apparues sur Terre il y a quelques 3.5 milliards d'années, c'est-à-dire bien avant nous, elles ont façonné notre planète en modifiant son atmosphère et sa surface, permettant à d'autres formes de vie de se développer. On les retrouve partout : dans les océans, sur la terre, dans le sol au milieu des déserts comme en Antarctique. On en connaît qu'une infime proportion - c'est un monde plein de surprises encore à découvrir.

Une bactérie est en moyenne 10 à 100 fois plus petite qu'une cellule humaine. Son matériel génétique ne se trouve pas dans un noyau comme c'est le cas chez les cellules animales ou végétales. Pour cette raison, on appelle les bactéries des procaryotes (avant le noyau). Les cellules à noyau (comme les cellules humaines) sont quant à elles dénommées des eucaryotes (vrai noyau) [17].

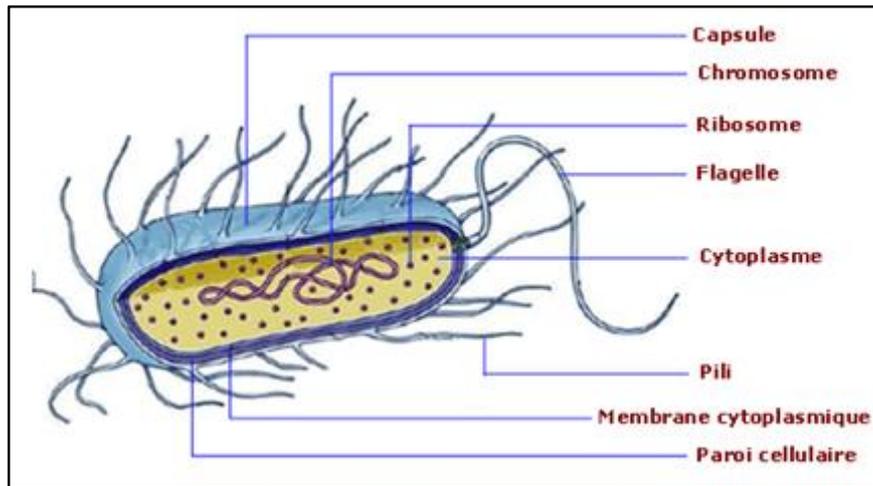


Figure 2 : La structure des bactéries.

Le monde des bactéries est riche en formes différentes, elles peuvent être classées selon leur forme, caractéristique visible au microscope optique [18]. IL y a :

- les bactéries sphériques : les coques et les bactéries regroupées en amas comme les Staphylocoques de 1 à 2 μm de diamètre.
- Les bactéries sous forme de bâtonnets, les bacilles de 1 à 10 μm .
- Les bactéries à axe incurvé, en forme de virgule : les vibrions.
- Les bactéries en forme de fuseau nommées fusiformes.
- les bactéries spirilles en forme de spirale : les spirochètes.

Non seulement chaque cellule bactérienne présente une forme particulière (coque, bâtonnet, vibron, filament,...), mais aussi les cellules filles dérivées d'une cellule mère peuvent elles s'assembler de manières particulières (amas, chaînettes,...).

Certaines espèces n'ont cependant pas de forme fixe au cours de leur cycle vital et sont dites pléomorphes (actinomycètes, mycoplasmes, ...). En fait, les formes et assemblages typiques de chaque genre ou famille de bactéries sont surtout observés chez l'animal. Lors de culture en milieu liquide, ils pourront parfois être observés, mais très rarement après culture sur milieu solide. Ces formes et assemblages varient selon l'espèce et la souche bactériennes, bien sûr, mais aussi selon le milieu, l'âge et les conditions de culture pour la même espèce bactérienne [19].

2.2. Structure de la bactérie :

La connaissance des différentes structures des bactéries est nécessaire pour comprendre leur métabolisme. Certaines de ces structures sont permanentes, d'autres inconstantes [20].

La paroi cellulaire : les bactéries possèdent une paroi rigide au-dessus de la membrane plasmique qui va conférer la forme aux bactéries et jouer un rôle protecteur contre la lyse osmotique. Cette paroi présente des différences selon qu'il s'agisse de bactéries Gram (+) ou Gram (-). Elle est beaucoup plus épaisse chez les bactéries Gram (+), 20-80 nm (*Staphylococcus aureus*), que les bactéries Gram (-), 10-15 nm (*Escherichia coli*). Par contre, la composition de la paroi des bactéries Gram (-) est beaucoup plus complexe que celle des bactéries Gram (+). Cette complexité rend la paroi imperméable à la plupart des substances, à l'exception de celles qui pénètrent par les porines. Les bactéries Gram (-) sont donc plus réfractaires aux désinfectants que les bactéries Gram (+) [21].

La membrane cytoplasmique : La membrane cytoplasmique entoure le cytoplasme, elle a la structure lipido-protidique de toutes les membranes cellulaires. Les molécules qui la constituent sont des protéines, de nombreux enzymes. Certaines bactéries produisent des **bactériocines**, substances toxiques pour les bactéries et certaines de ces bactériocines perturbent le fonctionnement de la membrane cytoplasmique.

Le cytoplasme : Il contient essentiellement les ribosomes et un chromosome fait d'ADN à double brin.

La capsule : La capsule est une structure extérieure non constante. Elle entoure la bactérie. Sa constitution est le plus souvent polysaccharidique, parfois protéique. Elle n'est pas colorable par les techniques bactériologiques.

Structures inconstantes : Ce sont des constituants inconstants comprenant les **Capsules** (le plus superficiel), les **Flagelles** (de nature protéique), le **Pili** ou fimbriae (de la polymérisation d'une sous-unité polypeptidique) et le **Spore bactérien** (certaines bactéries, entre autres d'intérêt médical (genre *Clostridium* et *Bacillus*), ont la propriété de se différencier en formes de survie appelées spores. Elles se présentent sous une forme végétative métaboliquement active et potentiellement pathogène ou métaboliquement inactive et non pathogène (forme sporulée).).

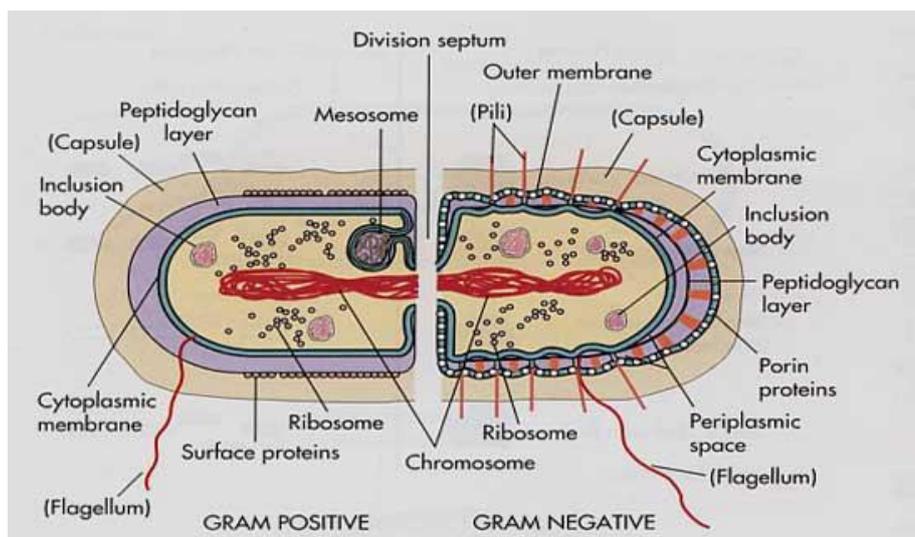


Figure 3 : structure bactérie à Gram positif (à gauche) / à Gram négatif (à droite) [22].

3. Test de l'Activité antimicrobienne

Prescrire un examen cytotactériologique et un antibiogramme est un acte quotidien et banal qui va rechercher à confirmer la sensibilité d'une bactérie à un antibiotique donné. Selon la souche microbienne, les composés testés et l'application choisie, divers milieux de culture peuvent être mis en œuvre.

3.1. Description des bactéries étudiées

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.

Nous avons sélectionné quatre souches de bactéries différentes afin de donner une vision large sur l'étendue du champ d'activité biologique de nos produits. Les souches utilisées sont les suivantes :

- ***Salmonella thipymurium*** ou bacille d'Eberth, est une entérobactérie du genre Salmonella. Ce bacille à Gram(-), mobile et à forte contagiosité, est responsable de gastro-entérites, de toxi-infections alimentaires et des fièvres typhoïdes. Salmonella typhimurium est actuellement considérée comme le sérotype le plus important sur le plan épidémiologique dans les salmonelloses humaines. Cette bactérie a développé, au cours des dernières années, une résistance stable contre les antibiotiques et les antimicrobiens les plus courants : l'ampicilline, le chloramphénicol, la streptomycine, les sulfamides et la tétracycline [23].



Figure 4 : photo de la bactérie *S. Aureus* vue par le microscope optique

- ***Escherichia coli***, ou *E.coli* autrement appelé colibacille. C'est une bactérie intestinale présente chez les mammifères et très commune chez l'être humain. *E. coli* est devenue l'organisme le plus populaire des laboratoires biologiques et cela pour sa culture rapide. *E.coli* est un bacille à Gram négatif et peut se développer en présence ou en absence d'oxygène et est capable d'utiliser des sources différentes pour ses besoins nutritifs de la famille des entérobactéries. C'est un hôte commun de la microflore commensale intestinale de l'Homme et des animaux à sang chaud. Cependant, certaines souches d'*E.coli* peuvent être pathogènes (figure) [24].

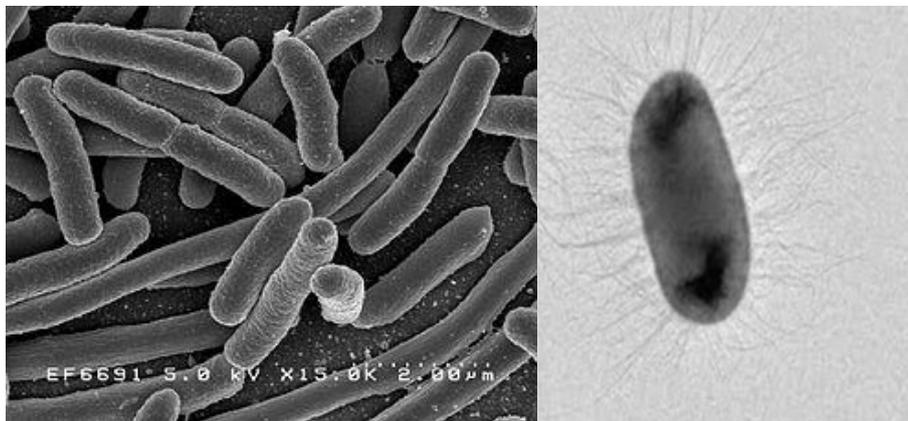


Figure 5 : Photo de la bactérie *Escherichia colis* vue par le microscope optique.

- **Le staphylocoque** (*Staphylococcus aureus*, ou *S. aureus*) est l'espèce la plus pathogène du genre *Staphylococcus*. Elle est responsable d'intoxications alimentaires, d'infections localisées suppurées, et dans certains cas extrêmes de septicémie. L'espèce *S. aureus* est commensale de l'homme et se révèle être pathogène et opportuniste lorsque qu'elle se retrouve au mauvais endroit. *S.*

aureus possède des pouvoirs pathogènes dont notamment un pouvoir invasif, une grande capacité à se multiplier et à se disséminer dans l'organisme, et un pouvoir toxique avec la capacité d'élaboration d'une toxine par la bactérie qui exerce à la fois des propriétés toxiques et antigéniques chez l'hôte. *Staphylocoques aureus* est un cocci à Gram positif appartenant à la famille des *Staphylococcus* et se présente comme une coque en amas. Sa teneur en caroténoïdes lui confère une couleur dorée à l'origine de son nom (figure 22) [25].

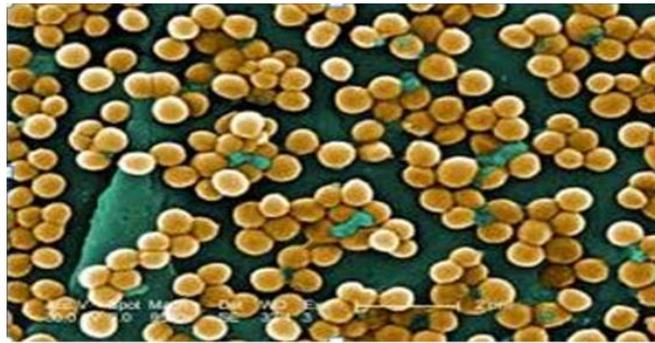


Figure 6 : photo de la bactérie *S. Aureus* vue par le microscope optique

- **Les *Proteus vulgaris*** constituent une variété de Gram(-) très mobiles appartenant à la famille des Enterobacteriaceae. Elles fermentent le glucose et on les retrouve au niveau du tube digestif et dans les selles. Il s'agit de bactéries opportunistes responsables des infections urinaires (10% des infections urinaires en ville), et de diverses infections nosocomiales (contractées à l'occasion d'une hospitalisation). Le diagnostic peut être confirmé grâce à des analyses d'urine. En laboratoire, la bactérie dégage une forte odeur qui rappelle celle du poisson pourri. *Proteus vulgaris* est résistant à l'amoxicilline, à la céfalothine et au céfamandole, mais sensible à la ticarcilline [26].



Figure 7 : photo de la bactérie *S. Aureus* vue par le microscope optique

3.2. Concentration minimale inhibitrice (CMI) :

La concentration minimale inhibitrice représente la plus faible concentration d'antibiotique ou de produit à tester capable d'inhiber toute croissance visible d'un organisme bactérien, après 24h d'incubation dans un milieu de croissance spécifique. Cette approche (CMI) est la plus utilisée pour évaluer in vitro l'activité bactériostatique d'un système, elle est généralement exprimée en milligramme par millilitre (mg/ml) ou en partie par million (ppm). La CMI est obtenue généralement en faisant des dilutions à partir des solutions mères des systèmes à tester (dans notre cas, il s'agit des bases de Schiff préparées). Les mêmes tests antibactériens sont effectués pour l'ensemble de ces dilutions. La plus faible concentration ayant donné une réponse antibactérienne représente la CMI et constitue une caractéristique importante de l'inhibiteur.

3.3. Méthodes d'étude in vitro

La technique utilisée pour l'évaluation de l'activité antibactérienne de nos bases de Schiff est celle de l'antibiogramme, identique à celle utilisé pour tester les antibiotiques. L'antibiogramme a pour but de déterminer la Concentration Minimale Inhibitrice (CMI) d'une souche bactérienne vis-à-vis de divers antibiotiques

3.3.1. Méthodes de dilution :

Les méthodes de dilution sont effectuées en milieu liquide ou en milieu solide. Elles consistent à mettre un inoculum bactérien standardisé au contact de concentrations croissantes d'antibiotiques selon une progression géométrique de raison 2.

3.3.1.1. En milieu liquide :

L'inoculum bactérien est distribué dans une série de tubes (méthode de macrodilution) ou de cupules (méthode de microdilution) contenant l'antibiotique. Après incubation, la CMI est indiquée par le tube ou la cupule qui contient la plus faible concentration d'antibiotique où aucune croissance n'est visible (figure 8) [27, 28].

3.3.1.2. En milieu solide :

L'antibiotique est incorporé dans un milieu gélosé coulé en boîtes de Petri. La surface de la gélose estensemencée avec un inoculum des souches à étudier. Après incubation, la CMI de chaque souche est déterminée par l'inhibition de la croissance sur le milieu contenant la plus faible concentration d'antibiotique. La méthode de dilution en milieu gélosé, réalisée avec une gamme de concentrations en progression géométrique de raison 2 est la méthode de référence [29, 30].

3.3.2. Méthodes de diffusion antibiogramme standard :

Appelé aussi la méthode de disque, à cause de la simplicité de sa réalisation, cette méthode est régulièrement utilisée pour la recherche préliminaire. La substance antibactérienne à tester est mise en présence du germe étudié après que les boîtes de Pétri contenant le milieu gélosé soient ensemencées. L'activité de cette substance est évaluée à plusieurs concentrations. Après environ 18 heures de culture à 37°C on observe s'il y a inhibition dans les boîtes afin de déterminer si la substance est active ou non [31,32].

3.3.2.1. Méthode des disques de papier :

On imprègne une certaine quantité de la substance antibactérienne à tester sur des disques de papier Whatman stériles qu'on dépose ensuite à la surface de la gélose ensemencée par le germe étudié. Les boîtes sont alors incubées dans les conditions optimales en fonction du germe testé. Au terme de l'incubation, si la substance est active vis-à-vis du germe étudié, on note la formation d'une auréole d'inhibition autour du disque. Dans le cas contraire le germe pousse normalement à la surface de la gélose [33, 34].

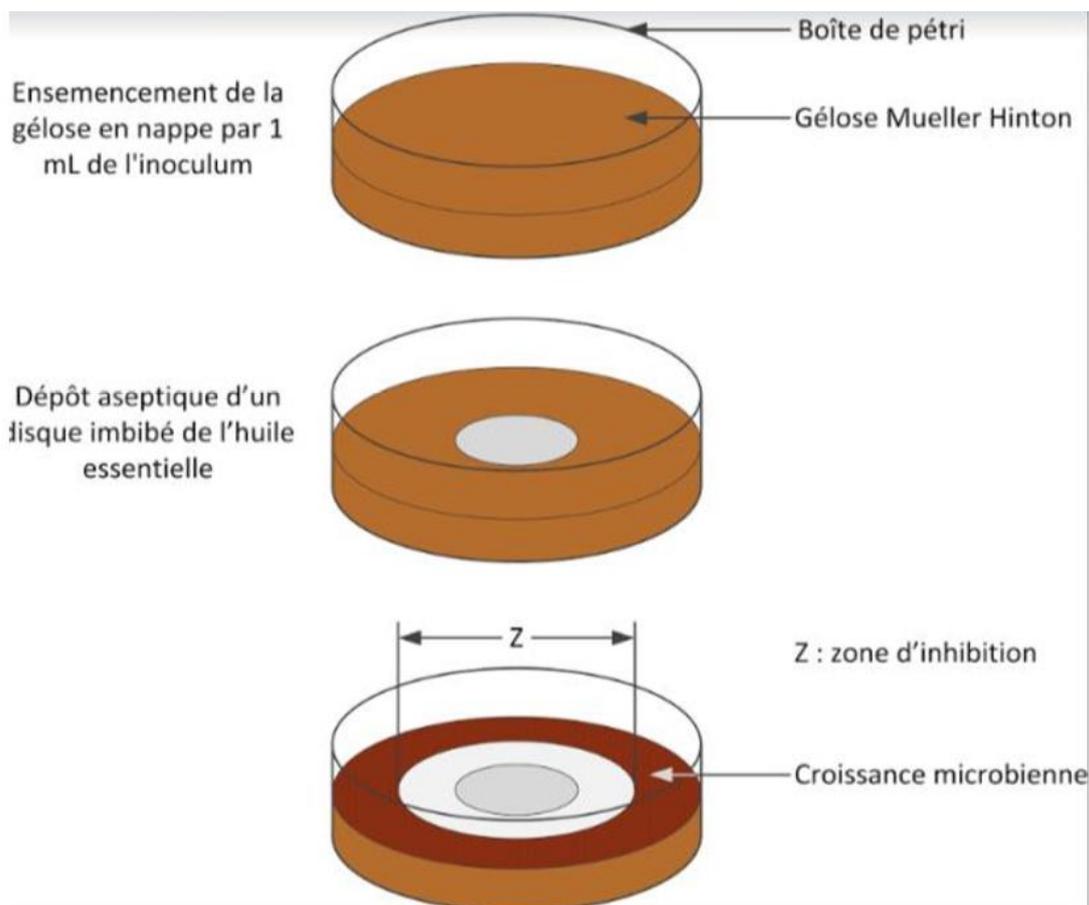


Figure 8 : Méthode de diffusion en gélose.

3.3.2.2. Méthode des puits :

Cette méthode consiste à creuser des puits d'environ 6 mm de diamètre dans la gélose à l'aide d'un emporte-pièce. Les souches sont ensemencées comme précédemment. Après l'étape de pré-incubation, on introduit dans les puits, une quantité de la substance à tester qu'on laisse diffuser pendant le temps d'incubation. On note alors soit la croissance, soit l'inhibition de la souche étudiée et on mesure le diamètre d'inhibition des germes sensibles [35].

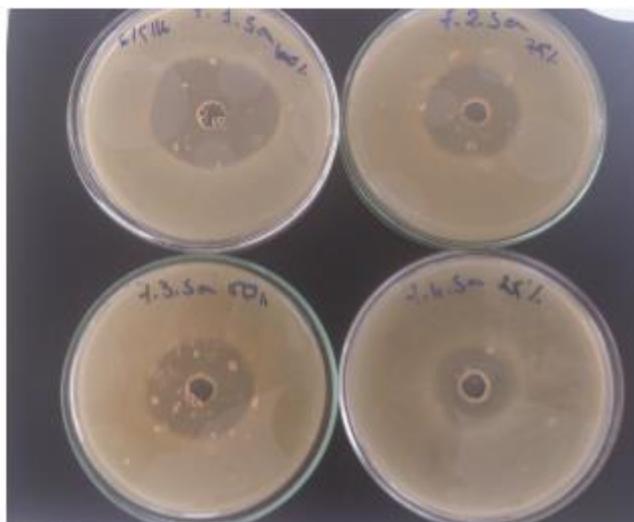


Figure 9 : Méthode de diffusion en gélose [36].

4. Les antibiotiques "classification et mode d'action des antibiotiques" :

Un antibiotique est une substance antibactérienne d'origine biologique, c'est à dire produite par des micro-organismes (champignons microscopiques et bactéries) ou de synthèse chimique et qui est capable d'inhiber la multiplication ou de détruire d'autres micro-organismes [37]. Il a la capacité soit de détruire les bactéries (effet bactéricide), ou d'inhiber leur croissance (effet bactériostatique) [38].

4.1. Mode d'action des Antibiotiques sur les bactéries :

On définit deux concentrations critiques d'antibiotique :

- **CMI** : concentration minimale inhibitrice (**Bactériostase**). Arrêt du développement des micro-organismes par inhibition partielle ou totale de leur croissance ex. Tétracycline, chloramphénicol, macrolide.

- **CMB** : la concentration minimale bactéricide (**Bactéricide**). Arrêt du développement de ces micro-organismes par mort cellulaire avec ou sans lyse ex. Pénicilline, cephalosporine, aminoglycoside.

4.2. Classification des antibiotiques

Les antibiotiques peuvent être classés selon plusieurs critères : l'origine, le spectre d'action, le mécanisme d'action et la nature chimique (la famille chimique).

Les principales familles chimiques des antibiotiques sont [39] :

- **Bêta lactamines** : Le noyau de base est le cycle β lactame. Les antibiotiques de cette famille sont bactéricides (ex : pénicilline et céphalosporines, ...etc).
- **Aminosides** : Ce sont des hétérosides naturels formés par un ou plusieurs glycosides liés à un aminocyclitol. Ce sont des antibiotiques rapidement bactéricides (ex : streptomycine, gentamycin, ...etc)
- **Phenicoles (Chloramphénicol et thiamphénicol)** : Le chloramphénicol est un antibiotique bactériostatique à large spectre. En Algérie, il est réservé au traitement de la fièvre typhoïde
- **Tétracyclines** : Les tétracyclines sont bactériostatiques, elles pénètrent bien dans les cellules, ces molécules présentent une grande homogénéité (ex : tétracyclines, doxycycline, ...etc)
- **Macrolides et apparentés** : Les macrolides sont des antibiotiques fréquemment utilisés en pratique de ville à cause de leur facilité d'emploi. Ils ont un spectre étroit, et sont parfaitement actifs sur les germes intracellulaires. Ils ont une excellente pénétration tissulaire (ex : érythromycine, oléandomycine, ...etc)

II. Etude expérimentale :

Les bases de Schiff ont été largement explorées pour des applications biologiques. Cependant, l'activité biologique de la classe des composés dérivés du 2-aminophénol mérite un examen plus approfondi. Un certain nombre de rapports décrivant les effets des bases de Schiff dérivées du 2-aminophénol sur l'intérêt clinique ont récemment augmenté [40-46]. Ce type de composés de base de Schiff s'est avéré être des pistes prometteuses pour la conception d'agents antimicrobiens plus efficaces.

Dans cette partie, on va discuter l'effet de quelques dérivés du 2-aminophénol (bases de Schiff ortho hydroxylées) qui ont montré des résultats encourageants.

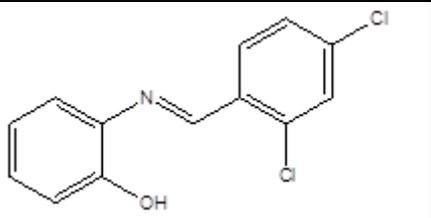
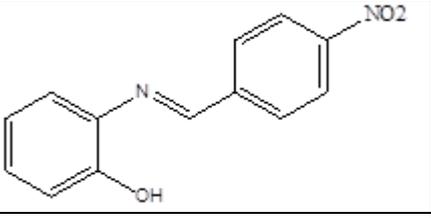
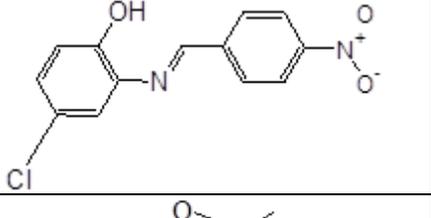
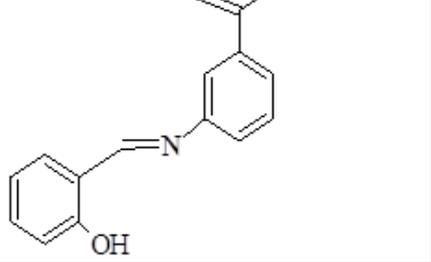
1. Matériels et méthodes

1.1. Matériels :

1.1.1. Les produits à tester (bases de Schiff) :

Après élaboration et caractérisation des sept nouveaux composés par les techniques d'analyse usuelles, l'activité antibactérienne de quatre bases de Schiff à savoir L1, L2, L3 et L7, a été testée vis-à-vis de quatre souches référentielles. Les autres composés n'ont pas pu être testés à cause du faible rendement de la réaction de condensation.

Tableau 1 : Structure chimique des bases de Schiff à testés.

Composé	Structure	Masse molaire (g/mole)
L1 (E)-2-((4-nitrobenzylidene)amino)phenol		266.11
L2 (E)-2-((4-nitrobenzylidene)amino)-4-chloro phenol		242.23
L4 (E)-2-((2-nitrobenzylidene)amino)-4-chloro phenol		276.70
L7 1-{3-[(E)-(2-hydroxybenzylidene)amino]phenyl}ethanone		239.26

1.1.2. Les souches bactériennes

Les tests antimicrobiens ont été effectués sur des souches sauvages. Les souches sauvages ont été isolées des produits pathologiques au laboratoire d'hygiène de la wilaya de Constantine, Algérie (**D.S.P.S.**). Il s'agit des souches suivantes : *Escherichia coli*, *Salmonella thyphi*, *Staphylococcus aureus* et *Proteus*.

Tableau 2 : Caractères biologiques des différentes souches utilisées

Souches microbiennes	Familles	Pouvoir pathogène
<i>Esherichia coli</i> [47]	Enterobacteriaceae	Différentes formes de diarrhées, dysenterie, certains de ces facteurs sont également impliqués dans des infections des tissus profonds.
<i>Salmonella typhi</i> [48]	Enterobacteriaceae	la fièvre typhoïde, Toxi-infections alimentaires ou salmonelloses.
<i>Staphylococcus aureus</i> [49]	Micrococcacea	Staphylococcie cutanée, souscutanée, muqueuses, osseuses et pulmonaire, toxi-infection alimentaire, entérocolites aigue.
<i>Proteus mirabilis</i> [50]	Enterobacteriaceae	Infections urinaires, Infections nosocomiales, Responsable des contaminations

1.2. Méthode du test de sensibilité

L'activité antibactérienne a été estimée par la mesure du diamètre d'inhibition autour des puits. L'étude a été réalisée dans le DMSO qui représente un solvant stérile, ne favorisant pas la croissance des bactéries. Nous avons utilisé la méthode de l'antibiogramme, qui représente le protocole international le plus employé et le plus adéquat [51, 52]. Ce dernier permet de mesurer en mm, le diamètre résultant autour du produit à tester et qui se définit par la zone d'inhibition.

1.2.1. Préparation des dilutions des bases de Schiff

Plusieurs dilutions sont faites à partir de la solution mère en utilisant le DMSO comme solvant. Les différentes dilutions (C/2, C/4, C/8) ont été préparées par chaque produit testé.

Composé	"L1"	"L2"	"L4"	"L7"
C1 (mg/ml)	26.611	24.212	4.611	2.771

1.2.2. Préparation de la suspension antimicrobienne

A partir de jeunes colonies préparées, une suspension bactérienne est réalisée dans l'eau ultra pure. Les suspensions de micro-organismes sont préparées à partir des

bouillons d'enrichissement (cœur cerveaux) des différentes souches incubées pendant 24h à 37 °C.

Dans 10 ml d'eau physiologique, on met quelques gouttes de la suspension, jusqu'à l'obtention une opacité égale à 0.5 Mc. Ferland.

Remarque :

- Le Mc Ferland est une échelle qui relie la turbidité d'une culture microbienne au nombre de bactéries (les **normes McFarland** sont utilisées comme référence pour ajuster la turbidité des suspensions bactériennes afin que le nombre de bactéries se situe dans une plage donnée afin de normaliser les tests microbiens).
- Les souches ont été conservées à 5°C dans des tubes stériles contenant 10 ml de milieu de culture (gélose nutritive).
- L'épaisseur de la gélose doit être strictement de 4 mm répartie uniformément sur toute la surface.

1.2.3. Protocole expérimental de l'essai d'activité antibactérienne « Méthode des puits »

La méthode des puits est la technique choisie pour déterminer l'activité antibactérienne des bases de Schiff à tester. Cette méthode nous permet de mettre en évidence l'effet antibactérien de nos produits sur les bactéries, ainsi que la détermination de la résistance ou la sensibilité de ces bactéries vis-à-vis de ces composés.

Selon la technique de l'inondation, on verse la suspension bactérienne dans des boîtes de pétri contenant de la gélose Müller Hinton. Après quelques minutes (de 5 à 10 minutes) les bactéries se fixent à la surface du milieu de culture. On met ensuite les boîtes dans le l'autoclave jusqu'à ce qu'elles soient complètement sèches à une température de 44°C.

A l'aide d'un emporte-pièce stérile, des puits d'environ 6mm de diamètre ont été creusés dans la gélose. Chaque puits a reçu 5 µl de la substance à tester à différentes concentrations. Après 30 min de pré-diffusion à la température du laboratoire, les boîtes de Pétri ont été incubées à 37 °C pendant 24 h. Le diamètre de la zone d'inhibition autour de chaque puits a été mesuré et enregistrée. La CMI est définie comme la concentration la plus faible à laquelle le micro-organisme ne présente pas de croissance visible. En tant que témoin, le DMSO a été utilisé.



Condition de travail

- Port d'une blouse en coton, fermée.
- Travail dans la zone de stérilité du bec Bunsen.
- Flambage rapide des orifices des tubes à cultures et du matériel de prélèvement et d'ensemencement.
- Immersion de toutes les lames et petit matériel dans l'eau de Javel.
- Nettoyage rigoureux des mains avant et après le test.
- Nettoyage des paillasses et du matériel éventuellement contaminé.
- Lavage à ébullition des blouses contaminées.
- Au niveau du laboratoire, les boîtes de Pétri et tubes de culture usagés seront entièrement immergés dans de l'eau de Javel pendant 24 h. Les boîtes en plastique seront ensuite incinérées.
- La verrerie et tout le matériel supportant la chaleur seront soigneusement lavés puis stérilisés dans une étuve à chaleur sèche (180°C pendant 30 à 45 minutes) ou un autoclave (120°C pendant 20 à 30 minutes).

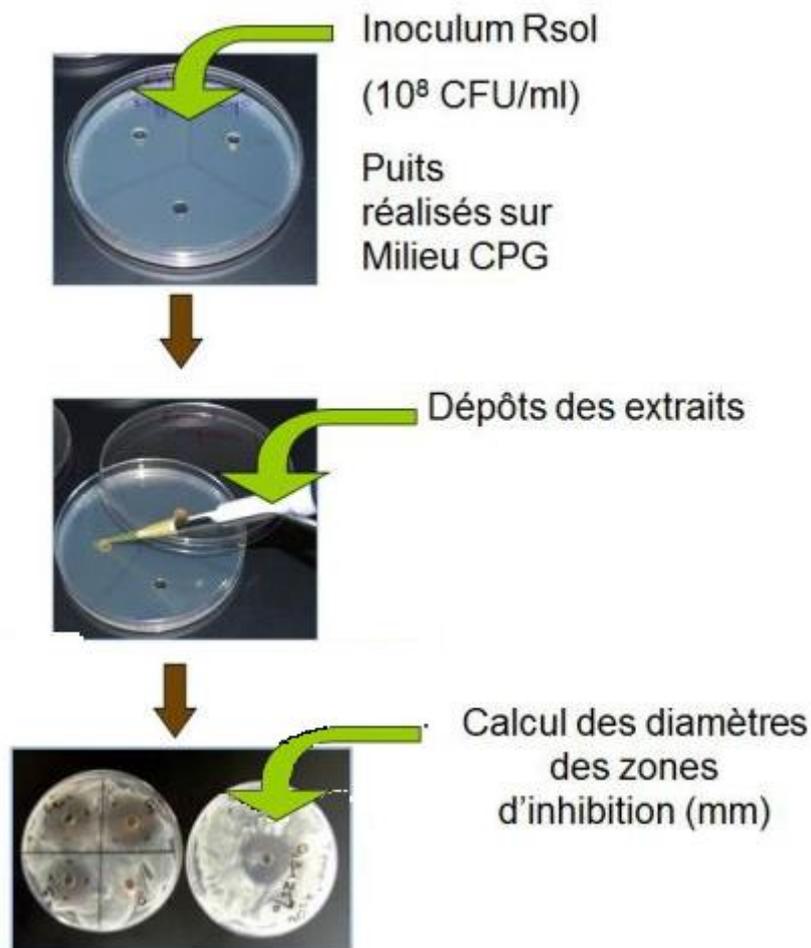




Figure 10 : Protocole expérimentale de l'essai d'activité antibactérienne.

2. Résultats et discussion "Evaluation de l'activité antibactérienne"

La méthode de diffusion des puits nous a permis de mettre en évidence le pouvoir antibactérien des bases de Schiff vis-à-vis de quatre bactéries.

L'activité antimicrobienne de quelques composés synthétisés (L1, L2, L4 et L7) a été examinée contre différents Gram-positifs (*Staphylococcus aureus*) et Gram-négatifs (*Escherichia coli*, *Proteus* et *Salmonella typhi*).

2.1. Résultats des tests antibactériens :

La lecture se fait par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition autour de chaque puits à l'aide d'un pied de coulisse ou une règle en (mm). Les zones d'inhibition sont indiquées dans le tableau 3. Les résultats sont exprimés par le diamètre de la zone d'inhibition et peut être symbolisé par des signes d'après la sensibilité des souches vis-à-vis des bases de Schiff. L'échelle de l'estimation de l'activité antimicrobienne est donnée par **PONCE** et al (2003) [53] ; Ils ont classé les diamètres de zones d'inhibition.

Tableau 3 : Normes utilisées pour l'expression des résultats des tests d'activité antimicrobienne.

Diamètre de la zone(x)	Degré de sensibilité des germes	Expression des résultats
Non sensible ou résistante	(-)	7mm < x < 10mm
Sensible	(+)	10mm = x = 12mm
Très sensible	(++)	12mm < x = 15mm
Extrêmement sensible	(+++)	> 15 mm.

Plusieurs études ont été réalisées in vitro pour mettre en évidence les propriétés thérapeutiques et antimicrobiennes des ortho-hydroxy bases de Schiff.

La figure 13 illustre l'aspect de la zone d'inhibition causée par quelques échantillons de bases de Schiff sur 3 des souches étudiées (figure 11).



Figure 11 : Effet inhibiteur de quelques échantillons.

Cette étude expose les résultats relatifs à l'action de quatre bases de Schiff synthétisés sur quatre souches bactériennes qui présentent un intérêt hygiénique pour le consommateur.

L'évaluation de l'effet inhibiteur de différentes bases de Schiff testés sur les quatre souches bactériennes est exprimée par le diamètre de la zone d'inhibition. Les résultats obtenus pour les différentes souches testés sont résumés dans le tableau 4.

Il est clair d'après le tableau de diamètres des zones d'inhibition, qu'il y a une variabilité dans les résultats obtenus et la bactérie Gram(+) était moins sensible au composé analysé par rapport aux bactéries Gram(-).

L'évaluation de l'effet inhibiteur de différentes bases de Schiff testées sur la souche bactérienne *Proteus* montrent une action nulle pour toutes les concentrations.

Pour *S. aureus*, les zones d'inhibition obtenues peuvent aller de 0 à 15 mm de diamètre. La valeur maximale a été attribuée aux bases de Schiff (L1) et (L2) testés sans dilution. Quant aux deux autres souches, toutes les bases ont donné un effet antibactérien. Les diamètres d'inhibition étaient de 8 à 17 mm et de 8 à 18 mm respectivement pour *S. Typhi* et *E. coli*. L'importance d'inhibition peut être expliquée par la sensibilité de chaque souche vis à vis des différentes concentrations en bases de Schiff testées. Les bases de Schiff (L1), (L2) et (L4) montrent une activité antibactérienne élevée et moyenne contre *S. aureus* à toutes les concentrations utilisées, excepté le (L1) et (L4) qui avait une action nulle à la concentration de C/4. Cependant, la base de Schiff (L7) n'a révélé aucune inhibition sur cette souche (Figure 14).

La figure 15 résume l'action inhibitrice des échantillons de composés testés sur la croissance bactérienne de l'*E.Coli*. Sans exception, toutes les concentrations en bases de Schiff étaient notablement inhibitrices. Cette souche s'est avérée très sensible, surtout aux concentrations de C et C/2.

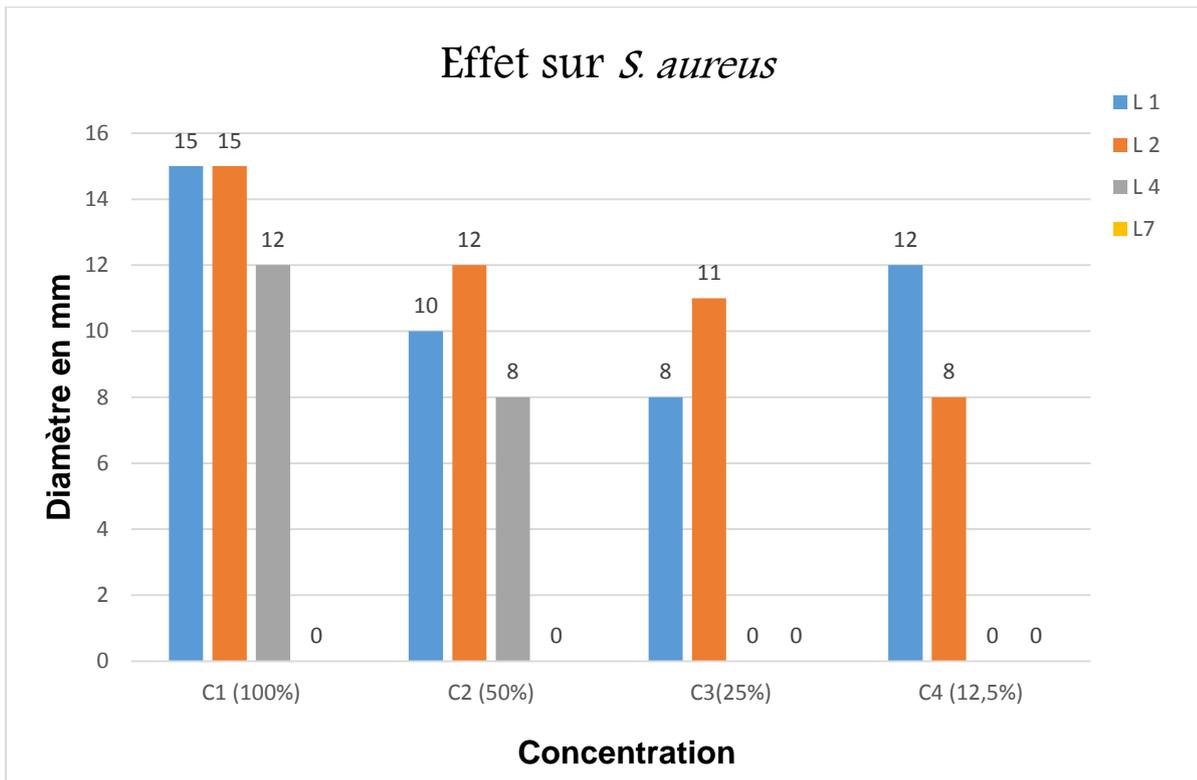


Figure 12 : Effet antibactérien des bases de Schiff sur *S. aureus*.

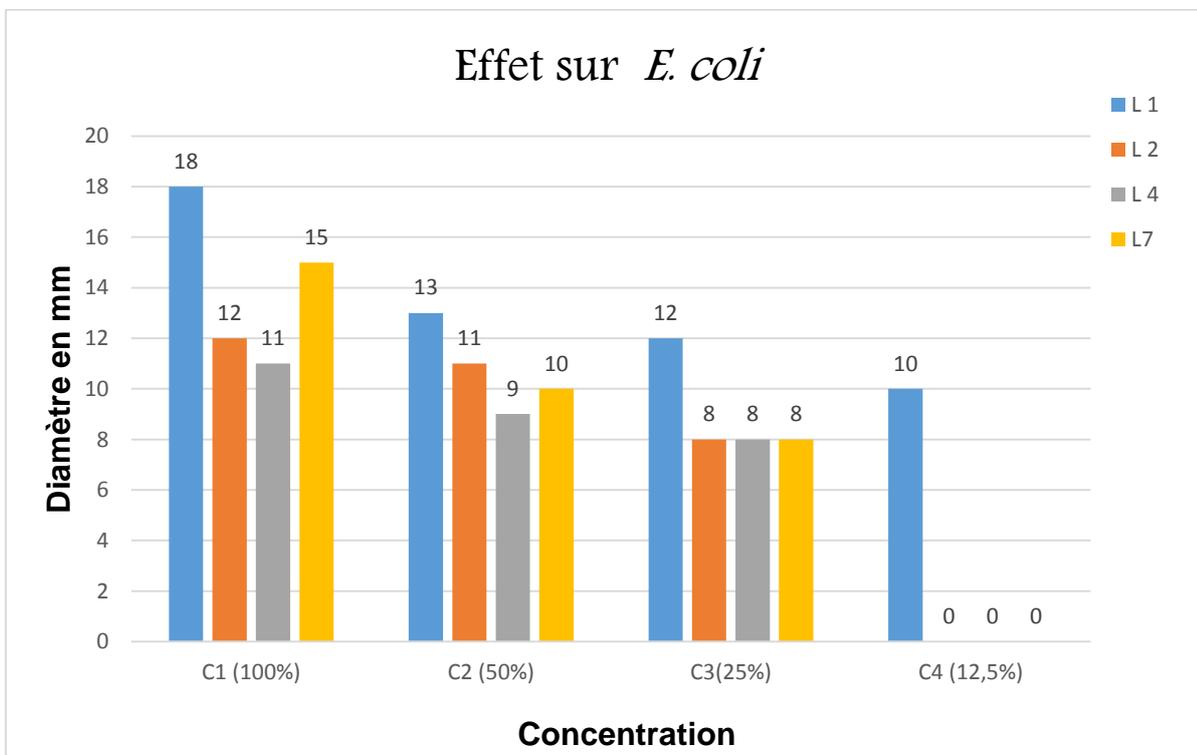


Figure 13 : Effet antibactérien des bases de Schiff sur *E. coli*.

Tableau 4 : Diamètre des zones d'inhibition en (mm).

	Inhibition zone (IZ) (mm)															
	<i>E. coli</i> "G(-)"				<i>S. aureus</i> "G(+)"				<i>S. Typhi</i> "G(-)"				<i>Proteus</i> "G(-)"			
composé	C1	C1/2	C1/4	C1/8	C1	C1/2	C1/4	C1/8	C1	C1/2	C1/4	C1/8	C1	C1/2	C1/4	C1/8
L1 (mg/ml)	18	13	12	10	15	10	8	<6	17	15	12	<6	<6	<6	<6	<6
L2	12	11	8	<6	15	12	11	8	15	13	10	<6	<6	<6	<6	<6
L4	11	9	8	<6	12	8	<6	<6	10	8	<6	<6	<6	<6	<6	<6
L7	15	10	8	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6

Les concentrations des bases de Schiff testées C1 (L1) : 26.611 mg/ml, C1 (L2) : 24.212 mg/ml, C1 (L4) : 4.611 mg/ml et C1 (L7) : 2.771 mg/ml, respectivement.

Quant à *S. Typhimurium*, toutes les bases étaient efficaces à toutes les concentrations testées, excepté à la concentration de C4 (C/8) qui avait une action nulle. Cependant, la base de Schiff (L7) n'a révélé aucune inhibition sur cette souche. L'action antimicrobienne la plus faible a été enregistrée par la base de Schiff (L4) à C/2, montrant ainsi un diamètre d'inhibition de 8 mm (Figure 15).

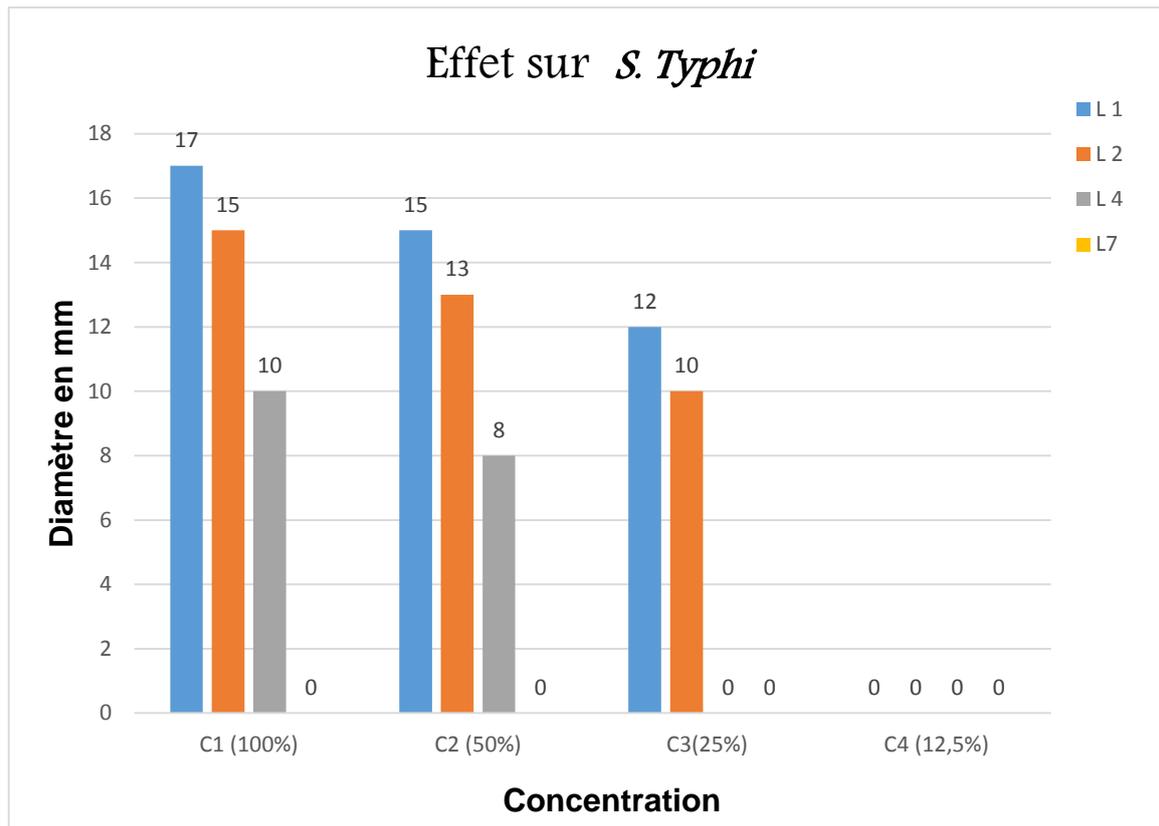


Figure 14 : Effet antibactérien du miel sur *S. Typhi* en milieu solide

En se basant sur la faible concentration testée (C/4), l'activité inhibitrice des bases de Schiff contre la croissance de chacune des trois souches, peut être classée de la plus efficace vers la plus faible comme suit :

- Base de Schiff (L1) > Base (L2) > Base (L4) ≥ Base (L7) pour *S. aureus* ;
- Base de Schiff (L1) > Base (L4) > Base (L2) dans le cas de *Salmonella* ;
- Base de Schiff (L1) > Base (L2) ≥ Base (L4) pour *E. coli*.

Tableau 5 : Concentration minimale inhibitrice de la croissance bactérienne des 4 souches tests.

Ligand		Souche		Gram (-)			Gram (+)
				P. Mirabilis	S. Typhi	E. Coli	S. aureus
L1	(E)-2-((4-nitrobenzylidene)amino)phenol	Résultat	-	+++	+++	++	
		CMI (mg/ml)	-	3.326	3.326	3.326	
L2	(E)-2-((4-nitrobenzylidene) amino)-4-chloro phenol	Résultat	-	+++	+	++	
		CMI (mg/ml)	-	3.027	3.027	3.027	
L4	(E)-2-((2-nitrobenzylidene) amino)-4-chloro phenol	Résultat	-	+	+	+	
		CMI (mg/ml)	-	1.153	0.576	1.153	
L7	1-{3-[(E)-(2-hydroxybenzylidene) amino]phenyl}ethanone	Résultat	-	-	+++	-	
		CMI (mg/ml)	-	-	0.346	-	
Solvant (DMSO)		Zone (mm)	<6	<6	<6	<6	

2.2. Discussion :

Les résultats de l'évaluation de l'activité inhibitrice montre que trois des souches bactériennes testées sont sensibles à l'action antibactérienne des quatre échantillons de nos bases de Schiff. Des différences d'inhibition ont été notées d'une base de Schiff à une autre et d'une souche bactérienne à l'autre. L'effet inhibiteur d'une base est plus prononcé avec les échantillons concentrés, mais il a nettement diminué dans le cas de la faible concentration. Nous remarquons que l'effet antibactérien est proportionnel à la concentration utilisée.

En faisant une comparaison de l'étude biologique des quatre bases de Schiff (L1), (L2), (L4) et (L7), il en ressort : que la bactérie *E. Coli* a montré une importante sensibilité envers tous les composés testés. En outre, la *Protéus* n'est pas sensible (résistante) aux quatre composés bases de Schiff.

Les données indiquent que les souches les plus sensibles aux bases de Schiff testé sont *S. Typhimurium* et *E. Coli* avec respectivement un diamètre de 18 mm et 17 mm pour (L1), et 12 et 15 mm pour (L2). Par contre à ces deux souches, on a trouvé les mêmes diamètres pour *S. aureus* qui sont 15 mm au deux composés (L1) et (L2). Concernant le composé (L7), l'effet antibactérien le plus élevé est celui appliqué sur *E. Coli*, qui se traduit par un diamètre de 15 mm. Ce dernier n'as aucun effet sur les autres bactéries.

Concernant le composé (L4), l'effet antibactérien le plus élevé est celui appliqué sur *S. aureus*, traduit par un diamètre de 12 mm. Un diamètre de 11 et 10 mm est obtenu contre *E. Coli* et *S. Typhimurium*. On constate que les diamètres obtenus par cette base de Schiff sont un peu faibles par rapport aux autres bases.

A partir de ces comparaisons on peut dire que les bases de Schiff (L1) et (L2) présentent une activité antimicrobienne plus élevé que celle des (L4) et (L7). Ainsi, on peut constater que l'activité antimicrobienne dépend de la qualité des bases de Schiff (leur substituants) d'une part et dans une autre part de la souche bactérienne elle-même. La sensibilité d'un microorganisme à un composé dépend des propriétés de la base de Schiff et le microorganisme [54-55].

Lorsqu'on compare les degrés de sensibilité des souches *Staphylococcus aureus*, à Gram(+) avec les autres à Gram(-) : *E. coli* et *S. Typhimurium*, on trouve que nos résultats sont comparables à ceux confirmant que les bactéries à Gram(+) sont plus sensibles aux bases de Schiff que les bactéries à Gram (-) [56].

La grande résistance des bactéries Gram (-) et surtout la *P. Mirabilis* à nos bases de Schiff est liée à la complexité de l'enveloppe cellulaire de ces microorganismes qui contiennent une double membrane, contrairement à la structure membranaire simple des bactéries Gram (+).

En outre, l'étude impliquant l'activité antibactérienne a révélé que les bases de Schiff ayant le groupe nitro et le groupe chloro en position 6 présentaient des activités antibactériennes importantes ; et avec le dérivé chloro présentant une meilleure activité que la contrepartie nitro [57].

Il a été rapporté que le composé portant plusieurs halo-atomes sur le cycle aromatique a des activités biologiques améliorées, en particulier pour les activités antibactériennes et antifongiques [58-60]. *Rai et ses collaborateurs* ont rapporté une série de fluoro, chloro, bromo et iodo, composés substitués, et ont constaté qu'ils ont des activités antimicrobiennes importantes [61,62].

Les résultats ont montré que les souches bactériennes testées sont plus ou moins sensibles vis-à-vis les bases de Schiff Ortho hydroxylées. Donc, on peut déduire que nos produits sont actifs sur les souches bactériennes testées, sauf *P. Mirabilis* qui est une bactérie résistante.

L'étude du pouvoir antimicrobien des bases de Schiff a permis de visualiser une action inhibitrice plus intéressante des composés ayant un halo-atome par rapport aux autres bases.

3. Conclusion

La méthode des puits a permis de mettre en évidence le pouvoir antibactérien des bases de Schiff ortho hydroxylées, vis à-vis les quatre souches bactériennes testées. Les bases de Schiff ont montré une activité antibactérienne importante vis-à-vis les bactéries à Gram(+) plus que les bactéries à Gram (-). Les bases de Schiff substituées avec un groupement Chloro ont montré une activité antibactérienne plus importante que ceux de nitro et éthanone.

A la suite de ces résultats, il serait intéressant d'étendre l'éventail des tests antimicrobiens sur d'autres agents microbiens afin de confirmer leur efficacité. Comme il est indispensable de chercher de nouvelles substances antibactériennes efficaces et à large spectre d'action. L'ensemble de ces résultats obtenus ne constitue qu'une première étape dans la recherche de substances biologiquement active.

Références

1. Y. Li, Z.S. Yang, H. Zhang, Cao BJ and Wang FD, Artemisinin Derivatives Bearing Mannich Base Group: Synthesis and Antimalarial Activity. *Bio org and Med Chem.* (2003), 11, 4363-4368.
2. A. M. Abu-Dief, I. MA. Mohamed. Beni-suif university journal of basic and applied sciences. (2015), 4(2), 119.
3. K.N. Venugopal, B.S. Jayashree. *Indian J Pharm. Sci.* (2008), 70, 88-91.
4. S.N. Pandey, V. S. Lakshmi and A. Pandey. Biological activity of Mannich bases. *Indian J Pharm Sci.* (2003), 65, 213-222.
5. Z. Guo, R. Xing, S.Liu, Z. Zhong, X. Ji, L. Wang. *Carbohydrate Research.* (2007), 342(10), 1329.
6. E.M. Hodnett, W.J. Dunn, *J. Med. Chem.* (1970), 13,768.
7. E.M. Hodnett, P.D. Mooney, *J. Med. Chem.* (1970), 13, 786.
8. (a) : G.H. Alt (Monsanto Co.), US. 4.226.615 (1980); (b): *Chem. Abstr.* (1981), 94, 26155.
9. G. Macagno. *Les Micro-orGanisMes doMinent-iLs Le Monde.* De Boeck Supérieur s. a. Bibliothèque nationale, Paris : novembre 2012. 1^{re} édition. ISSN 2032-7536.
10. R. Scriban, « biotechnologie », Ed Tec et Doc. Lavoisier, (2000).
11. E. Raetz and W. Bauer, « Fermentation et technologie enzymatique », Lausanne Semestre d'été, (2001).
12. Emmanuel DROUET. *Le monde Microbien.* UE Pharmacie : Microbiologie. Université Joseph Fourier de Grenoble. 2011/2012.
13. A. LWOFF. *The Concept of Virus.* *J. gen. Microbiol.* (1957), 17, 239-253.
14. Frédéric Jely, *Livre Biologie.* indb, CHAPITRE 5 "LA DIVERSITÉ DU MONDE MICROBIEN". Elsevier Masson SAS. (2012). ISBN : 978-2-294-72666-8.
15. Prescott L., *Microbiologie,* De Boeck Universite, (1995), chap. 27 « Les Algues »
16. BELGHIT Mohamed Yazid. *Thèses de doctorat en cours Option : Génie Chimique.* univ-biskra. (2017).
17. C. Nauciel and J. L. Vildé. *Bactériologie médicale,* 2èmeEd. Masson. Paris. (2005), 5-10.
18. M. T. Madigan, J. M. Martinko, *Brock Biology of Microorganisms,* 11th Ed. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, (2005).
19. Karl Perron. Jacques Schrenzel. Patrick Linder. *DES BACTERIES ET DES HOMMES.* 3^e journées de microbiologie. 6-7 septembre (2010).
20. Cours : *Structure et physiologie de la bactérie : Anatomie – Structure.* Collégiale des enseignants de bactériologie-virologie-hygiène. Université Médicale Virtuelle Francophone. (2014).

21. Richard Massicotte. Désinfectants et désinfection en hygiène et salubrité : principes fondamentaux. Bibliothèque et Archives nationales du Québec, (2009). ISBN: 978-2-550-56480-5.
22. Perrin Cornet. Structure et croissance bactérienne Relations hôtes – bactéries. (2012).
23. A.I.Sow, M.Seydi, M.Thiaw, T.Ndour, M. Soumaré, M.F.Cissé, S.Badiane, A.Sam. Médecine et Maladies Infectieuses. (2000), 30(10), 657-660.
24. J. L. Avril, H. Daerbat, F. Denis, H. Montiel. Bactériologie clinique. 2eme édition, ellipses, Aris (1992). P375.
25. V. K. Singh, S. Utaida, L. S. Jackson, R. K. Jayaswal, B. J. Wilkinson and N. R. Chamberlain, Microbiology. (2007), 153, 3162.
26. N. Schaffer and M. M. Pearson, Proteus mirabilis and Urinary Tract Infections. Microbiol. Spectr. (2015), 3(5), 1.
27. A. THABAUT, J.L. DUROSOIR. Médecine et Maladies Infectieuses. (1979), N°(9), 490-495.
28. A. KAMAGATE, D. KONE, N. T. COULIBALY, E. BROU, M. SIXOU. Odonto-Stomatologie Tropicale. (2001) - N°95.
29. I. Poilane, F. Bert, P. Cruaud, M.-H. Nicolas-Chanoine, A. Collignon. Pathologie Biologie. (2007), 55(8-9), 429-433.
30. N. BURNICHON, A. TEXIER. L'antibiogramme DES bactério / été 2003.
31. DUVAL J., SOUSSY C.J., (1980), Abrégé d'antibiothérapie bases bactériologiques pour l'utilisation des antibiotiques, Masson, Paris, 2eme édition, P 33-36.
32. L. DUBREUIL. Méthodes d'études de la sensibilité aux antibiotiques des bactéries anaérobies stricts. Rev. Franç. Lab. (1993), 256, 91–98.
33. KAMGANG MBE SYMPLICE, Licencié ès Sciences, Option : Biochimie. UNIVERSITE DE DOUALA. 2003/2004.
34. E. I. Alcamo, Fundamentals of microbiology; Addison-Wesly publishing company, London. (1984), 310-341, 617-699.
35. J. L. Rios, M. C. Recios and A. Villar; Screening method for natural products with antimicrobial activity: A review of literature, J. Ethnopharmacol. (1988), 23, 127-149.
36. O. BELHAJ, I. EL ABBADI, T. OUCHBANI. Rev. Mar. Sci. Agron. Vét. (2016), 4(3), 12-22.
37. D. YALA, A.S. MERAD, D. MOHAMEDI, M.N. OUAR KORICH. CLASSIFICATION ET MODE D'ACTION DES ANTIBIOTIQUES. Médecine du Maghreb. 2001 n°91.
38. J. L. Elghozi, D. Duval. Pharmacologie 2ème Ed : Médecine Flammarion. Paris. (1992) p 289.

39. D.YALA, A.S. MERAD, D. MOHAMED, M.N. OUAR KORICH. CLASSIFICATION ET MODE D'ACTION DES ANTIBIOTIQUES. *Médecine du Maghreb* 2001 n°91.
40. A. M. N Khaleel, M. I. Jaafar. *Orient J Chem.* (2017), 33(5).
41. W. Mahmoud, N. Mahmoud, and G. Mohamed, *Journal of Coordination Chemistry.* (2017), 70, 1-35.
42. T. M. Fasina, F. N. Ejiah, C.U. Dueke-Eze, and N. Idika. *Journal of Sci. Res. Dev.* (2013), 14, 95–98.
43. T.M. Fasina, F.N. Ejiah, C.U. Dueke-Eze and N. Idika. *International Journal of Biological Chemistry.* (2013), 7(2), 79-85.
44. M. Aslam, I. Anis, R. Mehmood, L. Iqbal, S. Iqbal, I. Khan, M. S. Chishti, S. Perveen. *Med Chem Res.* (2016), 25 (1), 109-115.
45. A. Cinarli, D. Gürbüz, A. Tavman and A. S. Birteksöz. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* (2011), 25(3), 407-417.
46. J. Senthil Kumaran, S. Priya, N. Jayachandramani, and S. Mahalakshmi, *Journal of Chemistry*, vol. 2013, Article ID 260358, 10 pages, 2013.
47. J.R. JOHNSON, T.T. O'BRYAN, D.A. LOW, G. LING, P. DELAVARI, C. FASCHING, T.A. RUSSO, U. CAR-LINO, A.L. STELL. Evidence for commonality between canine and human extraintestinal pathogenic *Escherichia coli* strains that express pap Gallele III. *Infect. Immun.* (2000), 68, 3327-3336.
48. F.M. Peter Teunis, F. Kasuga, A. Fazil, I. D. Ogden, O. Rotariu and Norval J.C. Strachan, Dose-response modeling of *Salmonella* outbreak data. *Inter. J. Food Microbio.* (2010), 144 (2), 243-249.
49. D.A. Robinson, A.M. Kearns, A. Holmes, D. Morrison, H. Grundmann, G. Edwards. Re-emergence of early pandemic *Staphylococcus aureus* as a community-acquired methicillin-resistant clone. *Lancet.* (2005), 365, 1256.
50. C. OHARA, F. BRENNER, J. MILLER. Classification and clinical signification of *Proteus*, *Providencia*, *Morganella*. *Clin Microbiol Rev*, (2000), 13(4), 46- 534.
51. C. Perez, M. Paul, P. Bazerque. *Acta Biol Med Exp.* (1990), 15, 113-115.
52. P. Jigna, R. Nairi, S. Baluja and S. Chandai. *J. Serb. Chem. Soc.* (2005), 70, 1115-1161.
53. A.G. PONCE, R. FRITZ, C. DEL VALLE, S.I. ROURA. Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard. (2003), 36, 679-684.
54. Y. MOUAS, F. Z. BENREBIHA, C. CHAOUIA. *Revue Agrobiologia.* (2017), 7(1), 363-370.
55. D. Kalembe and A. Kunicka. *Current Medicinal Chemistry.* (2003), 10, 813-829.
56. E. Pahonțu, D. Carolinallieș, S. Shova, C. Paraschivescu, M. Badea, A. Gulea and T. Roșu. *Molecules.* (2015), 20(4), 5771-5792.

57. A. E. Martin, K. J. Prasad. *Acta Pharm.* (2006), 56(1), 79-86.
58. L. C. Felton, J. H. Brewer, *Science* (1947), 105, 409.
59. M. Gopalakrishnan, J. Thanusu, V. Kanagarajan, R. Govindaraju, *J. Enzym. Inhib. Med. Ch.* (2009), 24, 52.
60. L. Shi, H.-M. Ge, S.-H. Tan, H.-Q. Li, Y.-C. Song, H.-L. Zhu, R.-X. Tan, *Eur. J. Med. Chem.* (2007), 42, 558.
61. N. P. Rai, V. K. Narayanaswamy, T. Govender, B. K. Manuprasad, S. Shashikanth, P. N. Arunachalam, *Eur. J. Med. Chem.* (2010), 45, 2677.
62. N. P. Rai, V. K. Narayanaswamy, S. Shashikanth, P. N. Arunachalam, *Eur. J. Med. Chem.* (2009), 44, 4522.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectif essentiel l'ingénierie de nouvelles bases de Schiff ortho hydroxylées à base d'amines aromatiques avec différents aldéhydes aromatiques substitués suivant la stratégie de condensation. La voie utilisée s'est révélée plus au moins fructueuses et a conduit à des résultats pour le moins intéressants et porteurs de perspectives variées.

Les résultats obtenus ont été exposés en deux parties : la première partie est consacrée à la préparation des différents bases de Schiff dérivés des amines aromatiques : 2-aminophénol, 2-Amino-4-tert-butylphénol, 2-Amino-4-chlorophénol et le 3'-aminoacétophénone.

On a préparé au cours de ce travail sept ortho hydroxy bases de Schiff asymétriques originales dérivées d'amines et des aldéhydes aromatiques.

Tous ces composés ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques d'analyses à savoir ; l'infrarouge, l'ultra-violet et l'étude structurale par diffraction des rayons X.

Dans la seconde partie expérimentale de cette thèse, nous avons présenté après une analyse bibliographique détaillée sur l'étude biologique, une étude comparative de l'activité antibactérienne de la majorité de ces composés (quatre composés). L'activité antimicrobienne a été déterminée sur quatre souches bactériennes, selon la méthode des puits.

Les résultats ont montré que ces produits ont une influence sur les différentes bactéries. L'effet de nos produits sur *Escherichia coli* est plus fort que sur *Streptococcus* et *salmonella* alors qu'il est nul sur *proteus mirabilis* qui manifeste une résistance pour tous les composés testés.

Notre objectif initial a globalement été atteint, mais ce travail offre tout de même de nombreuses perspectives, tant du point de vue de la synthèse des complexes de ces imines avec les différents métaux de transition, que du point de vue des propriétés physico-chimiques et biologiques en élargissant leur spectre d'application comme activité anti-inflammatoire, antifongiques et antioxydant.

PUBLICATION



A new crystal form and antimicrobial activity of (*E*)-1-[3-(2-hydroxybenzylideneamino)phenyl]-ethanone

Nabila Moussa Slimane, Zakaria Bouhidel and Aouatef Cherouana*

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS), Département de Chimie, Université des frères Mentouri-Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria. *Correspondence e-mail: c_aouatef@yahoo.fr

Received 12 May 2018

Accepted 31 May 2018

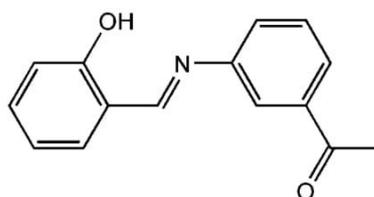
Edited by D.-J. Xu, Zhejiang University (Yuquan Campus), China

Keywords: crystal structure; Schiff base; new crystal form; Hirshfeld surfaces; antimicrobial activity.**CCDC reference:** 1846610**Supporting information:** this article has supporting information at journals.iucr.org/e

The title Schiff base compound, $C_{15}H_{13}NO_2$, crystallizes in a new crystal form in the space group $P2_12_12_1$, which is different from the monoclinic $P2_1/n$ space group reported previously [De *et al.* (2009). *Indian J. Chem. Sect. B*, **48**, 595–598]. An intramolecular O–H...N hydrogen bond occurs between the hydroxy and azomethine moieties. In the crystal, molecules are linked by weak C–H...O hydrogen bonds into supramolecular chains propagating along the *b*-axis direction with a *C*(8) graph-set motif. The contribution of these two contacts in Hirshfeld surface area are around 19 and 21%, respectively. The title compound was screened for its antibacterial activity against two gram-negative (*Escherichia coli* and *Salmonella typhimurium*) and one gram-positive (*Staphylococcus aureus*) bacteria. The results of this study reveal that this Schiff base shows good activity against only one bacterium, *i.e.* *Salmonella typhimurium*.

1. Chemical context

Schiff bases (Wang *et al.*, 2008) are versatile ligands synthesized from the condensation of primary amines with carbonyl groups. These compounds have been shown to exhibit a broad range of biological activities, including antifungal, antibacterial, anti-malarial, antiproliferative, anti-inflammatory, antiviral and antipyretic properties (Dhar & Taploo, 1982; Przybylski *et al.*, 2009). Imine or azomethine groups are present in various natural, natural-derived and non-natural compounds and have been shown to be critical for their biological activity (Bringmann *et al.*, 2004; de Souza *et al.*, 2007).



In this paper, we report the structural characterization using X-ray diffraction of the title Schiff base derived from salicylaldehyde, including an investigation of the Hirshfeld surfaces and its antimicrobial activity against two gram-negative (*Escherichia coli* and *Salmonella typhimurium*) and one gram-positive (*Staphylococcus aureus*) bacteria. Schiff bases derived from this benzaldehyde are members of one of the most commonly investigated classes of compound, and have attracted the interest of chemists and physicists because they show photochromism and thermochromism in the solid state.

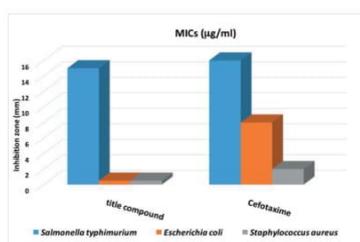


Table 1
Selected geometric parameters (Å, °).

O1—C9	1.349 (3)	N1—C1	1.415 (3)
O2—C14	1.213 (3)	N1—C7	1.293 (3)
C1—N1—C7	121.25 (18)	O1—C9—C10	119.10 (19)
N1—C1—C2	115.86 (19)	O1—C9—C8	121.3 (2)
N1—C1—C6	125.3 (2)	O2—C14—C15	120.9 (2)
N1—C7—C8	120.8 (2)	O2—C14—C3	120.5 (2)

Table 2
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<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>
O1—H1···N1	0.84	1.84	2.590 (2)	148
C7—H7···O2 ⁱ	0.95	2.40	3.321 (3)	162

Symmetry code: (i) $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

These photo- and thermochromic features are caused by proton transfer to the N atom from the O atom under the influence of light or temperature, respectively. It has been proposed that molecules showing thermochromism are planar and those showing photochromism are non-planar (Moustakali-Mavridis *et al.*, 1980; Hadjoudis *et al.*, 1987).

2. Structural commentary

The title Schiff base (Fig. 1) consists of two aromatic phenyl rings linked *via* an azomethine (C=N) group. The two phenyl rings are monosubstituted by a hydroxyl group on the same side as the azomethine carbon atom and by an aceto group on the other side. Relevant bond distances and angles are in good agreement with those reported in similar Schiff base compounds (Benarous *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2011). The C1—N1—C7—C8 torsion angle of $-179.4 (2)^\circ$ indicates an almost planar *E* configuration with respect to the imine C=N bond, as expected for a compound having an azomethine HC=N bond as this is the most thermodynamically stable configuration (Ciciani *et al.*, 2008). The N1=C7 [1.293 (3) Å] and C9—C10 [1.394 (3) Å] bond distances indicate that the compound adopts the phenol-imine tautomeric form with an N=C

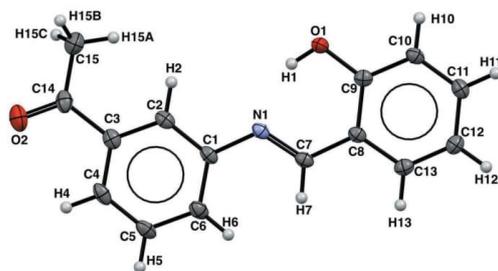


Figure 1
View of the title compound with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids for non-H atoms are drawn at the 50% probability level.

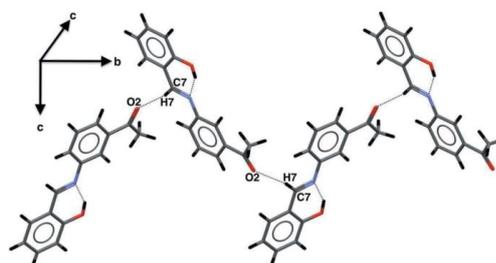


Figure 2
C—H···O hydrogen bonds (Table 1) in the title compound.

double bond and a C—C single bond (Table 1). Comparable values are observed in Schiff bases obtained from the same salicylaldehyde derivative with phenol-imine tautomeric form (Albayrak *et al.*, 2010; Şahin *et al.*, 2009).

An intramolecular O—H···N hydrogen bond (Table 2) occurs between the O-hydroxyl and N azomethine atoms, forming an *S*(6) ring motif. Such a hydrogen bond is frequently observed in Schiff bases derived from salicylaldehyde (Alpaskan *et al.*, 2011).

3. Supramolecular features

In the crystal, the molecules are linked *via* C—H···O hydrogen bonds between the carbon atom of azomethine group and the oxygen atom of the methoxy substituent, generating infinite chains with graph-set motif *C*(8) along the *b*-axis direction (Table 2, Fig. 2). The chains are linked *via* π – π interactions (3.535 Å) between the C8—C13 benzene ring and the C=N double bond (Fig. 3).

4. Hirshfeld surfaces analysis

Hirshfeld surfaces and two-dimensional fingerprint plots were generated by *CrystalExplorer* 3.1 (Wolff *et al.*, 2012) to visualize and explore the intermolecular interactions. These molecular surfaces reflect intermolecular contacts based on colour coding distances from the surface to the nearest atom exterior (d_e) or interior (d_i) to the surface. In the Hirshfeld

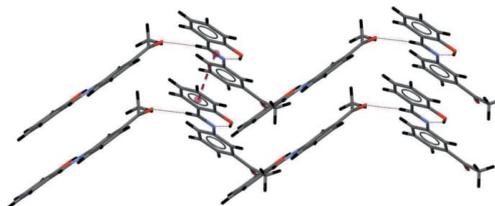


Figure 3
 π – π interaction between a benzene ring and the C=N double bond.

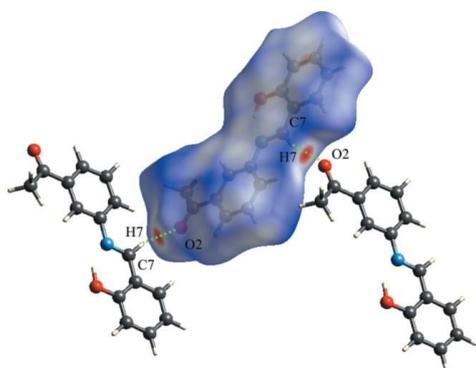


Figure 4
Hirshfeld surface of the title compound mapped over d_{norm} (-0.60 to 0.90 a.u.).

surface mapped over d_{norm} (Fig. 4), red indicates the presence of short contacts and white represents contacts around the van der Waals separation, while the blue areas are completely devoid of close contacts. The intermolecular interactions were analysed by a combination of 3D Hirshfeld surfaces and 2D fingerprint plots, showing that the intermolecular $\text{H}\cdots\text{H}$ contacts make the largest contribution, corresponding to 46% of the total Hirshfeld surface area (Fig. 5). The presence of short intermolecular $\text{H}\cdots\text{H}$ contacts is observed in the vicinity of 2.30 Å. These contacts are manifested as white spots on the d_{norm} surface and are considered to be weak interactions. In the fingerprint plots (Fig. 6), the $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$ contacts, representing 21.6% of the total Hirshfeld surface, appear as two short spikes. The red spots on the d_{norm} surface in Fig. 4 are due to the $\text{CH}\cdots\text{O}$ contacts corresponding to the $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bond. The $\text{O}\cdots\text{H}$ contacts (19.4% of the total Hirshfeld surface) show up as a sharp spike in the fingerprint plots at $d_e + d_i \approx 2.3$ Å. Finally, the packing cohesion in this structure is also provided by $\text{C}\cdots\text{N}$ and $\text{C}\cdots\text{C}$ interactions, which correspond to $\pi-\pi$ stacking interactions.

5. Database survey

A search for the title compound in the Cambridge Structural Database (Version 2.39; Groom *et al.*, 2016) revealed that the crystal structure of the title compound had been previously reported in the monoclinic $P2_1/n$ space group (De *et al.*, 2009). The latter differs from the title structure at position 3 of

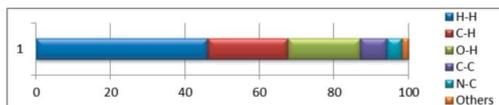


Figure 5
Relative contributions of various interactions to the Hirshfeld surface area.

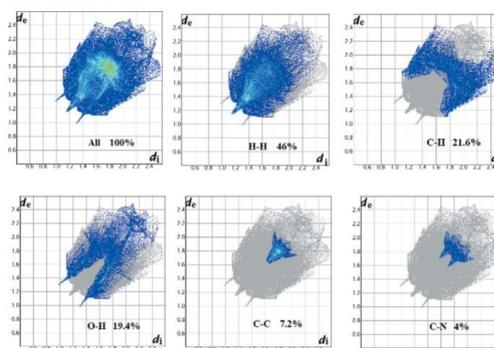


Figure 6
Two-dimensional fingerprints of the compound, showing all interactions and $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{C}$ and $\text{C}\cdots\text{N}$ contacts.

the aceto substituent, which is on the same side of the hydroxyl group in the title compound and in the opposite side in the reported one. This difference in position directly affects the hydrogen-bonding pattern. Similar infinite $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ chains occur in both compounds but the angle between linked molecules is *ca* 67.99° in the title compound and 77.61° in the reported one. The CSD search also found seven hits for structures containing the title molecule but with additional substituents (a methoxy or an additional hydroxyl group).

6. Antimicrobial activity

The title compound was screened for its antibacterial activity against two gram-negative (*Escherichia coli* and *Salmonella typhimurium*) and one gram-positive (*Staphylococcus aureus*) bacterial strains by the agar-well diffusion method (Cruickshank, 1970). The solvent DMSO was used as negative control. A 0.5 ml spore suspension (10^6 – 10^7 spore ml^{-1}) of each of

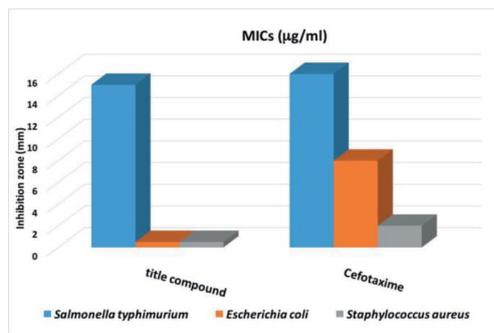


Figure 7
MICs (minimum inhibitory concentrations) antibacterial activity of the title compound and the standard Cefotaxime

Table 3
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	C ₁₅ H ₁₃ NO ₂
<i>M_r</i>	239.26
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Temperature (K)	100
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	4.8637 (3), 14.6601 (10), 16.6512 (9)
<i>V</i> (Å ³)	1187.27 (13)
<i>Z</i>	4
Radiation type	Cu <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0.72
Crystal size (mm)	0.1 × 0.1 × 0.08
Data collection	
Diffractometer	Oxford Diffraction Xcalibur Sapphire2 CCD
Absorption correction	Integration (<i>ABSORB</i> ; DeTitta, 1985)
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.966, 0.991
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	10738, 2461, 2222
<i>R_{int}</i>	0.058
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.632
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.046, 0.131, 1.07
No. of reflections	2461
No. of parameters	163
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.33, -0.36
Absolute structure	Flack <i>x</i> determined using 838 quotients [(<i>I'</i>) - (<i>I''</i>)] / [(<i>I'</i>) + (<i>I''</i>)] (Parsons <i>et al.</i> , 2013)
Absolute structure parameter	0.00 (19)

Computer programs: *CrysAlis PRO* (Rigaku OD, 2015), *SIR2004* (Burla *et al.*, 2005), *SHELXL* (Sheldrick, 2015) and *OLEX2* (Dolomanov *et al.*, 2009).

the investigated organisms was added to a sterile agar medium just before solidification, then poured into sterile petri dishes (9 cm in diameter) and left to solidify. Using a sterile cork borer (6 mm in diameter), five holes (wells) were made in each dish, and then 5 μL of the tested compound, dissolved in DMSO with different concentrations (C, C/2, C/4, C/8), was poured into these holes. Finally, the dishes were incubated at 310 K for 48 h. Clear or inhibition zones were detected around each hole. DMSO alone (0.5 μL) was used as a control under the same conditions for each organism by subtracting the diameter of inhibition zone resulting with DMSO from that obtained in the study compound. The antibacterial activity of Cefotaxime was also measured in comparison to the title compound and used as a standard to reveal the potency of synthesized derivative.

The results of the antimicrobial screening indicate that the compound shows significant activity only against *Salmonella typhimurium* with an inhibition zone diameter of 15 mm. This value is close to that observed with the standard used (Cefotaxime) against the same bacterium (16 mm). For the two other bacteria, *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, the standard exhibits a higher activity than the study compound, for which the inhibition zone diameter is under 2 mm. These results are summarized in Fig. 7, which gives the MICs (minimum inhibitory concentrations) of the title Schiff base and Cefotaxime.

7. Synthesis and crystallization

The title Schiff base was synthesized by reacting 3-aminoacetophenone (0.13 g, 1 mmol) and salicylaldehyde (0.12 g, 1 mmol) in ethanol (20 ml). The resulting mixture was refluxed for 3 h. Yellow single crystals suitable for single crystal X-ray diffraction studies were obtained by slow evaporation of the solution.

8. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 3. All H atoms were located in difference electron-density maps and treated as riding on their parent atoms, with C—H = 0.95–0.98 Å with *U*_{iso}(H) = 1.2*U*_{eq}(C) or 1.5*U*_{eq}(Cmethyl) and O—H = 0.84 Å with *U*_{iso}(H) = 1.5*U*_{eq}(O).

Acknowledgements

The authors acknowledge CRM2, Institut Jean Barriol (UMR 7036 CNRS, University de Lorraine, France), for providing access to the experimental crystallographic facilities. Dr Slimane Dahaoui and Dr Emmanuel Wenger are thanked for their help in collecting diffraction data, Professor Foudil Khelifa, Director of the Laboratoire d'hygiène de la Wilaya de Constantine, Algeria, for use of the antimicrobial facility and biologists Zine Faiza, Haifi Maya and Belhaffaf Mouni for their help.

References

- Albayrak, Ç., Koşar, B., Demir, S., Odabaşoğlu, M. & Büyükgüngör, O. (2010). *J. Mol. Struct.* **963**, 211–218.
- Alpaslan, Y. B., Alpaslan, G., Açar, A. A., İskeleli, N. O. & Öztekin, E. (2011). *J. Mol. Struct.* **995**, 58–65.
- Benarous, N., Cherouana, A., Aubert, E., Durand, P. & Dahaoui, S. (2016). *J. Mol. Struct.* **1105**, 186–193.
- Bringmann, G., Dreyer, M., Faber, J. H., Dalsgaard, P. W., Staerk, D., Jaroszewski, J. W., Ndangalasi, H., Mbago, F., Brun, R. & Christensen, S. B. (2004). *J. Nat. Prod.* **67**, 743–748.
- Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
- Chen, X.-T., Xiang, Y., Song, P.-S., Wei, R., Zhou, Z.-J., Li, K. & Tong, A.-J. (2011). *J. Lumin.* **131**, 1453–1459.
- Ciciani, G., Coronello, M., Guerrini, G., Selli, S., Cantore, M., Failli, P., Mini, E. & Costanzo, A. (2008). *Bioorg. Med. Chem.* **16**, 9409–9419.
- Cruickshank, R. (1970). *Medical Microbiology*, 11th ed., pp. 652, 901. Edinburgh and London: E & S. Livingstone Ltd.
- De, R. L., Mukherjee, J., Mandal, M., Roy, L., Bhowal, R. & Banerjee, I. (2009). *Indian J. Chem. Sect B*, **48**, 595–598.
- DeTitta, G. T. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 75–79.
- Dhar, D. N. & Taploo, C. L. (1982). *J. Sci. Ind. Res.* **41**, 501–506.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. (2009). *J. Appl. Cryst.* **42**, 339–341.
- Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 171–179.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M. & Moustakali-Mavridis, I. (1987). *Tetrahedron*, **43**, 1345–1360.
- Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, B. & Mavridis, A. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1126–1130.

research communications

- Parsons, S., Flack, H. D. & Wagner, T. (2013). *Acta Cryst.* **B69**, 249–259.
- Przybylski, P., Huczynski, A., Pyta, K., Brzezinski, B. & Bartl, F. (2009). *Curr. Org. Chem.* **13**, 124–148.
- Rigaku OD (2015). *CrysAlis PRO*. Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, England.
- Şahin, Z. S., Gümüş, S., Macit, M. & Işık, Ş. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o3022.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Souza, A. O. de, Galetti, F. C. S., Silva, C. L., Bicalho, B., Parma, M. M. & Fonseca, S. F. (2007). *Quim Nova*, **30**, 1563–1566.
- Wang, L., Feng, Y., Xue, J. & Yukun, L. (2008). *J. Serb. Chem. Soc.* **73**, 1–6.
- Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer*. The University of Western Australia.

supporting information

Acta Cryst. (2018). E74, 884-888 [https://doi.org/10.1107/S205698901800806X]

A new crystal form and antimicrobial activity of (*E*)-1-[3-(2-hydroxybenzylideneamino)phenyl]ethanone

Nabila Moussa Slimane, Zakaria Bouhidel and Aouatef Cherouana

Computing details

Data collection: *CrysAlis PRO* (Rigaku OD, 2015); cell refinement: *CrysAlis PRO* (Rigaku OD, 2015); data reduction: *CrysAlis PRO* (Rigaku OD, 2015); program(s) used to solve structure: *SIR2004* (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: *SHELXL* (Sheldrick, 2015); molecular graphics: *OLEX2* (Dolomanov *et al.*, 2009); software used to prepare material for publication: *OLEX2* (Dolomanov *et al.*, 2009).

(*E*)-1-[3-(2-Hydroxybenzylideneamino)phenyl]ethanone

Crystal data

$C_{15}H_{13}NO_2$	$F(000) = 504$
$M_r = 239.26$	$D_x = 1.339 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
Hall symbol: P 2ac 2ab	Cell parameters from 10738 reflections
$a = 4.8637(3) \text{ \AA}$	$\theta = 4.0\text{--}77.0^\circ$
$b = 14.6601(10) \text{ \AA}$	$\mu = 0.72 \text{ mm}^{-1}$
$c = 16.6512(9) \text{ \AA}$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 1187.27(13) \text{ \AA}^3$	Prism, yellow
$Z = 4$	$0.1 \times 0.1 \times 0.08 \text{ mm}$

Data collection

Oxford Diffraction Xcalibur Sapphire2 CCD diffractometer	10738 measured reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	2461 independent reflections
Graphite monochromator	2222 reflections with $I > 2\sigma(I)$
φ and ω scans	$R_{\text{int}} = 0.058$
Absorption correction: integration (ABSORB; DeTitta, 1985)	$\theta_{\text{max}} = 77.0^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 4.0^\circ$
$T_{\text{min}} = 0.966$, $T_{\text{max}} = 0.991$	$h = -5 \rightarrow 6$
	$k = -18 \rightarrow 18$
	$l = -20 \rightarrow 20$

Refinement

Refinement on F^2	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0633P)^2 + 0.6475P]$
Least-squares matrix: full	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.046$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
$wR(F^2) = 0.131$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.33 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1.07$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.36 \text{ e \AA}^{-3}$
2461 reflections	Absolute structure: Flack x determined using
163 parameters	838 quotients $[(I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]$ (Parsons <i>et al.</i> ,
0 restraints	2013)
H-atom parameters constrained	Absolute structure parameter: 0.00 (19)

Special details

Geometry. Bond distances, angles etc. have been calculated using the rounded fractional coordinates. All su's are estimated from the variances of the (full) variance-covariance matrix. The cell esds are taken into account in the estimation of distances, angles and torsion angles

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	−0.2016 (4)	0.05562 (11)	0.50631 (9)	0.0218 (4)
O2	0.9481 (4)	0.29985 (14)	0.27572 (12)	0.0356 (6)
N1	0.0723 (4)	0.03478 (13)	0.37418 (10)	0.0173 (5)
C1	0.2784 (5)	0.06549 (15)	0.32063 (12)	0.0175 (6)
C2	0.4217 (5)	0.14349 (16)	0.34432 (13)	0.0202 (6)
C3	0.6303 (5)	0.17989 (15)	0.29616 (13)	0.0201 (6)
C4	0.6939 (5)	0.13896 (17)	0.22293 (13)	0.0225 (6)
C5	0.5530 (5)	0.06016 (17)	0.19957 (13)	0.0233 (6)
C6	0.3462 (5)	0.02425 (17)	0.24763 (13)	0.0225 (7)
C7	−0.0656 (5)	−0.03891 (15)	0.36008 (13)	0.0183 (6)
C8	−0.2785 (5)	−0.06931 (15)	0.41500 (13)	0.0173 (6)
C9	−0.3394 (5)	−0.02099 (14)	0.48639 (12)	0.0174 (6)
C10	−0.5447 (5)	−0.05303 (15)	0.53750 (13)	0.0196 (6)
C11	−0.6896 (5)	−0.13149 (15)	0.51850 (13)	0.0203 (6)
C12	−0.6348 (5)	−0.17920 (15)	0.44765 (14)	0.0208 (6)
C13	−0.4307 (5)	−0.14870 (15)	0.39705 (13)	0.0199 (6)
C14	0.7915 (5)	0.26259 (16)	0.32198 (15)	0.0243 (7)
C15	0.7613 (6)	0.29571 (19)	0.40716 (18)	0.0354 (8)
H1	−0.08597	0.06773	0.47038	0.0326*
H2	0.37706	0.17221	0.39377	0.0242*
H4	0.83170	0.16435	0.18922	0.0270*
H5	0.59906	0.03096	0.15045	0.0280*
H6	0.25006	−0.02878	0.23072	0.0270*
H7	−0.02712	−0.07358	0.31321	0.0219*
H10	−0.58548	−0.02092	0.58561	0.0235*
H11	−0.82777	−0.15309	0.55406	0.0244*
H12	−0.73747	−0.23226	0.43451	0.0250*
H13	−0.39171	−0.18163	0.34925	0.0239*
H15A	0.62683	0.25763	0.43540	0.0531*
H15B	0.69811	0.35919	0.40695	0.0531*
H15C	0.93926	0.29186	0.43454	0.0531*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0218 (8)	0.0262 (8)	0.0173 (7)	−0.0043 (6)	0.0034 (6)	−0.0041 (6)
O2	0.0345 (11)	0.0348 (10)	0.0376 (10)	−0.0070 (8)	0.0067 (9)	0.0108 (8)
N1	0.0156 (9)	0.0224 (9)	0.0140 (8)	0.0023 (7)	0.0002 (7)	0.0011 (7)
C1	0.0160 (10)	0.0225 (10)	0.0141 (10)	0.0040 (9)	0.0006 (8)	0.0045 (8)
C2	0.0193 (11)	0.0239 (11)	0.0173 (10)	0.0052 (9)	0.0013 (9)	0.0024 (8)

supporting information

C3	0.0181 (12)	0.0220 (10)	0.0202 (10)	0.0032 (8)	-0.0003 (8)	0.0057 (8)
C4	0.0174 (11)	0.0333 (12)	0.0169 (10)	0.0035 (10)	0.0011 (9)	0.0103 (9)
C5	0.0212 (12)	0.0349 (12)	0.0139 (9)	0.0035 (10)	0.0016 (9)	0.0015 (9)
C6	0.0182 (12)	0.0337 (12)	0.0155 (10)	-0.0008 (10)	-0.0008 (8)	0.0002 (9)
C7	0.0196 (11)	0.0217 (10)	0.0135 (9)	0.0035 (9)	-0.0005 (9)	0.0011 (8)
C8	0.0173 (11)	0.0206 (10)	0.0141 (10)	0.0021 (8)	-0.0011 (8)	0.0014 (8)
C9	0.0183 (11)	0.0188 (9)	0.0151 (9)	0.0027 (8)	-0.0033 (8)	0.0015 (8)
C10	0.0201 (11)	0.0239 (10)	0.0147 (9)	0.0016 (9)	0.0001 (8)	-0.0002 (8)
C11	0.0175 (10)	0.0242 (10)	0.0193 (10)	0.0014 (9)	0.0014 (9)	0.0043 (8)
C12	0.0207 (12)	0.0183 (10)	0.0235 (11)	-0.0008 (8)	-0.0030 (9)	0.0008 (8)
C13	0.0220 (12)	0.0193 (10)	0.0185 (10)	0.0021 (9)	-0.0034 (9)	-0.0006 (8)
C14	0.0210 (12)	0.0200 (10)	0.0320 (12)	0.0013 (9)	0.0027 (10)	0.0066 (9)
C15	0.0385 (16)	0.0290 (12)	0.0388 (15)	-0.0107 (11)	0.0066 (12)	-0.0038 (11)

Geometric parameters (Å, °)

O1—C9	1.349 (3)	C10—C11	1.386 (3)
O2—C14	1.213 (3)	C11—C12	1.397 (3)
O1—H1	0.8400	C12—C13	1.377 (3)
N1—C1	1.415 (3)	C14—C15	1.506 (4)
N1—C7	1.293 (3)	C2—H2	0.9500
C1—C6	1.397 (3)	C4—H4	0.9500
C1—C2	1.396 (3)	C5—H5	0.9500
C2—C3	1.399 (3)	C6—H6	0.9500
C3—C4	1.394 (3)	C7—H7	0.9500
C3—C14	1.507 (3)	C10—H10	0.9500
C4—C5	1.398 (3)	C11—H11	0.9500
C5—C6	1.389 (3)	C12—H12	0.9500
C7—C8	1.452 (3)	C13—H13	0.9500
C8—C13	1.411 (3)	C15—H15A	0.9800
C8—C9	1.415 (3)	C15—H15B	0.9800
C9—C10	1.394 (3)	C15—H15C	0.9800
O1...N1	2.590 (2)	C5...H11 ^{ix}	2.9900
O2...C7 ⁱ	3.321 (3)	C5...H10 ^{ix}	3.0200
O1...H15B ⁱⁱ	2.7200	C6...H10 ^{ix}	2.9800
O1...H5 ⁱⁱⁱ	2.7600	C6...H7	2.5600
O2...H4	2.5200	C7...H6	2.6500
O2...H6 ⁱ	2.6900	C7...H1	2.4100
O2...H7 ⁱ	2.4000	C9...H5 ⁱⁱⁱ	2.9700
N1...O1	2.590 (2)	C10...H5 ⁱⁱⁱ	2.8900
N1...C3 ^{iv}	3.292 (3)	C11...H12 ^{viii}	3.0700
N1...H1	1.8400	C12...H11 ^{viii}	2.8800
C1...C3 ^{iv}	3.594 (3)	C12...H12 ^{viii}	3.0400
C1...C4 ^{iv}	3.448 (3)	C13...H11 ^{viii}	3.0600
C1...C7 ^v	3.599 (3)	C15...H2	2.6100
C1...C8 ^v	3.320 (3)	H1...N1	1.8400
C1...C9 ^v	3.561 (3)	H1...C1	3.0600

supporting information

C2...C9 ^v	3.572 (3)	H1...C7	2.4100
C2...C14 ^{iv}	3.547 (3)	H2...C15	2.6100
C3...N1 ^v	3.292 (3)	H2...H15A	1.8800
C3...C1 ^v	3.594 (3)	H4...O2	2.5200
C4...C1 ^v	3.448 (3)	H4...H12 ^x	2.6000
C5...C7 ^v	3.563 (3)	H5...O1 ^{xi}	2.7600
C6...C7 ^v	3.542 (3)	H5...C9 ^{xi}	2.9700
C7...C6 ^{iv}	3.542 (3)	H5...C10 ^{xi}	2.8900
C7...C5 ^{iv}	3.563 (3)	H6...C7	2.6500
C7...C11 ^v	3.485 (3)	H6...H7	2.0300
C7...C13 ^v	3.536 (3)	H6...O2 ^{vi}	2.6900
C7...C12 ^v	3.278 (3)	H7...C6	2.5600
C7...O2 ^{vi}	3.321 (3)	H7...H6	2.0300
C7...C1 ^{iv}	3.599 (3)	H7...H13	2.4500
C8...C11 ^v	3.465 (3)	H7...O2 ^{vi}	2.4000
C8...C1 ^{iv}	3.320 (3)	H10...C5 ^{xii}	3.0200
C8...C12 ^v	3.563 (3)	H10...C6 ^{xii}	2.9800
C9...C2 ^{iv}	3.572 (3)	H10...H15B ^{xiii}	2.6000
C9...C11 ^v	3.591 (3)	H11...C5 ^{xii}	2.9900
C9...C1 ^{iv}	3.561 (3)	H11...C12 ^{vii}	2.8800
C11...C8 ^{iv}	3.465 (3)	H11...C13 ^{vii}	3.0600
C11...C7 ^{iv}	3.485 (3)	H12...C11 ^{vii}	3.0700
C11...C12 ^{vii}	3.565 (3)	H12...C12 ^{vii}	3.0400
C11...C9 ^{iv}	3.591 (3)	H12...H4 ^{xiv}	2.6000
C12...C11 ^{viii}	3.565 (3)	H13...H7	2.4500
C12...C7 ^{iv}	3.278 (3)	H15A...C2	2.4700
C12...C8 ^{iv}	3.563 (3)	H15A...H2	1.8800
C13...C7 ^{iv}	3.536 (3)	H15A...H15C ⁱⁱ	2.4600
C14...C2 ^v	3.547 (3)	H15B...O1 ^{xv}	2.7200
C1...H1	3.0600	H15B...H10 ^{xvi}	2.6000
C2...H15A	2.4700	H15C...H15A ^{xv}	2.4600
C9—O1—H1	109.00	O2—C14—C3	120.5 (2)
C1—N1—C7	121.25 (18)	C1—C2—H2	120.00
N1—C1—C2	115.86 (19)	C3—C2—H2	120.00
N1—C1—C6	125.3 (2)	C3—C4—H4	120.00
C2—C1—C6	118.9 (2)	C5—C4—H4	120.00
C1—C2—C3	120.8 (2)	C4—C5—H5	120.00
C2—C3—C4	119.9 (2)	C6—C5—H5	120.00
C2—C3—C14	121.4 (2)	C1—C6—H6	120.00
C4—C3—C14	118.7 (2)	C5—C6—H6	120.00
C3—C4—C5	119.4 (2)	N1—C7—H7	120.00
C4—C5—C6	120.5 (2)	C8—C7—H7	120.00
C1—C6—C5	120.5 (2)	C9—C10—H10	120.00
N1—C7—C8	120.8 (2)	C11—C10—H10	120.00
C7—C8—C13	119.6 (2)	C10—C11—H11	120.00
C9—C8—C13	118.7 (2)	C12—C11—H11	120.00
C7—C8—C9	121.7 (2)	C11—C12—H12	120.00

supporting information

O1—C9—C10	119.10 (19)	C13—C12—H12	120.00
C8—C9—C10	119.6 (2)	C8—C13—H13	119.00
O1—C9—C8	121.3 (2)	C12—C13—H13	119.00
C9—C10—C11	120.3 (2)	C14—C15—H15A	109.00
C10—C11—C12	120.8 (2)	C14—C15—H15B	109.00
C11—C12—C13	119.5 (2)	C14—C15—H15C	109.00
C8—C13—C12	121.1 (2)	H15A—C15—H15B	109.00
O2—C14—C15	120.9 (2)	H15A—C15—H15C	109.00
C3—C14—C15	118.5 (2)	H15B—C15—H15C	109.00
C7—N1—C1—C2	-177.1 (2)	C3—C4—C5—C6	1.8 (4)
C7—N1—C1—C6	3.0 (3)	C4—C5—C6—C1	-1.0 (4)
C1—N1—C7—C8	-179.4 (2)	N1—C7—C8—C9	-1.3 (3)
N1—C1—C2—C3	179.9 (2)	N1—C7—C8—C13	178.4 (2)
C6—C1—C2—C3	-0.2 (3)	C7—C8—C9—O1	0.1 (3)
N1—C1—C6—C5	-179.9 (2)	C7—C8—C9—C10	-179.7 (2)
C2—C1—C6—C5	0.1 (4)	C13—C8—C9—O1	-179.6 (2)
C1—C2—C3—C4	1.0 (4)	C13—C8—C9—C10	0.7 (3)
C1—C2—C3—C14	-178.4 (2)	C7—C8—C13—C12	-179.7 (2)
C2—C3—C4—C5	-1.8 (3)	C9—C8—C13—C12	-0.1 (3)
C14—C3—C4—C5	177.6 (2)	O1—C9—C10—C11	180.0 (2)
C2—C3—C14—O2	-171.1 (2)	C8—C9—C10—C11	-0.3 (3)
C2—C3—C14—C15	11.1 (3)	C9—C10—C11—C12	-0.7 (3)
C4—C3—C14—O2	9.5 (4)	C10—C11—C12—C13	1.3 (4)
C4—C3—C14—C15	-168.4 (2)	C11—C12—C13—C8	-0.9 (3)

Symmetry codes: (i) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (iii) $-x+1/2, -y, z+1/2$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $x+1, y, z$; (vi) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (vii) $x-1/2, -y-1/2, -z+1$; (viii) $x+1/2, -y-1/2, -z+1$; (ix) $-x-1/2, -y, z-1/2$; (x) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (xi) $-x+1/2, -y, z-1/2$; (xii) $-x-1/2, -y, z+1/2$; (xiii) $x-3/2, -y+1/2, -z+1$; (xiv) $-x, y-1/2, -z+1/2$; (xv) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (xvi) $x+3/2, -y+1/2, -z+1$.

Hydrogen-bond geometry ($\text{\AA}, ^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1—H1 \cdots N1	0.84	1.84	2.590 (2)	148
C7—H7 \cdots O2 ^{vi}	0.95	2.40	3.321 (3)	162

Symmetry code: (vi) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

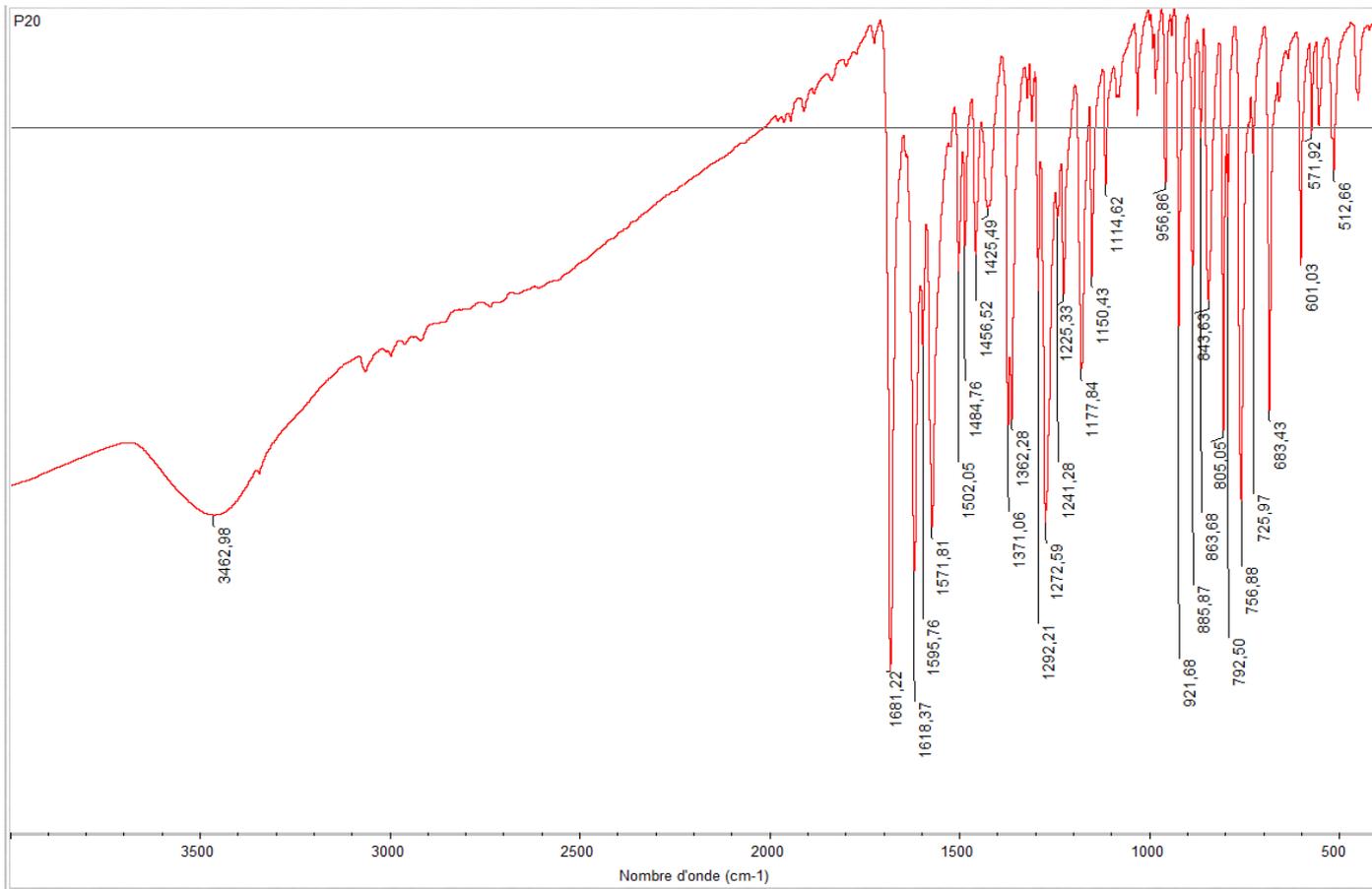


Figure x : Spectre infrarouge du composé (L7)

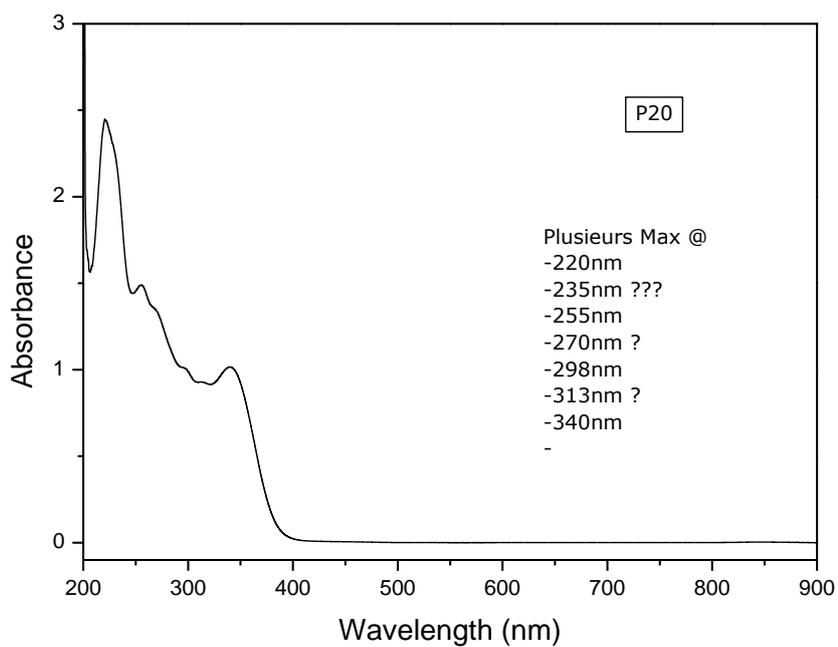


Figure x : Spectre ultraviolet visible du L7.

ANNEXES

Annexe A1 : SPECTROSCOPIE (L1)

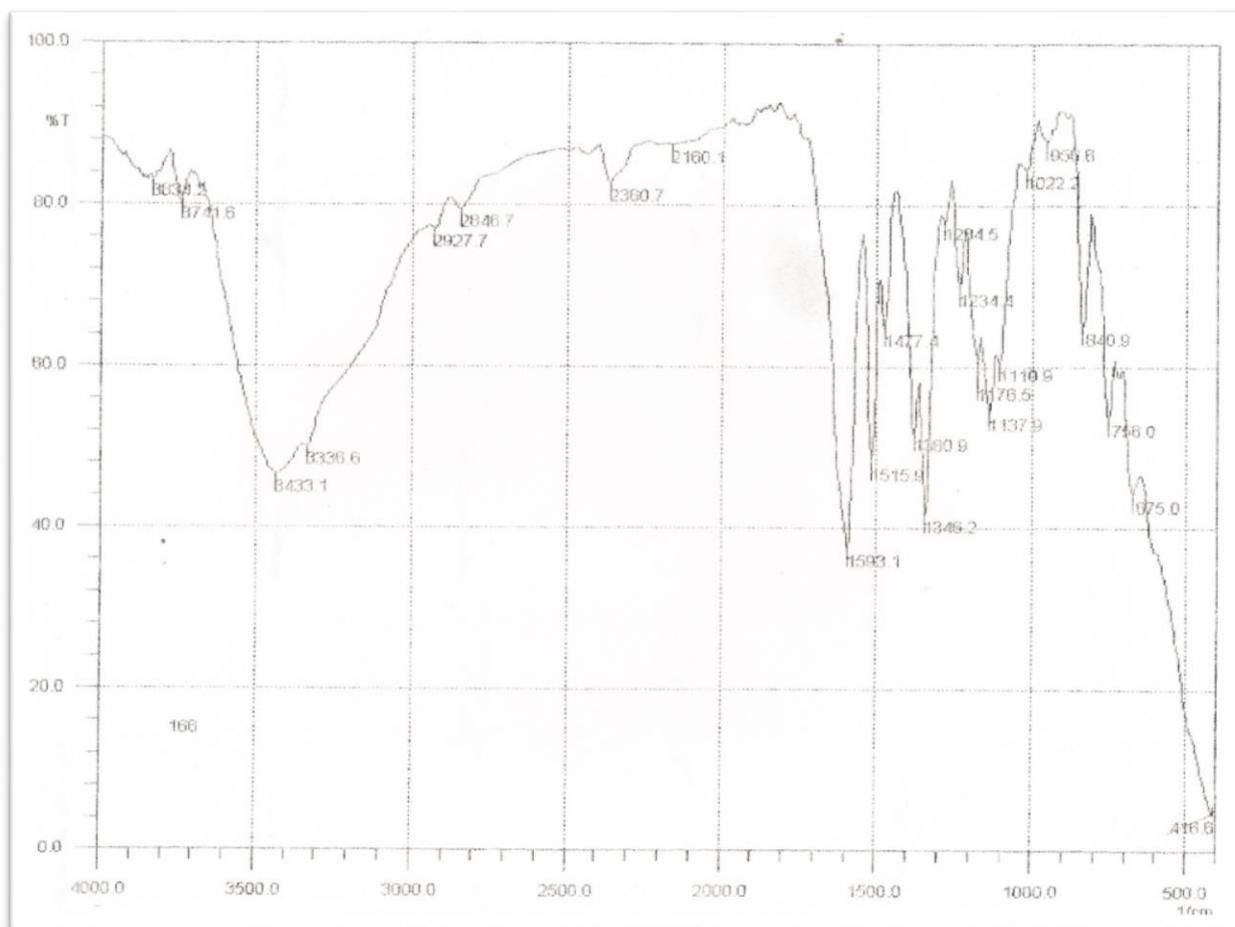


Figure 1 : Spectre infrarouge du composé L1.

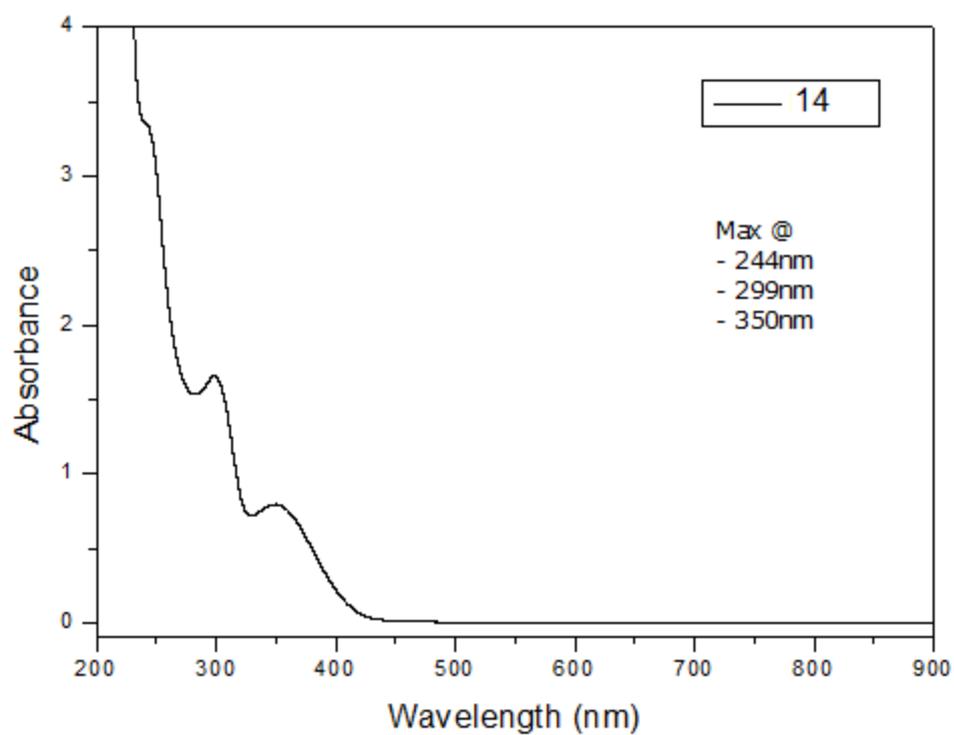


Figure 2 : Spectre IR du ligand L1.

Annexe A2 : Les résultats de diffraction des rayons X du composé (L1)

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cl2	0.16752 (6)	0.32815 (11)	0.52995 (2)	0.0204 (2)
Cl1	0.48818 (6)	0.82692 (11)	0.41892 (2)	0.0178 (2)
O1	0.05159 (17)	0.2893 (3)	0.21633 (4)	0.0176 (5)
N1	0.22650 (19)	0.4832 (3)	0.29182 (4)	0.0132 (5)
C9	0.3431 (2)	0.6461 (4)	0.42231 (5)	0.0117 (6)
C12	0.1152 (3)	0.3367 (4)	0.43030 (5)	0.0147 (7)
C8	0.2588 (2)	0.5615 (4)	0.37902 (5)	0.0125 (6)
C10	0.3145 (2)	0.5795 (4)	0.46898 (5)	0.0133 (7)
C3	0.1705 (2)	0.4887 (4)	0.15666 (5)	0.0143 (7)
C1	0.2523 (2)	0.5547 (4)	0.24410 (5)	0.0113 (6)
C7	0.2882 (2)	0.6351 (4)	0.32989 (5)	0.0133 (6)
H1	0.351685	0.792251	0.326451	0.016*
C6	0.3588 (2)	0.7097 (4)	0.23248 (5)	0.0140 (7)
C4	0.2765 (2)	0.6439 (4)	0.14581 (5)	0.0153 (7)
C5	0.3725 (3)	0.7539 (4)	0.18344 (5)	0.0148 (7)
C11	0.2026 (2)	0.4236 (4)	0.47207 (5)	0.0137 (7)
C13	0.1461 (2)	0.4058 (4)	0.38416 (5)	0.0142 (7)
C2	0.1574 (2)	0.4417 (4)	0.20576 (5)	0.0119 (7)
H10	0.375 (2)	0.639 (6)	0.4979 (8)	0.016 (6)*
H3	0.102 (2)	0.414 (6)	0.1315 (8)	0.016 (6)*
H4	0.288 (2)	0.680 (6)	0.1126 (8)	0.023 (6)*
H6	0.427 (2)	0.781 (6)	0.2588 (8)	0.023 (6)*
H5	0.449 (3)	0.859 (6)	0.1768 (8)	0.015 (6)*
H1A	0.064 (3)	0.262 (8)	0.2456 (11)	0.049 (9)*
H13	0.086 (2)	0.355 (6)	0.3557 (7)	0.014 (5)*
H12	0.036 (3)	0.223 (7)	0.4331 (9)	0.025 (7)*

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cl2	0.0274 (6)	0.02325 (17)	0.01156 (12)	-0.0011 (2)	0.00640 (17)	0.00181 (11)
Cl1	0.0166 (6)	0.02067 (16)	0.01575 (14)	-0.0036 (2)	0.00146 (18)	-0.00031 (11)
O1	0.0144 (16)	0.0242 (5)	0.0142 (4)	-0.0046 (7)	0.0022 (6)	-0.0018 (4)
N1	0.0147 (17)	0.0148 (5)	0.0102 (4)	0.0015 (7)	0.0028 (6)	0.0000 (4)
C9	0.010 (2)	0.0133 (5)	0.0120 (5)	0.0001 (7)	0.0025 (7)	-0.0006 (4)

C12	0.013 (2)	0.0176 (6)	0.0138 (5)	-0.0014 (9)	0.0038 (7)	-0.0005 (4)
C8	0.014 (2)	0.0130 (5)	0.0100 (4)	0.0015 (8)	0.0015 (6)	-0.0003 (4)
C10	0.013 (2)	0.0162 (6)	0.0109 (5)	0.0013 (8)	0.0011 (7)	-0.0003 (4)
C3	0.014 (2)	0.0179 (6)	0.0108 (5)	0.0031 (8)	0.0007 (7)	-0.0009 (4)
C1	0.011 (2)	0.0123 (5)	0.0104 (4)	0.0024 (7)	0.0023 (6)	-0.0001 (4)
C7	0.016 (2)	0.0127 (5)	0.0116 (5)	0.0007 (7)	0.0030 (7)	0.0003 (4)
C6	0.014 (2)	0.0152 (5)	0.0132 (5)	0.0003 (8)	0.0022 (7)	-0.0003 (4)
C4	0.017 (2)	0.0172 (6)	0.0122 (5)	0.0040 (8)	0.0042 (7)	0.0016 (4)
C5	0.014 (2)	0.0165 (6)	0.0148 (5)	0.0000 (8)	0.0062 (7)	0.0015 (4)
C11	0.017 (2)	0.0146 (5)	0.0107 (5)	0.0022 (8)	0.0043 (7)	0.0006 (4)
C13	0.013 (2)	0.0170 (6)	0.0115 (5)	0.0001 (8)	0.0005 (7)	-0.0011 (4)
C2	0.010 (2)	0.0142 (5)	0.0118 (5)	0.0013 (8)	0.0017 (7)	-0.0008 (4)

Tableau 3. Paramètres Géométriques (Å, °)

C12—C11	1.7391 (16)	C8—C7	1.469 (2)
C11—C9	1.736 (2)	C8—C13	1.389 (3)
O1—C2	1.362 (3)	C10—C11	1.367 (3)
N1—C1	1.416 (2)	C3—C4	1.372 (3)
N1—C7	1.279 (2)	C3—C2	1.395 (2)
C9—C8	1.408 (2)	C1—C6	1.385 (3)
C9—C10	1.396 (2)	C1—C2	1.408 (3)
C12—C11	1.397 (3)	C6—C5	1.393 (2)
C12—C13	1.393 (2)	C4—C5	1.400 (3)
C7—N1—C1	120.88 (18)	C2—C1—N1	113.55 (19)
C8—C9—C11	120.50 (14)	N1—C7—C8	120.09 (19)
C10—C9—C11	118.06 (15)	C1—C6—C5	120.59 (19)
C10—C9—C8	121.4 (2)	C3—C4—C5	120.84 (16)
C13—C12—C11	117.9 (2)	C6—C5—C4	119.3 (2)
C9—C8—C7	121.5 (2)	C12—C11—C12	118.60 (19)
C13—C8—C9	117.79 (15)	C10—C11—C12	119.04 (13)
C13—C8—C7	120.71 (16)	C10—C11—C12	122.36 (16)
C11—C10—C9	118.54 (16)	C8—C13—C12	121.93 (18)
C4—C3—C2	119.80 (18)	O1—C2—C3	119.56 (17)
C6—C1—N1	127.14 (16)	O1—C2—C1	120.29 (14)
C6—C1—C2	119.28 (14)	C3—C2—C1	120.1 (2)

Annexe B1 : SPECTROSCOPIE (L2)

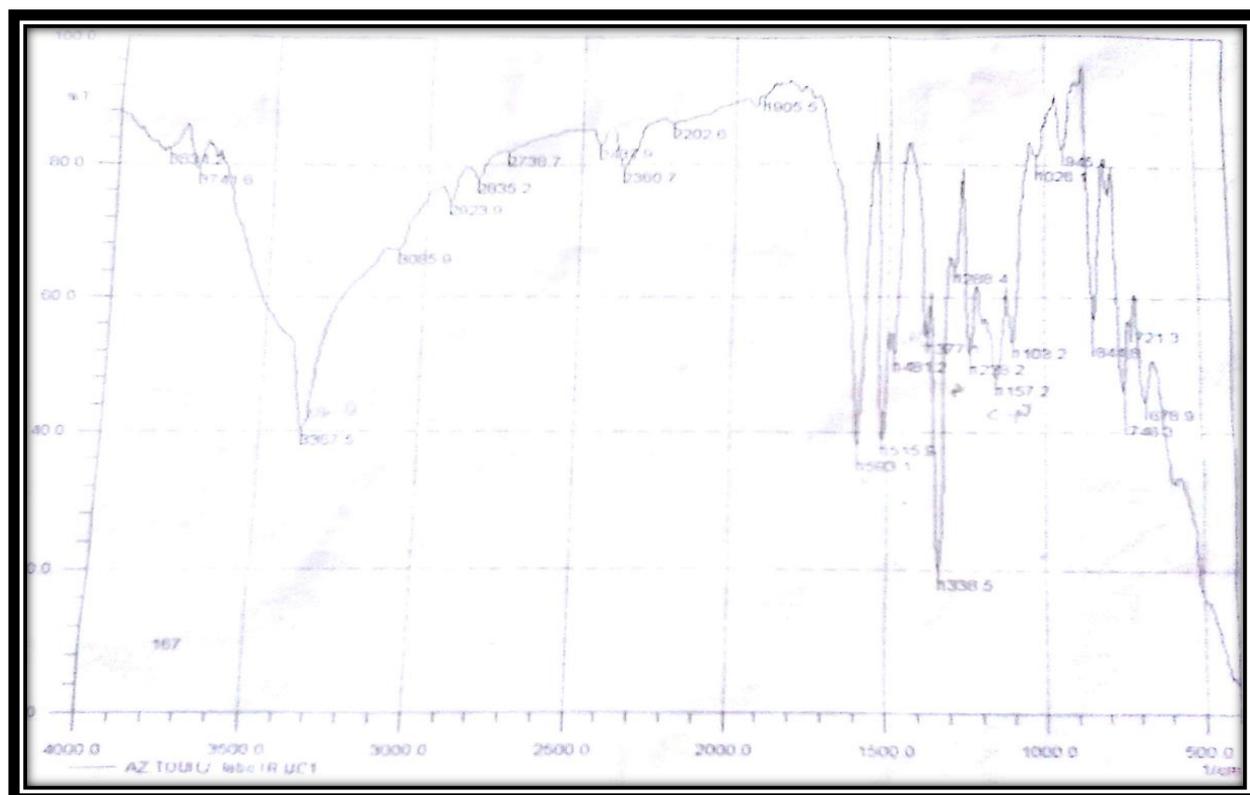


Figure 3 : Spectre infrarouge du composé L2.

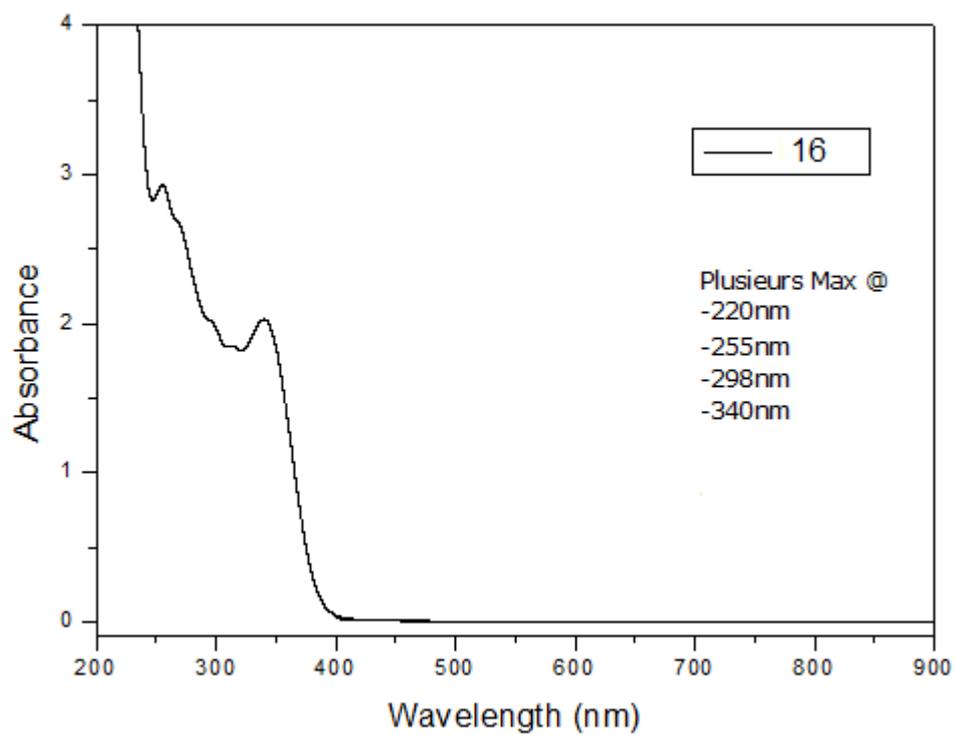


Figure 4 : Spectre IR du ligand L2.

Annexe 2 : Les résultats de diffraction des rayons X du composé (L2)

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
N1	-0.4702 (3)	-0.87010 (11)	-0.09807 (4)	0.0216 (2)
O2	-1.5921 (2)	-0.50269 (11)	-0.24013 (4)	0.0320 (3)
O3	-1.4769 (3)	-0.37254 (10)	-0.17363 (4)	0.0374 (3)
N2	-1.4489 (3)	-0.47854 (11)	-0.20049 (4)	0.0256 (3)
C4	0.1632 (4)	-1.15254 (15)	-0.04934 (6)	0.0351 (4)
H4	0.3040	-1.2134	-0.0375	0.042*
O1	-0.2101 (2)	-0.84195 (11)	-0.00437 (4)	0.0312 (2)
H1	-0.3460	-0.8011	-0.0177	0.047*
C7	-0.6156 (3)	-0.88015 (13)	-0.14038 (5)	0.0222 (3)
H7	-0.5859	-0.9561	-0.1626	0.027*
C13	-0.8876 (3)	-0.65967 (13)	-0.12245 (5)	0.0229 (3)
H13	-0.7898	-0.6488	-0.0908	0.028*
C9	-0.9792 (3)	-0.79060 (13)	-0.20214 (5)	0.0238 (3)
H9	-0.9417	-0.8673	-0.2236	0.029*
C10	-1.1829 (3)	-0.69414 (13)	-0.21757 (5)	0.0233 (3)
H10	-1.2834	-0.7052	-0.2490	0.028*
C8	-0.8292 (3)	-0.77471 (13)	-0.15491 (5)	0.0210 (3)
C11	-1.2324 (3)	-0.58104 (13)	-0.18493 (5)	0.0228 (3)
C2	-0.1328 (3)	-0.95104 (14)	-0.03572 (5)	0.0250 (3)
C12	-1.0896 (3)	-0.56240 (12)	-0.13728 (5)	0.0237 (3)
H12	-1.1294	-0.4859	-0.1158	0.028*
C6	-0.1733 (4)	-1.08368 (14)	-0.11629 (6)	0.0287 (3)
H6	-0.2565	-1.0983	-0.1492	0.034*
C1	-0.2626 (3)	-0.97123 (13)	-0.08501 (5)	0.0229 (3)
C3	0.0783 (4)	-1.04138 (16)	-0.01794 (6)	0.0325 (3)
H3	0.1624	-1.0273	0.0149	0.039*
C5	0.0381 (4)	-1.17333 (14)	-0.09859 (6)	0.0338 (3)
H5	0.0966	-1.2476	-0.1197	0.041*

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)(16)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0.0193 (6)	0.0220 (5)	0.0237 (5)	-0.0016 (4)	0.0014 (4)	0.0015 (4)
O2	0.0299 (7)	0.0364 (5)	0.0298 (5)	0.0034 (5)	-0.0054 (4)	0.0073 (4)
O3	0.0401 (7)	0.0264 (5)	0.0458 (6)	0.0081 (5)	-0.0029 (5)	-0.0030 (4)
N2	0.0234 (7)	0.0242 (5)	0.0293 (5)	0.0000 (5)	0.0027 (5)	0.0062 (4)
C4	0.0249 (9)	0.0305 (7)	0.0500 (8)	0.0038 (6)	0.0005 (7)	0.0174 (6)

O1	0.0269 (6)	0.0435 (5)	0.0233 (4)	0.0047 (5)	-0.0030 (4)	-0.0032 (4)
C7	0.0210 (8)	0.0228 (6)	0.0228 (6)	-0.0021 (5)	0.0028 (5)	-0.0017 (5)
C13	0.0221 (9)	0.0246 (6)	0.0221 (5)	-0.0028 (5)	-0.0004 (5)	0.0010 (4)
C9	0.0235 (8)	0.0245 (6)	0.0233 (6)	-0.0007 (5)	0.0022 (5)	-0.0020 (4)
C10	0.0198 (7)	0.0282 (6)	0.0220 (5)	-0.0025 (5)	-0.0016 (5)	0.0010 (5)
C8	0.0169 (7)	0.0228 (5)	0.0232 (5)	-0.0034 (5)	0.0020 (5)	0.0018 (4)
C11	0.0203 (8)	0.0221 (6)	0.0260 (6)	-0.0015 (5)	0.0017 (5)	0.0041 (5)
C2	0.0217 (9)	0.0287 (6)	0.0247 (6)	-0.0031 (5)	0.0023 (5)	0.0058 (5)
C12	0.0266 (9)	0.0209 (6)	0.0237 (6)	-0.0016 (5)	0.0027 (6)	-0.0006 (5)
C6	0.0250 (8)	0.0236 (6)	0.0376 (7)	-0.0027 (6)	-0.0021 (6)	-0.0016 (5)
C1	0.0179 (8)	0.0219 (6)	0.0288 (6)	-0.0028 (5)	0.0002 (5)	0.0041 (5)
C3	0.0245 (9)	0.0412 (8)	0.0317 (7)	-0.0008 (6)	-0.0013 (6)	0.0131 (6)
C5	0.0256 (9)	0.0216 (6)	0.0540 (9)	0.0012 (6)	0.0033 (7)	0.0010 (6)

Tableau 3. Paramètres Géométriques (Å, °)(16)

N1—C7	1.2730 (17)	C13—C8	1.4003 (17)
N1—C1	1.4122 (17)	C9—C10	1.3847 (19)
O2—N2	1.2289 (15)	C9—C8	1.3952 (18)
O3—N2	1.2278 (15)	C10—C11	1.3810 (18)
N2—C11	1.4654 (18)	C11—C12	1.3910 (19)
C4—C3	1.386 (2)	C2—C3	1.389 (2)
C4—C5	1.392 (2)	C2—C1	1.4014 (18)
O1—C2	1.3601 (17)	C6—C5	1.386 (2)
C7—C8	1.4684 (19)	C6—C1	1.3998 (19)
C13—C12	1.3800 (19)		
C7—N1—C1	120.97 (11)	C10—C11—N2	118.71 (12)
O3—N2—O2	123.27 (12)	C12—C11—N2	118.74 (11)
O3—N2—C11	118.56 (11)	O1—C2—C3	118.61 (12)
O2—N2—C11	118.17 (11)	O1—C2—C1	120.59 (12)
C3—C4—C5	120.12 (14)	C3—C2—C1	120.80 (13)
N1—C7—C8	121.60 (12)	C13—C12—C11	118.68 (11)
C12—C13—C8	120.34 (12)	C5—C6—C1	120.47 (14)
C10—C9—C8	121.13 (12)	C6—C1—C2	118.64 (13)
C11—C10—C9	118.02 (12)	C6—C1—N1	126.91 (12)
C9—C8—C13	119.30 (12)	C2—C1—N1	114.42 (11)
C9—C8—C7	118.92 (11)	C4—C3—C2	119.78 (14)
C13—C8—C7	121.79 (12)	C6—C5—C4	120.18 (14)
C10—C11—C12	122.54 (12)		

Annexe C1 : SPECTROSCOPIE (L3)

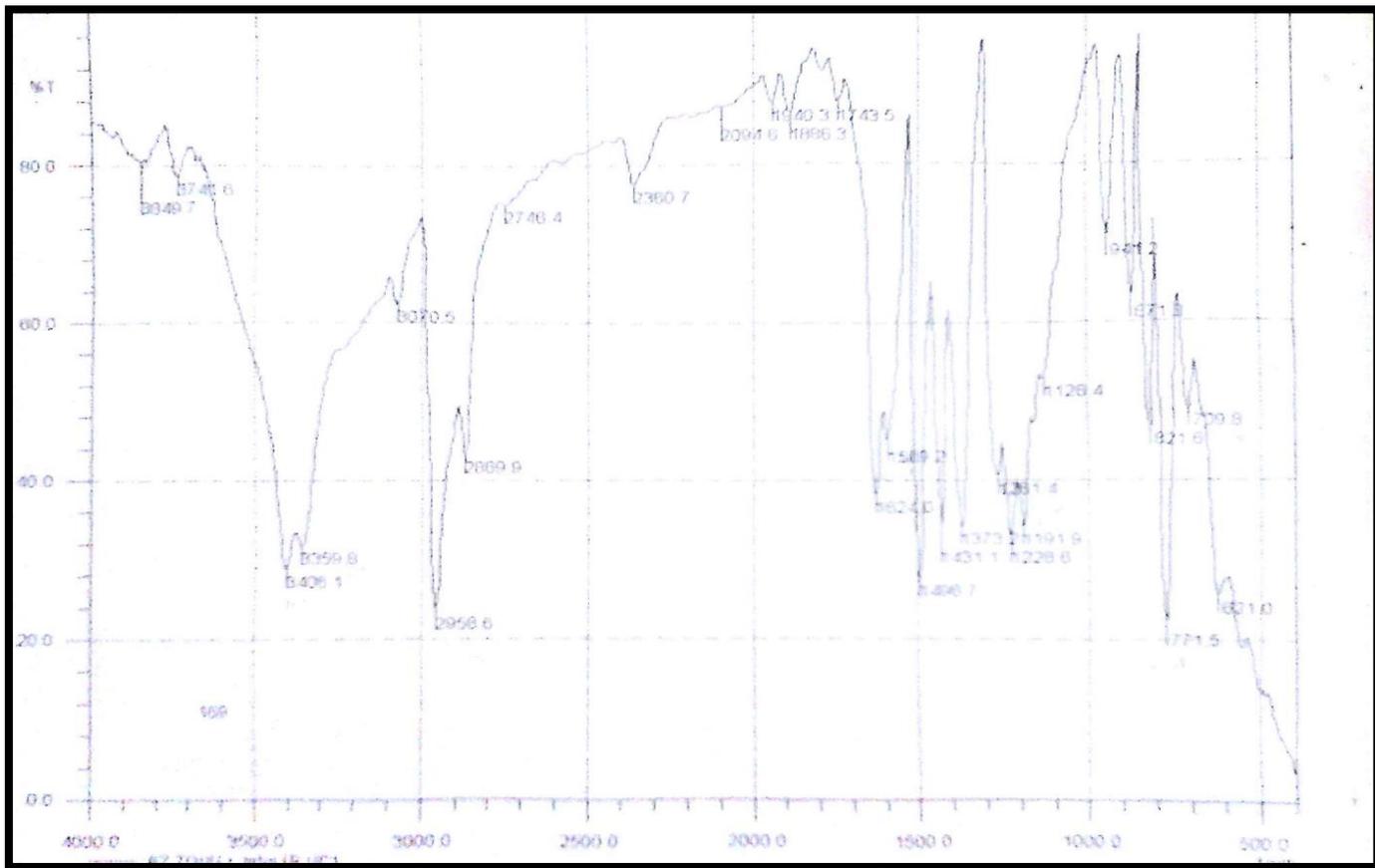


Figure 1: spectre infrarouge du (L3).

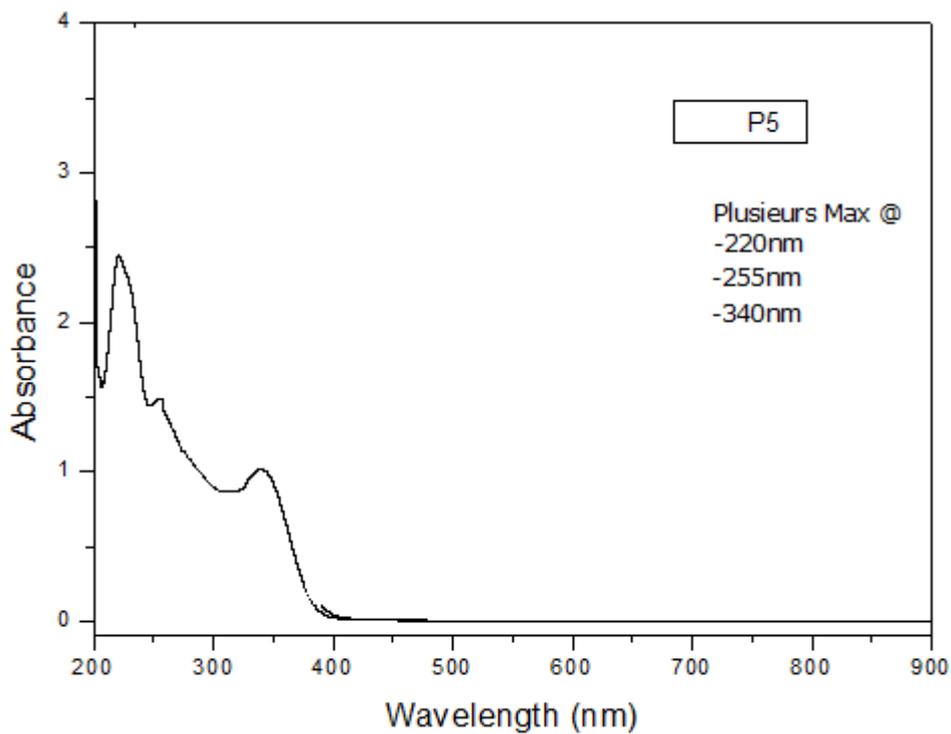


Figure 2 : Spectre ultraviolet visible du L3.

Annexe C2 : Les résultats de diffraction des rayons X du composé (L3)

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C11	0.54266 (4)	0.13368 (2)	0.652789 (17)	0.02596 (10)
C11'	0.50756 (4)	0.12848 (2)	0.914252 (18)	0.02662 (10)
C12'	0.50165 (4)	-0.13958 (2)	0.831326 (17)	0.02461 (10)
C12	0.43125 (4)	-0.13470 (2)	0.59046 (2)	0.03305 (12)
O1	0.33669 (10)	-0.07729 (6)	0.46284 (5)	0.0244 (3)
H1	0.3702	-0.0851	0.4892	0.037*
O1'	0.32020 (10)	-0.09206 (6)	0.72672 (5)	0.0244 (3)
H1'	0.353	-0.0996	0.7534	0.037*
N	0.40488 (12)	0.00435 (8)	0.53873 (6)	0.0232 (3)
N'	0.39092 (11)	-0.00641 (8)	0.80199 (6)	0.0198 (3)
C6'	0.32783 (13)	0.09934 (8)	0.75264 (6)	0.0174 (3)
H6'	0.3521	0.1303	0.7781	0.021*
C14	0.24434 (14)	0.21834 (9)	0.45067 (7)	0.0212 (3)
C14'	0.25378 (14)	0.20602 (9)	0.70356 (7)	0.0203 (3)
C8'	0.50804 (12)	-0.00538 (9)	0.87430 (6)	0.0176 (3)
C5'	0.27631 (13)	0.12664 (9)	0.70960 (6)	0.0174 (3)
C8	0.48904 (12)	-0.00040 (9)	0.62236 (6)	0.0187 (3)
C1	0.34907 (13)	0.03942 (9)	0.49923 (6)	0.0186 (3)
C3	0.25665 (13)	0.01941 (9)	0.41883 (7)	0.0199 (3)
H3	0.2325	-0.0111	0.393	0.024*
C10	0.59307 (13)	0.01327 (10)	0.70144 (7)	0.0228 (4)
H10	0.6262	0.0428	0.7251	0.027*
C15	0.29821 (18)	0.26272 (10)	0.49233 (8)	0.0338 (5)
H15A	0.28	0.3117	0.4882	0.051*
H15B	0.37	0.2576	0.4884	0.051*
H15C	0.2784	0.2467	0.5266	0.051*
C3'	0.25621 (14)	0.00516 (9)	0.67710 (7)	0.0211 (3)
H3'	0.2325	-0.0258	0.6515	0.025*
C10'	0.59421 (14)	0.01446 (10)	0.95836 (7)	0.0234 (4)
H10'	0.6147	0.0456	0.9846	0.028*
C6	0.32720 (14)	0.11181 (9)	0.49588 (7)	0.0201 (3)
H6	0.3515	0.1423	0.5216	0.024*
C4'	0.24127 (13)	0.07797 (9)	0.67207 (7)	0.0200 (3)
H4'	0.2069	0.095	0.6428	0.024*
C2'	0.30685 (13)	-0.02076 (9)	0.72073 (7)	0.0185 (3)
C13'	0.53243 (13)	-0.07781 (9)	0.87954 (7)	0.0194 (3)
C1'	0.34400 (12)	0.02647 (9)	0.75858 (6)	0.0172 (3)
C12'	0.58596 (14)	-0.10347 (10)	0.92219 (7)	0.0231 (4)
H12'	0.6009	-0.1516	0.9246	0.028*

C2	0.31481 (13)	-0.00670 (9)	0.46007 (6)	0.0181 (3)
C9	0.54035 (13)	0.04150 (9)	0.65938 (7)	0.0196 (3)
C12	0.54655 (14)	-0.10344 (10)	0.67224 (7)	0.0251 (4)
H12	0.5488	-0.1524	0.6764	0.03*
C15'	0.31712 (16)	0.25048 (9)	0.74142 (8)	0.0278 (4)
H15D	0.3036	0.2358	0.7768	0.042*
H15E	0.2999	0.2997	0.7375	0.042*
H15F	0.3876	0.2439	0.7338	0.042*
C7	0.43225 (14)	0.03486 (9)	0.58031 (7)	0.0220 (3)
H7	0.4155	0.0824	0.5846	0.026*
C5	0.26990 (13)	0.13934 (9)	0.45492 (6)	0.0185 (3)
C17'	0.27712 (15)	0.23083 (10)	0.64758 (7)	0.0260 (4)
H17D	0.238	0.2035	0.6231	0.039*
H17E	0.3478	0.2244	0.6405	0.039*
H17F	0.2601	0.2801	0.6441	0.039*
C13	0.49409 (13)	-0.07410 (9)	0.63051 (7)	0.0211 (3)
C16	0.12963 (15)	0.22884 (10)	0.45704 (8)	0.0300 (4)
H16A	0.0946	0.2013	0.4311	0.045*
H16B	0.1133	0.2781	0.4526	0.045*
H16C	0.1094	0.2137	0.4914	0.045*
C17	0.27632 (17)	0.24679 (11)	0.39678 (8)	0.0318 (4)
H17A	0.2435	0.2198	0.3698	0.048*
H17B	0.3483	0.2426	0.393	0.048*
H17C	0.2571	0.2958	0.3938	0.048*
C16'	0.14067 (15)	0.21932 (10)	0.71473 (8)	0.0289 (4)
H16D	0.1004	0.1916	0.6911	0.043*
H16E	0.1257	0.2687	0.7099	0.043*
H16F	0.1255	0.206	0.7502	0.043*
C7'	0.45749 (13)	0.02600 (9)	0.82839 (7)	0.0188 (3)
H7'	0.4753	0.0718	0.8183	0.023*
C9'	0.54005 (13)	0.03851 (9)	0.91561 (7)	0.0198 (3)
C11'	0.61731 (14)	-0.05734 (10)	0.96129 (7)	0.0254 (4)
H11'	0.654	-0.0746	0.9897	0.03*
C4	0.23509 (13)	0.09142 (9)	0.41663 (6)	0.0196 (3)
H4	0.1964	0.1086	0.389	0.024*
C11	0.59558 (14)	-0.05983 (11)	0.70759 (7)	0.0257 (4)
H11	0.6305	-0.0796	0.7357	0.031*

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C11	0.0315 (2)	0.0225 (2)	0.0239 (2)	-0.00011 (17)	-0.00369 (17)	-0.00174 (17)
C11'	0.0337 (2)	0.0195 (2)	0.0267 (2)	0.00509 (17)	-0.00220 (18)	-0.00097 (17)
C12'	0.0322 (2)	0.01852 (19)	0.0231 (2)	0.00617 (17)	0.00035 (17)	-0.00001 (16)

C12	0.0431 (3)	0.0220 (2)	0.0341 (3)	-0.00812 (19)	-0.0122 (2)	0.00520 (19)
O1	0.0290 (7)	0.0180 (6)	0.0263 (6)	0.0018 (5)	-0.0038 (5)	-0.0019 (5)
O1'	0.0262 (7)	0.0135 (5)	0.0335 (7)	0.0009 (5)	-0.0006 (5)	-0.0018 (5)
N	0.0281 (8)	0.0215 (7)	0.0202 (7)	0.0021 (6)	-0.0043 (6)	0.0020 (6)
N'	0.0206 (7)	0.0183 (7)	0.0204 (7)	0.0031 (5)	0.0011 (5)	0.0023 (6)
C6'	0.0197 (8)	0.0159 (7)	0.0166 (7)	-0.0007 (6)	-0.0002 (6)	-0.0004 (6)
C14	0.0274 (9)	0.0171 (8)	0.0190 (8)	-0.0025 (7)	-0.0048 (7)	0.0020 (6)
C14'	0.0244 (8)	0.0157 (7)	0.0207 (8)	0.0004 (6)	-0.0020 (6)	0.0038 (6)
C8'	0.0161 (7)	0.0180 (7)	0.0188 (7)	0.0010 (6)	0.0021 (6)	0.0045 (6)
C5'	0.0183 (7)	0.0161 (7)	0.0178 (7)	-0.0009 (6)	0.0003 (6)	0.0011 (6)
C8	0.0153 (7)	0.0232 (8)	0.0176 (7)	0.0003 (6)	0.0000 (6)	0.0018 (6)
C1	0.0197 (8)	0.0201 (8)	0.0161 (7)	-0.0015 (6)	-0.0021 (6)	0.0009 (6)
C3	0.0197 (8)	0.0213 (8)	0.0187 (8)	-0.0019 (6)	-0.0007 (6)	-0.0040 (6)
C10	0.0181 (8)	0.0326 (10)	0.0177 (8)	-0.0007 (7)	-0.0008 (6)	0.0020 (7)
C15	0.0504 (13)	0.0166 (8)	0.0344 (11)	-0.0028 (8)	-0.0167 (9)	0.0005 (8)
C3'	0.0193 (8)	0.0199 (8)	0.0241 (8)	-0.0020 (6)	-0.0006 (7)	-0.0052 (7)
C10'	0.0231 (9)	0.0246 (9)	0.0226 (8)	-0.0013 (7)	-0.0017 (7)	0.0025 (7)
C6	0.0243 (8)	0.0190 (8)	0.0170 (7)	-0.0026 (6)	-0.0027 (6)	-0.0012 (6)
C4'	0.0199 (8)	0.0207 (8)	0.0195 (8)	0.0001 (6)	-0.0021 (6)	-0.0006 (6)
C2'	0.0171 (8)	0.0141 (7)	0.0243 (8)	-0.0003 (6)	0.0027 (6)	-0.0018 (6)
C13'	0.0189 (8)	0.0191 (8)	0.0202 (8)	0.0013 (6)	0.0026 (6)	0.0027 (6)
C1'	0.0170 (7)	0.0170 (7)	0.0175 (7)	0.0014 (6)	0.0015 (6)	0.0010 (6)
C12'	0.0214 (8)	0.0195 (8)	0.0284 (9)	0.0025 (7)	0.0008 (7)	0.0081 (7)
C2	0.0187 (8)	0.0182 (7)	0.0174 (7)	-0.0002 (6)	0.0013 (6)	0.0001 (6)
C9	0.0164 (7)	0.0234 (8)	0.0192 (8)	0.0011 (6)	0.0005 (6)	0.0011 (6)
C12	0.0232 (9)	0.0257 (9)	0.0265 (9)	0.0000 (7)	0.0004 (7)	0.0092 (7)
C15'	0.0394 (11)	0.0158 (8)	0.0282 (9)	-0.0010 (8)	-0.0078 (8)	0.0009 (7)
C7	0.0246 (9)	0.0194 (8)	0.0219 (8)	0.0015 (7)	-0.0036 (7)	0.0025 (7)
C5	0.0214 (8)	0.0178 (7)	0.0163 (7)	-0.0029 (6)	-0.0012 (6)	0.0012 (6)
C17'	0.0308 (10)	0.0241 (9)	0.0231 (8)	-0.0001 (7)	-0.0011 (7)	0.0064 (7)
C13	0.0199 (8)	0.0215 (8)	0.0220 (8)	-0.0017 (6)	-0.0002 (6)	0.0023 (7)
C16	0.0305 (10)	0.0212 (9)	0.0383 (11)	0.0017 (7)	0.0016 (8)	0.0013 (8)
C17	0.0422 (12)	0.0253 (9)	0.0280 (10)	-0.0024 (9)	0.0013 (9)	0.0078 (8)
C16'	0.0280 (10)	0.0216 (9)	0.0370 (11)	0.0026 (7)	0.0043 (8)	0.0042 (8)
C7'	0.0204 (8)	0.0167 (7)	0.0194 (8)	0.0016 (6)	0.0013 (6)	0.0044 (6)
C9'	0.0197 (8)	0.0181 (7)	0.0216 (8)	0.0004 (6)	0.0027 (6)	0.0019 (6)
C11'	0.0231 (9)	0.0281 (9)	0.0250 (9)	0.0006 (7)	-0.0042 (7)	0.0086 (7)
C4	0.0207 (8)	0.0217 (8)	0.0164 (7)	-0.0011 (6)	-0.0029 (6)	0.0003 (6)
C11	0.0207 (8)	0.0335 (10)	0.0229 (9)	0.0012 (7)	-0.0037 (7)	0.0092 (8)

Tableau 3. Paramètres Géométriques (Å, °)

C11—C9	1.7453 (18)	C8'—C7'	1.472 (2)
C11'—C9'	1.7493 (18)	C5'—C4'	1.404 (2)

C12'—C13'	1.7413 (18)	C8—C9	1.405 (2)
C12—C13	1.7431 (19)	C8—C13	1.406 (2)
O1—C2	1.363 (2)	C8—C7	1.468 (2)
O1'—C2'	1.364 (2)	C1—C6	1.397 (2)
N—C7	1.259 (2)	C1—C2	1.399 (2)
N—C1	1.413 (2)	C3—C4	1.388 (2)
N'—C7'	1.265 (2)	C3—C2	1.393 (2)
N'—C1'	1.412 (2)	C10—C9	1.386 (2)
C6'—C5'	1.391 (2)	C10—C11	1.387 (3)
C6'—C1'	1.398 (2)	C3'—C2'	1.387 (2)
C14—C15	1.528 (3)	C3'—C4'	1.392 (2)
C14—C5	1.530 (2)	C10'—C9'	1.381 (2)
C14—C17	1.535 (3)	C10'—C11'	1.389 (3)
C14—C16	1.538 (3)	C6—C5	1.391 (2)
C14'—C15'	1.528 (3)	C2'—C1'	1.402 (2)
C14'—C5'	1.533 (2)	C13'—C12'	1.385 (2)
C14'—C17'	1.534 (2)	C12'—C11'	1.386 (3)
C14'—C16'	1.543 (3)	C12—C11	1.382 (3)
C8'—C9'	1.405 (2)	C12—C13	1.385 (2)
C8'—C13'	1.409 (2)	C5—C4	1.408 (2)
C7—N—C1	122.49 (16)	C3'—C4'—C5'	122.27 (16)
C7'—N'—C1'	120.73 (15)	O1'—C2'—C3'	119.95 (15)
C5'—C6'—C1'	121.58 (15)	O1'—C2'—C1'	120.19 (15)
C15—C14—C5	112.34 (15)	C3'—C2'—C1'	119.86 (15)
C15—C14—C17	107.64 (16)	C12'—C13'—C8'	121.98 (16)
C5—C14—C17	110.03 (15)	C12'—C13'—C12'	116.16 (14)
C15—C14—C16	108.40 (17)	C8'—C13'—C12'	121.81 (13)
C5—C14—C16	109.60 (15)	C6'—C1'—C2'	119.70 (15)
C17—C14—C16	108.75 (16)	C6'—C1'—N'	125.66 (15)
C15'—C14'—C5'	111.40 (14)	C2'—C1'—N'	114.54 (15)
C15'—C14'—C17'	108.11 (15)	C13'—C12'—C11'	119.93 (17)
C5'—C14'—C17'	110.61 (14)	O1—C2—C3	120.07 (15)
C15'—C14'—C16'	108.99 (16)	O1—C2—C1	120.03 (15)
C5'—C14'—C16'	109.17 (14)	C3—C2—C1	119.89 (16)
C17'—C14'—C16'	108.51 (15)	C10—C9—C8	123.19 (17)
C9'—C8'—C13'	115.49 (15)	C10—C9—C11	116.61 (14)
C9'—C8'—C7'	119.79 (15)	C8—C9—C11	120.19 (13)
C13'—C8'—C7'	124.65 (16)	C11—C12—C13	119.92 (18)
C6'—C5'—C4'	117.27 (15)	N—C7—C8	123.75 (17)
C6'—C5'—C14'	122.38 (15)	C6—C5—C4	117.40 (15)
C4'—C5'—C14'	120.30 (15)	C6—C5—C14	122.43 (15)
C9—C8—C13	115.63 (15)	C4—C5—C14	120.17 (15)

C9—C8—C7	118.92 (16)	C12—C13—C8	122.12 (17)
C13—C8—C7	125.41 (16)	C12—C13—C12	115.31 (14)
C6—C1—C2	119.71 (15)	C8—C13—C12	122.53 (13)
C6—C1—N	127.48 (15)	N'—C7'—C8'	123.03 (15)
C2—C1—N	112.81 (15)	C10'—C9'—C8'	123.73 (16)
C4—C3—C2	119.31 (16)	C10'—C9'—C11'	117.45 (14)
C9—C10—C11	118.75 (17)	C8'—C9'—C11'	118.80 (13)
C2'—C3'—C4'	119.30 (16)	C12'—C11'—C10'	120.42 (17)
C9'—C10'—C11'	118.43 (17)	C3—C4—C5	122.14 (16)
C5—C6—C1	121.53 (16)	C12—C11—C10	120.38 (17)

Annexe D1 : SPECTROSCOPIE (L4)

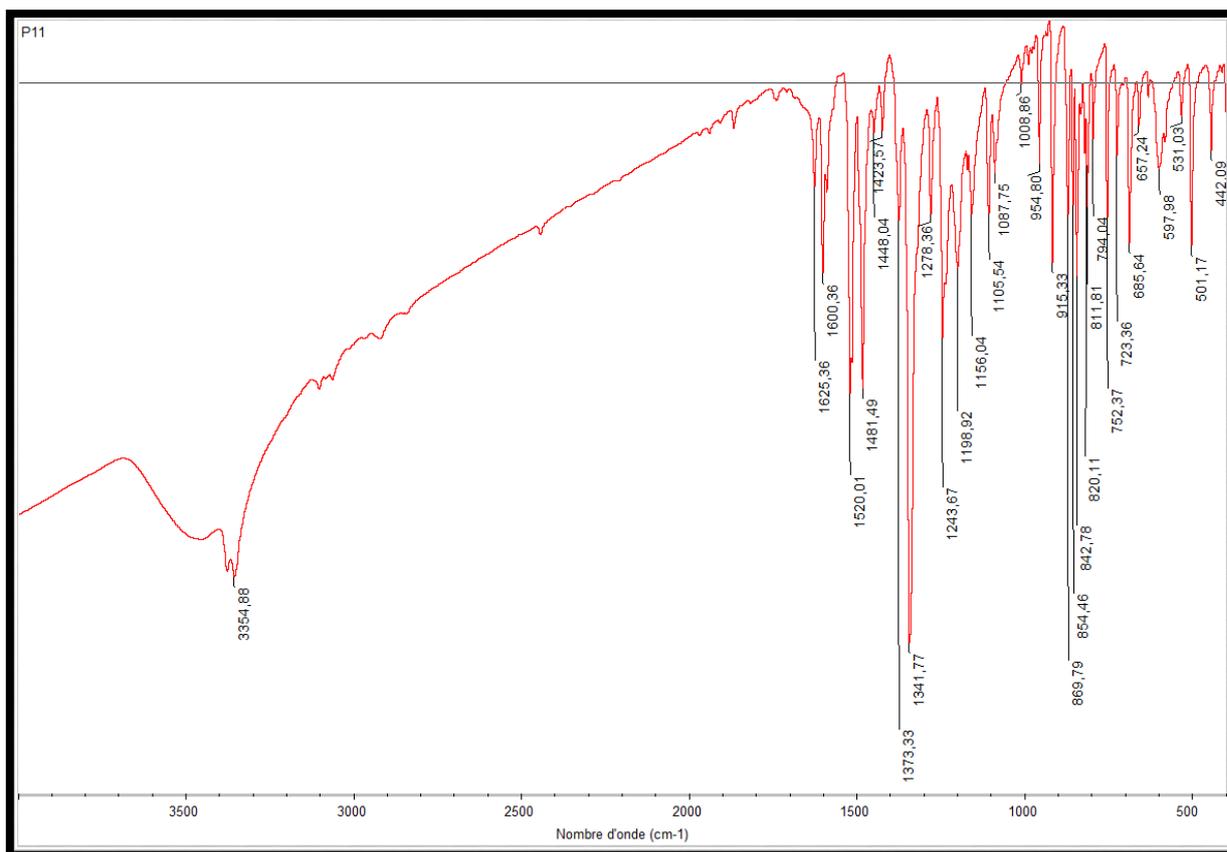


Figure 1 : Spectre IR du ligand L4.

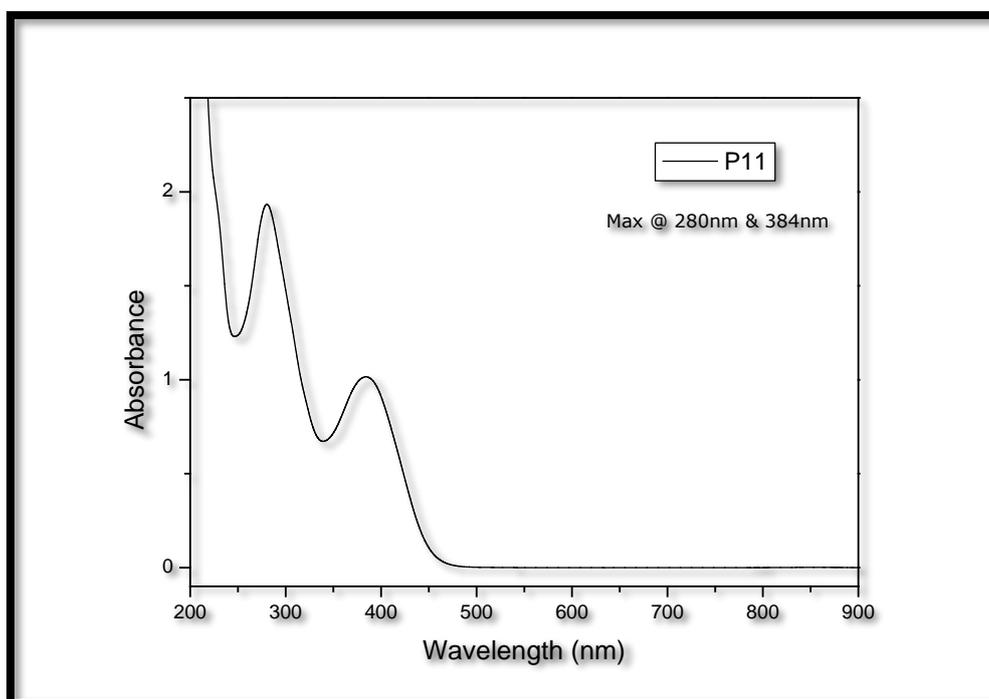


Figure 2 : Spectre UV-Vis du ligand L4.

Annexe D2 : Les résultats de diffraction des rayons X du composé (L4)

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cl	1.1499 (3)	0.20952 (11)	0.38856 (6)	0.0406 (4)
O2	-0.5971 (9)	0.9086 (3)	0.24137 (14)	0.0369 (9)
O1	0.7626 (8)	0.6650 (3)	0.50078 (12)	0.0318 (8)
H1	0.6388	0.7018	0.4832	0.048*
O3	-0.5117 (9)	1.0338 (3)	0.30846 (15)	0.0375 (9)
N1	0.5111 (8)	0.6126 (3)	0.40638 (14)	0.0221 (7)
N2	-0.4705 (9)	0.9368 (4)	0.28288 (16)	0.0287 (8)
C1	0.7208 (10)	0.5260 (4)	0.42470 (17)	0.0236 (9)
C7	0.3689 (10)	0.5926 (4)	0.36303 (16)	0.0251 (8)
C9	0.0088 (9)	0.6560 (4)	0.29521 (15)	0.0218 (8)
H9	0.049	0.5817	0.2769	0.026*
C10	-0.1968 (10)	0.7390 (4)	0.27475 (17)	0.0268 (9)
H10	-0.2959	0.7214	0.2431	0.032*
C8	0.1559 (10)	0.6830 (4)	0.34311 (15)	0.0231 (8)
C6	0.8147 (10)	0.4171 (4)	0.39860 (17)	0.0270 (9)
H6	0.736	0.3943	0.3656	0.032*
C11	-0.2481 (10)	0.8486 (4)	0.30328 (17)	0.0247 (9)
C2	0.8452 (11)	0.5590 (4)	0.47434 (16)	0.0255 (9)
C12	-0.1083 (11)	0.8783 (4)	0.35107 (18)	0.0277 (9)
H12	-0.1502	0.9524	0.3694	0.033*
C13	0.0949 (10)	0.7944 (4)	0.37059 (16)	0.0266 (9)
H13	0.192	0.8125	0.4024	0.032*
C4	1.1472 (12)	0.3738 (4)	0.47172 (18)	0.0293 (9)
H4	1.2875	0.3224	0.4871	0.035*
C5	1.0248 (11)	0.3439 (4)	0.42216 (19)	0.0293 (9)
C3	1.0538 (12)	0.4828 (5)	0.49766 (17)	0.0295 (10)
H3	1.1319	0.5045	0.5308	0.035*
H7	0.414 (15)	0.527 (4)	0.340 (2)	0.048 (18)*

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cl	0.0409 (7)	0.0302 (5)	0.0506 (7)	0.0078 (5)	-0.0048 (6)	-0.0062 (5)
O2	0.036 (2)	0.0403 (19)	0.0341 (17)	0.0029 (15)	-0.0093 (15)	0.0061 (15)
O1	0.0306 (18)	0.0403 (18)	0.0243 (14)	0.0060 (15)	-0.0042 (13)	-0.0071 (13)
O3	0.042 (2)	0.0279 (17)	0.0429 (19)	0.0087 (16)	0.0019 (17)	0.0018 (14)
N1	0.0187 (17)	0.0238 (15)	0.0238 (15)	-0.0009 (14)	0.0002 (14)	0.0008 (13)
N2	0.027 (2)	0.0300 (18)	0.0290 (18)	0.0017 (16)	0.0033 (16)	0.0080 (14)
C1	0.019 (2)	0.0257 (19)	0.0264 (18)	-0.0025 (16)	0.0011 (16)	0.0004 (15)

C7	0.021 (2)	0.029 (2)	0.0252 (19)	-0.0013 (18)	-0.0033 (17)	-0.0026 (15)
C9	0.018 (2)	0.0276 (18)	0.0195 (17)	-0.0018 (17)	-0.0014 (16)	-0.0028 (14)
C10	0.024 (2)	0.033 (2)	0.0236 (18)	-0.0046 (17)	-0.0020 (17)	-0.0010 (15)
C8	0.0206 (19)	0.0286 (19)	0.0201 (17)	-0.0047 (17)	-0.0024 (16)	0.0009 (14)
C6	0.021 (2)	0.031 (2)	0.029 (2)	-0.0027 (17)	-0.0026 (17)	0.0022 (16)
C11	0.023 (2)	0.025 (2)	0.0261 (19)	0.0000 (16)	0.0023 (17)	0.0064 (16)
C2	0.027 (2)	0.030 (2)	0.0204 (17)	-0.0030 (19)	0.0005 (17)	0.0005 (15)
C12	0.031 (3)	0.0233 (18)	0.029 (2)	-0.0025 (17)	0.0019 (18)	-0.0020 (17)
C13	0.026 (2)	0.032 (2)	0.0211 (17)	-0.0001 (18)	-0.0023 (15)	-0.0010 (16)
C4	0.027 (2)	0.033 (2)	0.028 (2)	0.0057 (19)	0.0001 (19)	0.0064 (16)
C5	0.024 (2)	0.028 (2)	0.036 (2)	-0.0023 (18)	0.0016 (19)	0.0037 (17)
C3	0.032 (2)	0.035 (2)	0.0212 (19)	0.002 (2)	-0.0021 (18)	0.0014 (17)

Tableau 3. Paramètres Géométriques (Å, °)

C1—C5	1.752 (5)	C9—C10	1.393 (6)
O2—N2	1.224 (6)	C9—C8	1.402 (6)
O1—C2	1.358 (5)	C10—C11	1.383 (6)
O3—N2	1.226 (6)	C8—C13	1.395 (6)
N1—C7	1.281 (6)	C6—C5	1.376 (7)
N1—C1	1.412 (6)	C11—C12	1.390 (6)
N2—C11	1.481 (6)	C2—C3	1.387 (7)
C1—C6	1.395 (6)	C12—C13	1.383 (7)
C1—C2	1.407 (6)	C4—C3	1.393 (7)
C7—C8	1.461 (6)	C4—C5	1.393 (7)
C7—N1—C1	121.1 (4)	C10—C11—C12	123.3 (4)
O2—N2—O3	124.6 (4)	C10—C11—N2	118.4 (4)
O2—N2—C11	117.9 (4)	C12—C11—N2	118.3 (4)
O3—N2—C11	117.5 (4)	O1—C2—C3	118.5 (4)
C6—C1—C2	119.2 (4)	O1—C2—C1	121.1 (4)
C6—C1—N1	127.1 (4)	C3—C2—C1	120.5 (4)
C2—C1—N1	113.7 (4)	C13—C12—C11	118.1 (4)
N1—C7—C8	121.5 (4)	C12—C13—C8	120.8 (4)
C10—C9—C8	120.9 (4)	C3—C4—C5	118.2 (4)
C11—C10—C9	117.5 (4)	C6—C5—C4	122.4 (4)
C13—C8—C9	119.4 (4)	C6—C5—C1	119.3 (4)
C13—C8—C7	121.8 (4)	C4—C5—C1	118.3 (4)
C9—C8—C7	118.8 (4)	C2—C3—C4	120.4 (4)
C5—C6—C1	119.3 (4)		

Annexe E1 : SPECTROSCOPIE (L5)

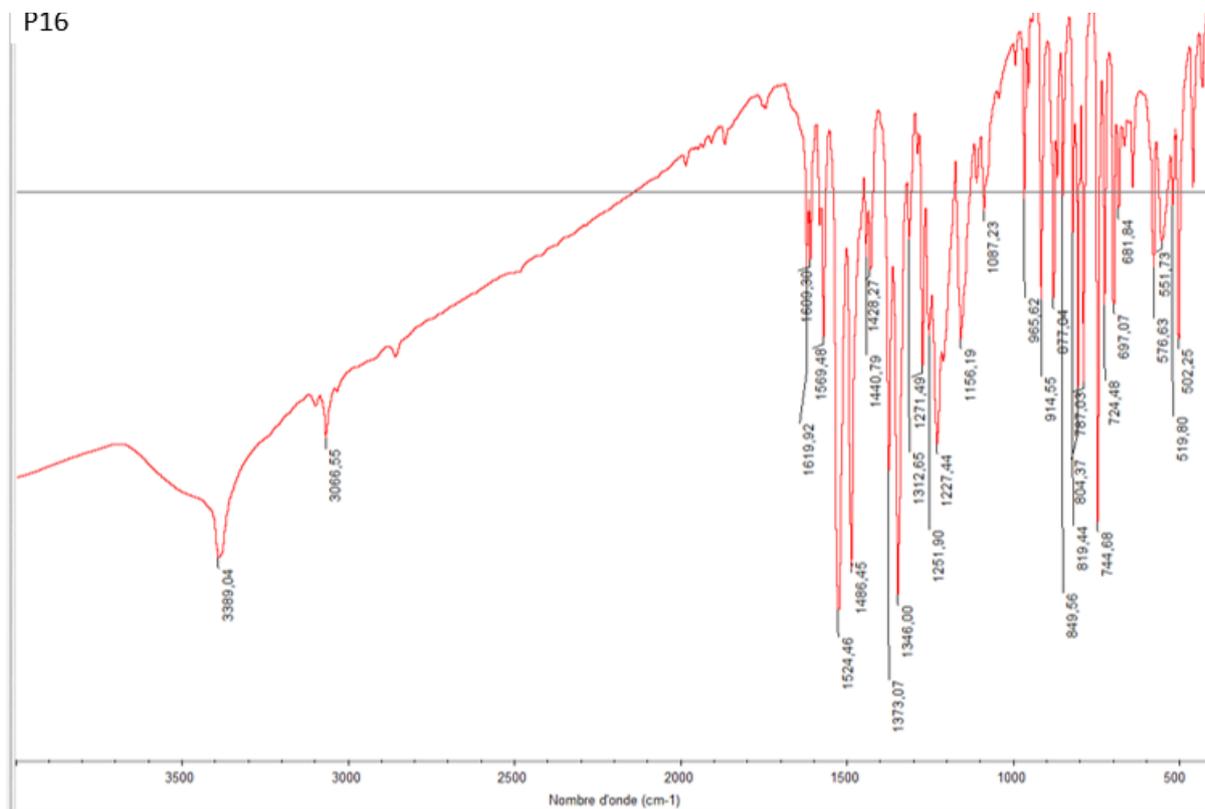


Figure 1 : Le spectre IR du ligand (E)-2-((2-nitrobenzylidene) amino)-4-chloro phénol

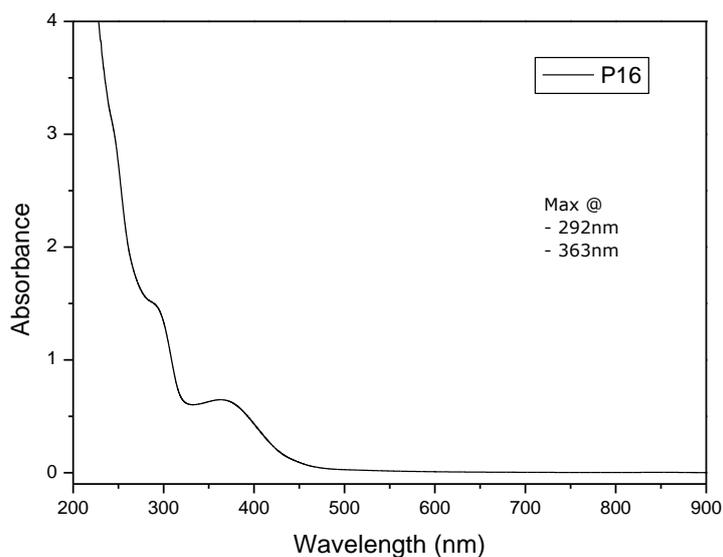


Figure 2 : Spectre UV-Vis du ligand L5

Annexe E2 : Les résultats de diffraction des rayons X du composé (L5)

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ. (<1)
C11	0.45081 (3)	0.47943 (11)	0.27039 (3)	0.02384 (13)	
O2	-0.08275 (12)	0.6896 (4)	0.02361 (10)	0.0231 (3)	
O1	0.09027 (11)	0.8110 (4)	0.48671 (9)	0.0217 (3)	

N2	-0.15972 (12)	0.4725 (5)	-0.00031 (10)	0.0195 (3)	
N1	0.02606 (11)	0.4898 (5)	0.30499 (10)	0.0152 (3)	
O3	-0.20212 (15)	0.3854 (4)	-0.08976 (10)	0.0362 (4)	
C3	0.28651 (16)	0.8315 (5)	0.47912 (13)	0.0202 (4)	
C2	0.17316 (15)	0.7373 (5)	0.43564 (12)	0.0166 (4)	
C6	0.23046 (13)	0.4882 (6)	0.28817 (12)	0.0159 (3)	
C13	-0.19387 (15)	0.1621 (5)	0.25659 (13)	0.0185 (4)	
C9	-0.20673 (15)	0.3134 (5)	0.08107 (12)	0.0165 (3)	
C10	-0.32006 (16)	0.2005 (5)	0.05322 (14)	0.0225 (4)	
C1	0.14426 (14)	0.5678 (5)	0.33944 (12)	0.0147 (4)	
C5	0.34236 (15)	0.5840 (5)	0.33315 (14)	0.0185 (4)	
C12	-0.30742 (16)	0.0549 (5)	0.23091 (15)	0.0227 (4)	
C8	-0.13978 (14)	0.2955 (5)	0.18268 (12)	0.0152 (3)	
C4	0.37134 (15)	0.7571 (5)	0.42732 (14)	0.0195 (4)	
C11	-0.37063 (15)	0.0696 (5)	0.12905 (16)	0.0250 (4)	
C7	-0.01636 (14)	0.3871 (5)	0.21317 (12)	0.0157 (4)	
H4	0.44718 (15)	0.8225 (5)	0.45540 (14)	0.0234 (5)*	
H3	0.30531 (16)	0.9440 (5)	0.54273 (13)	0.0242 (4)*	
H6	0.21272 (13)	0.3730 (6)	0.22495 (12)	0.0190 (4)*	
H10	-0.36149 (16)	0.2122 (5)	-0.01508 (14)	0.0270 (5)*	
H11	-0.44648 (15)	-0.0080 (5)	0.11185 (16)	0.0300 (5)*	
H12	-0.34181 (16)	-0.0276 (5)	0.28199 (15)	0.0272 (5)*	
H13	-0.15243 (15)	0.1450 (5)	0.32478 (13)	0.0221 (4)*	
H7	0.02956 (14)	0.3701 (5)	0.16601 (12)	0.0189 (4)*	
H1	0.0296 (7)	0.719 (7)	0.4567 (13)	0.0326 (4)*	0.91 (5)

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C11	0.01415 (18)	0.0254 (3)	0.0344 (2)	0.00035 (19)	0.01051 (15)	0.0002 (2)
O2	0.0236 (6)	0.0237 (8)	0.0234 (6)	-0.0005 (6)	0.0086 (5)	0.0000 (6)
O1	0.0208 (6)	0.0310 (8)	0.0139 (5)	-0.0015 (6)	0.0051 (4)	-0.0049 (6)
N2	0.0244 (7)	0.0189 (8)	0.0140 (6)	0.0033 (8)	0.0019 (5)	0.0000 (7)
N1	0.0133 (6)	0.0192 (8)	0.0129 (6)	0.0007 (7)	0.0030 (4)	0.0012 (7)
O3	0.0556 (9)	0.0383 (11)	0.0106 (5)	-0.0081 (7)	-0.0007 (6)	-0.0009 (6)
C3	0.0243 (8)	0.0204 (9)	0.0131 (7)	-0.0012 (8)	-0.0012 (6)	0.0007 (7)
C2	0.0198 (8)	0.0183 (9)	0.0117 (7)	0.0007 (7)	0.0037 (6)	0.0021 (7)
C6	0.0160 (7)	0.0174 (9)	0.0136 (6)	-0.0009 (8)	0.0024 (5)	0.0012 (7)
C13	0.0185 (8)	0.0208 (10)	0.0163 (8)	0.0008 (7)	0.0044 (6)	-0.0014 (7)
C9	0.0187 (8)	0.0154 (9)	0.0148 (7)	0.0023 (7)	0.0027 (6)	-0.0025 (7)
C10	0.0191 (8)	0.0223 (10)	0.0222 (8)	0.0029 (7)	-0.0030 (7)	-0.0051 (8)
C1	0.0150 (7)	0.0165 (10)	0.0117 (7)	-0.0009 (6)	0.0012 (6)	0.0020 (6)

C5	0.0151 (8)	0.0187 (9)	0.0219 (8)	0.0011 (6)	0.0048 (6)	0.0047 (7)
C12	0.0198 (8)	0.0210 (12)	0.0301 (9)	-0.0015 (7)	0.0119 (7)	-0.0014 (8)
C8	0.0147 (7)	0.0154 (9)	0.0151 (7)	0.0016 (7)	0.0027 (6)	-0.0031 (7)
C4	0.0159 (8)	0.0166 (10)	0.0220 (8)	-0.0026 (7)	-0.0034 (6)	0.0034 (7)
C11	0.0146 (7)	0.0235 (12)	0.0360 (10)	-0.0024 (7)	0.0041 (7)	-0.0064 (8)
C7	0.0134 (7)	0.0213 (11)	0.0129 (7)	0.0014 (6)	0.0039 (5)	0.0003 (6)

Tableau 3. Paramètres Géométriques (Å, °)

C11—C5	1.7478 (18)	C6—C1	1.398 (2)
O2—N2	1.223 (2)	C6—C5	1.380 (2)
O1—C2	1.358 (2)	C13—C12	1.382 (3)
N2—O3	1.227 (2)	C13—C8	1.397 (2)
N2—C9	1.467 (2)	C9—C10	1.387 (2)
N1—C1	1.411 (2)	C9—C8	1.404 (2)
N1—C7	1.272 (2)	C10—C11	1.388 (3)
C3—C2	1.390 (2)	C5—C4	1.389 (3)
C3—C4	1.385 (3)	C12—C11	1.392 (3)
C2—C1	1.405 (2)	C8—C7	1.478 (2)
O3—N2—O2	123.35 (16)	C2—C1—N1	113.94 (15)
C9—N2—O2	118.89 (14)	C6—C1—N1	126.33 (15)
C9—N2—O3	117.74 (16)	C6—C1—C2	119.72 (15)
C7—N1—C1	121.30 (14)	C6—C5—C11	118.97 (14)
C4—C3—C2	119.73 (16)	C4—C5—C11	119.13 (14)
C3—C2—O1	119.51 (16)	C4—C5—C6	121.89 (16)
C1—C2—O1	120.14 (16)	C11—C12—C13	120.39 (17)
C1—C2—C3	120.35 (16)	C9—C8—C13	116.48 (16)
C5—C6—C1	118.75 (16)	C7—C8—C13	119.39 (15)
C8—C13—C12	121.63 (16)	C7—C8—C9	124.01 (15)
C10—C9—N2	116.82 (14)	C5—C4—C3	119.54 (16)
C8—C9—N2	120.28 (15)	C12—C11—C10	119.78 (17)
C8—C9—C10	122.84 (16)	C8—C7—N1	118.90 (14)
C11—C10—C9	118.85 (16)		

Annexe F1 : SPECTROSCOPIE (L6)

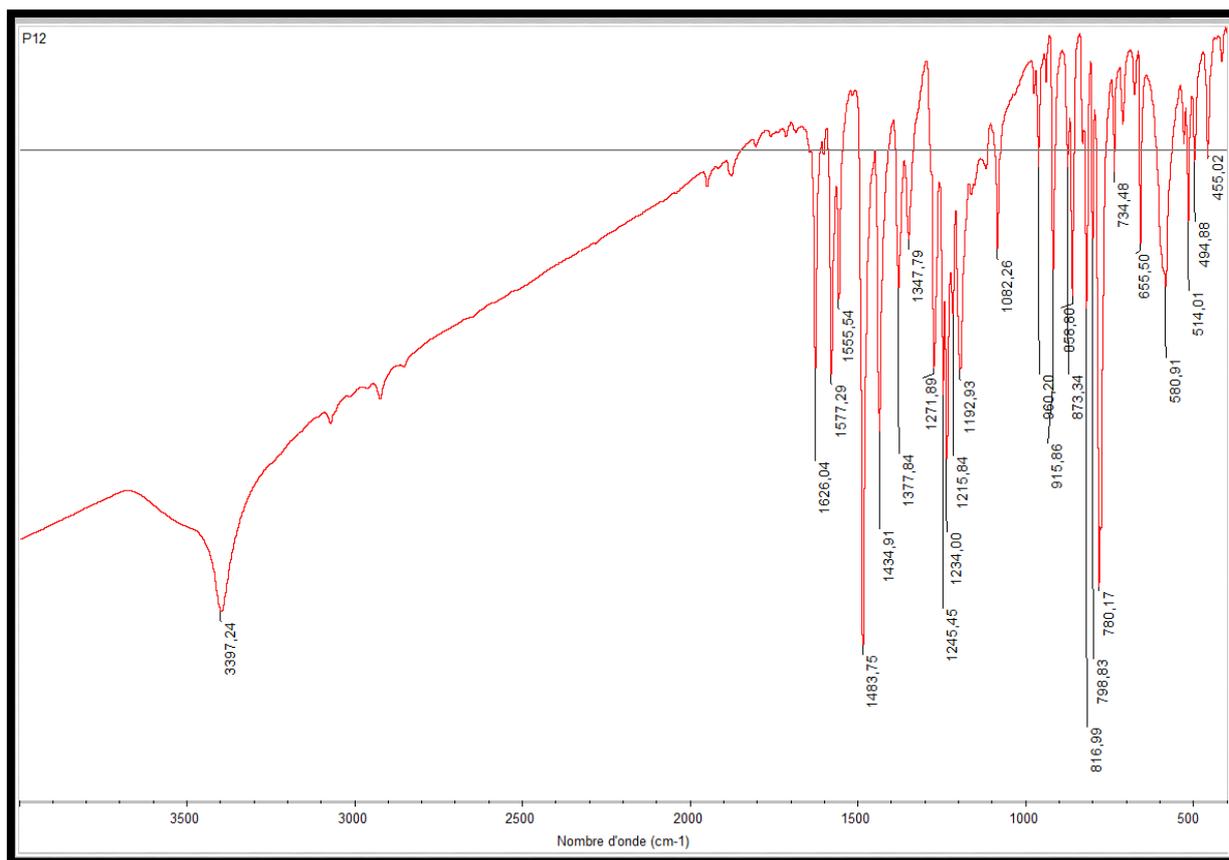


Figure 1 : Le spectre IR du ligand (E)-2- ((2,6-dichlorobenzylidene) amino)-4-chloro phénol.

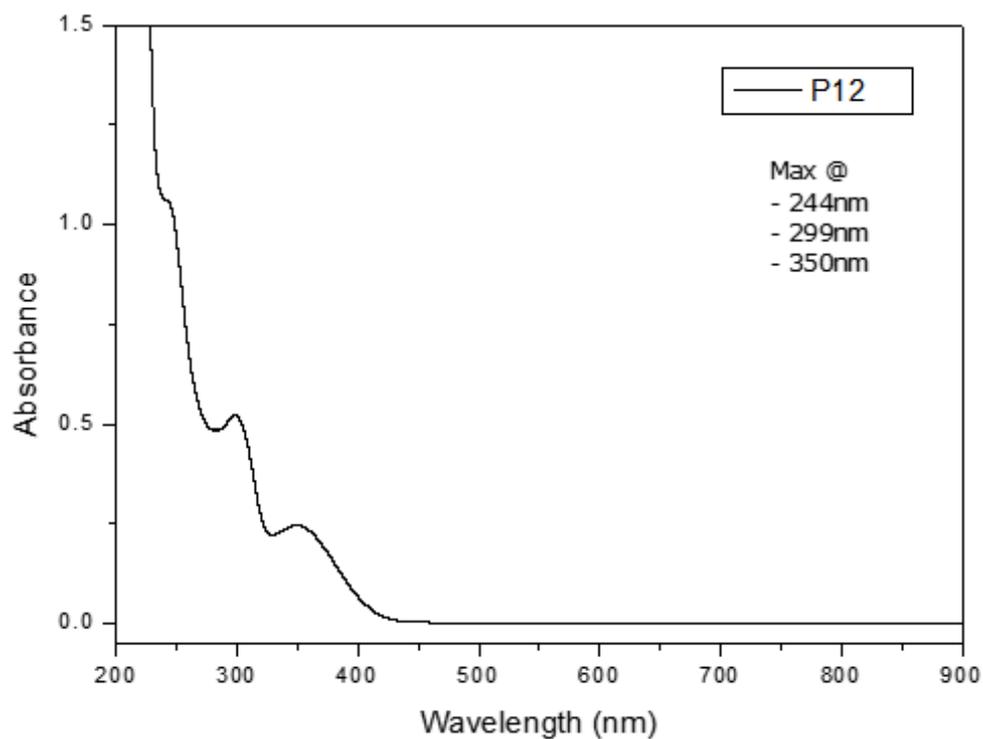


Figure 2 : spectre électronique de la base de Schiff L6.

Annexe F2 : Les résultats de diffraction des rayons X du composé (L6)

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
C11	0.49300 (5)	1.06621 (12)	0.09853 (4)	0.0248 (2)
C12	0.68266 (5)	0.77055 (12)	0.39214 (4)	0.0260 (2)
C12'	0.79567 (5)	0.52051 (12)	0.11777 (4)	0.0279 (2)
C11'	1.01569 (5)	0.14585 (13)	0.38442 (4)	0.0277 (2)
C13	0.94932 (5)	0.71856 (15)	0.27252 (4)	0.0317 (2)
C13'	0.53594 (5)	0.38762 (15)	0.23995 (4)	0.0340 (2)
O1'	0.66924 (14)	0.2691 (4)	0.39952 (12)	0.0246 (5)
H1'	0.645213	0.318322	0.365683	0.037*
N1	0.78656 (17)	0.9055 (4)	0.23128 (13)	0.0201 (5)
N1'	0.71769 (17)	0.3703 (4)	0.29003 (13)	0.0214 (6)
O1	0.85223 (14)	0.9937 (4)	0.12727 (13)	0.0273 (5)
H1	0.872230	0.954395	0.163975	0.041*
C5	0.59936 (19)	1.0421 (4)	0.10781 (16)	0.0202 (6)
C2'	0.7493 (2)	0.2392 (4)	0.39555 (16)	0.0203 (6)
C7	0.76216 (19)	0.8123 (4)	0.27489 (15)	0.0179 (6)
H7	0.706759	0.779092	0.268290	0.021*
C2	0.76964 (19)	1.0090 (4)	0.12100 (15)	0.0184 (6)
C7'	0.72635 (19)	0.3766 (4)	0.23025 (16)	0.0202 (6)
H7'	0.773675	0.326774	0.219512	0.024*
C8'	0.6648 (2)	0.4592 (4)	0.17740 (15)	0.0201 (6)
C6	0.64546 (19)	0.9814 (4)	0.16730 (14)	0.0187 (6)
H6	0.619700	0.954241	0.202224	0.022*
C9'	0.6909 (2)	0.5257 (5)	0.12075 (15)	0.0219 (6)
C3'	0.8024 (2)	0.1585 (5)	0.44772 (16)	0.0214 (6)
H3'	0.782719	0.123192	0.484877	0.026*
C9	0.7870 (2)	0.7320 (4)	0.39365 (16)	0.0201 (6)
C4'	0.8850 (2)	0.1300 (5)	0.44499 (16)	0.0215 (6)
H4'	0.920993	0.078803	0.480469	0.026*
C10'	0.6370 (3)	0.5986 (5)	0.06762 (17)	0.0303 (8)
H10'	0.656516	0.639258	0.031010	0.036*
C12	0.9533 (2)	0.6676 (5)	0.40017 (16)	0.0238 (7)
H12	1.009162	0.644097	0.402140	0.029*
C1'	0.7781 (2)	0.2889 (5)	0.33857 (15)	0.0191 (6)
C11	0.9194 (2)	0.6531 (5)	0.45657 (16)	0.0255 (7)
H11	0.953065	0.622377	0.496590	0.031*
C4	0.6370 (2)	1.0863 (5)	0.05582 (16)	0.0223 (7)
H4	0.605291	1.128201	0.016496	0.027*
C6'	0.8610 (2)	0.2597 (5)	0.33549 (15)	0.0204 (6)
H6'	0.881057	0.293846	0.298382	0.024*

C12'	0.5249 (2)	0.5478 (5)	0.1238 (2)	0.0318 (8)
H12'	0.468939	0.556109	0.124821	0.038*
C5'	0.91279 (19)	0.1792 (5)	0.38839 (15)	0.0198 (6)
C8	0.8184 (2)	0.7545 (4)	0.33569 (15)	0.0187 (6)
C13'	0.5792 (2)	0.4731 (5)	0.17633 (16)	0.0238 (7)
C10	0.8359 (2)	0.6842 (5)	0.45340 (16)	0.0239 (7)
H10	0.813026	0.673028	0.490862	0.029*
C11'	0.5539 (3)	0.6104 (5)	0.06949 (18)	0.0322 (8)
H11'	0.517206	0.660501	0.034164	0.039*
C1	0.73105 (19)	0.9617 (4)	0.17410 (14)	0.0184 (6)
C13	0.9028 (2)	0.7175 (5)	0.34112 (16)	0.0210 (6)
C3	0.7217 (2)	1.0683 (5)	0.06219 (16)	0.0228 (7)
H3	0.746603	1.096094	0.026852	0.027*

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C11	0.0170 (3)	0.0304 (4)	0.0265 (4)	0.0024 (3)	0.0028 (3)	-0.0007 (3)
C12	0.0203 (4)	0.0350 (5)	0.0254 (4)	-0.0034 (3)	0.0112 (3)	-0.0003 (3)
C12'	0.0322 (4)	0.0339 (5)	0.0205 (4)	-0.0091 (3)	0.0121 (3)	-0.0027 (3)
C11'	0.0175 (4)	0.0427 (5)	0.0238 (4)	0.0002 (3)	0.0063 (3)	0.0025 (3)
C13	0.0224 (4)	0.0540 (6)	0.0208 (4)	0.0093 (4)	0.0093 (3)	-0.0003 (4)
C13'	0.0219 (4)	0.0534 (6)	0.0289 (4)	0.0005 (4)	0.0108 (3)	-0.0010 (4)
O1'	0.0210 (11)	0.0311 (14)	0.0238 (11)	0.0065 (10)	0.0092 (9)	0.0036 (10)
N1	0.0197 (12)	0.0214 (14)	0.0199 (12)	0.0001 (10)	0.0054 (10)	-0.0017 (11)
N1'	0.0233 (13)	0.0241 (15)	0.0170 (12)	0.0005 (11)	0.0048 (10)	-0.0004 (10)
O1	0.0205 (11)	0.0355 (15)	0.0285 (12)	0.0028 (10)	0.0113 (9)	0.0097 (11)
C5	0.0203 (15)	0.0195 (16)	0.0214 (15)	0.0014 (12)	0.0057 (12)	-0.0018 (12)
C2'	0.0219 (15)	0.0209 (16)	0.0212 (15)	0.0014 (12)	0.0115 (12)	-0.0016 (12)
C7	0.0178 (14)	0.0196 (15)	0.0167 (13)	-0.0005 (11)	0.0046 (11)	-0.0038 (12)
C2	0.0205 (14)	0.0165 (15)	0.0192 (14)	0.0036 (12)	0.0063 (11)	-0.0009 (11)
C7'	0.0210 (14)	0.0229 (16)	0.0175 (14)	-0.0014 (12)	0.0060 (11)	-0.0024 (12)
C8'	0.0250 (16)	0.0199 (16)	0.0156 (14)	-0.0013 (13)	0.0045 (12)	-0.0045 (12)
C6	0.0207 (15)	0.0213 (16)	0.0160 (13)	-0.0031 (12)	0.0086 (11)	-0.0026 (11)
C9'	0.0288 (16)	0.0199 (16)	0.0175 (14)	-0.0068 (13)	0.0058 (12)	-0.0048 (12)
C3'	0.0285 (16)	0.0195 (16)	0.0184 (14)	0.0031 (12)	0.0096 (12)	0.0034 (12)
C9	0.0222 (15)	0.0175 (16)	0.0224 (15)	-0.0021 (12)	0.0089 (12)	0.0001 (12)
C4'	0.0269 (16)	0.0200 (16)	0.0177 (14)	0.0016 (13)	0.0046 (12)	0.0012 (12)
C10'	0.047 (2)	0.0232 (18)	0.0192 (16)	-0.0059 (16)	0.0033 (14)	-0.0014 (13)
C12	0.0225 (16)	0.0241 (18)	0.0234 (15)	0.0036 (13)	0.0014 (13)	-0.0041 (13)
C1'	0.0224 (15)	0.0208 (16)	0.0151 (13)	0.0001 (12)	0.0060 (11)	-0.0010 (12)
C11	0.0327 (17)	0.0251 (18)	0.0165 (14)	0.0043 (14)	0.0000 (12)	0.0006 (13)

C4	0.0278 (16)	0.0206 (17)	0.0186 (14)	0.0012 (13)	0.0047 (12)	0.0012 (12)
C6'	0.0236 (15)	0.0252 (17)	0.0142 (13)	-0.0058 (13)	0.0083 (11)	-0.0012 (11)
C12'	0.0285 (17)	0.0259 (19)	0.0378 (19)	0.0008 (14)	-0.0012 (15)	-0.0072 (15)
C5'	0.0170 (14)	0.0242 (17)	0.0190 (14)	-0.0010 (12)	0.0053 (11)	-0.0019 (12)
C8	0.0228 (15)	0.0173 (16)	0.0162 (14)	-0.0017 (12)	0.0042 (12)	-0.0006 (11)
C13'	0.0227 (16)	0.0256 (18)	0.0218 (15)	-0.0001 (13)	0.0015 (12)	-0.0035 (13)
C10	0.0358 (17)	0.0189 (16)	0.0184 (14)	-0.0012 (13)	0.0086 (13)	0.0000 (12)
C11'	0.043 (2)	0.0201 (18)	0.0264 (17)	0.0023 (15)	-0.0099 (15)	0.0012 (13)
C1	0.0204 (14)	0.0193 (16)	0.0158 (14)	0.0003 (12)	0.0041 (11)	0.0007 (11)
C13	0.0211 (15)	0.0230 (17)	0.0190 (14)	0.0017 (12)	0.0043 (11)	-0.0033 (12)
C3	0.0299 (17)	0.0227 (17)	0.0189 (15)	-0.0004 (13)	0.0125 (12)	0.0032 (12)

Tableau 3. Paramètres Géométriques (Å, °)

C11—C5	1.735 (3)	C7'—C8'	1.472 (5)
C12—C9	1.739 (3)	C8'—C9'	1.415 (4)
C12'—C9'	1.742 (3)	C8'—C13'	1.411 (5)
C11'—C5'	1.733 (3)	C6—C1	1.398 (4)
C13—C13	1.741 (3)	C9'—C10'	1.380 (5)
C13'—C13'	1.737 (4)	C3'—C4'	1.389 (5)
O1'—C2'	1.357 (4)	C9—C8	1.407 (4)
N1—C7	1.266 (4)	C9—C10	1.382 (5)
N1—C1	1.409 (4)	C4'—C5'	1.389 (5)
N1'—C7'	1.274 (4)	C10'—C11'	1.382 (6)
N1'—C1'	1.405 (4)	C12—C11	1.395 (5)
O1—C2	1.347 (4)	C12—C13	1.387 (5)
C5—C6	1.388 (5)	C1'—C6'	1.398 (5)
C5—C4	1.384 (5)	C11—C10	1.385 (5)
C2'—C3'	1.386 (5)	C4—C3	1.383 (5)
C2'—C1'	1.405 (4)	C6'—C5'	1.385 (5)
C7—C8	1.472 (4)	C12'—C13'	1.381 (5)
C2—C1	1.419 (4)	C12'—C11'	1.385 (6)
C2—C3	1.386 (5)	C8—C13	1.401 (5)
C7—N1—C1	121.1 (3)	C13—C12—C11	119.2 (3)
C7'—N1'—C1'	120.7 (3)	N1'—C1'—C2'	113.9 (3)
C6—C5—C11	119.7 (2)	C6'—C1'—N1'	126.6 (3)
C4—C5—C11	119.2 (3)	C6'—C1'—C2'	119.5 (3)
C4—C5—C6	121.0 (3)	C10—C11—C12	120.5 (3)
O1'—C2'—C3'	119.8 (3)	C3—C4—C5	120.2 (3)
O1'—C2'—C1'	120.1 (3)	C5'—C6'—C1'	119.2 (3)
C3'—C2'—C1'	120.1 (3)	C13'—C12'—C11'	120.1 (4)

N1—C7—C8	122.3 (3)	C4'—C5'—C11'	119.4 (3)
O1—C2—C1	120.3 (3)	C6'—C5'—C11'	118.8 (2)
O1—C2—C3	120.1 (3)	C6'—C5'—C4'	121.7 (3)
C3—C2—C1	119.6 (3)	C9—C8—C7	119.2 (3)
N1'—C7'—C8'	122.9 (3)	C13—C8—C7	125.0 (3)
C9'—C8'—C7'	118.9 (3)	C13—C8—C9	115.8 (3)
C13'—C8'—C7'	125.7 (3)	C8'—C13'—C13'	121.3 (3)
C13'—C8'—C9'	115.3 (3)	C12'—C13'—C13'	116.5 (3)
C5—C6—C1	119.2 (3)	C12'—C13'—C8'	122.1 (3)
C8'—C9'—C12'	119.2 (3)	C9—C10—C11	118.9 (3)
C10'—C9'—C12'	117.8 (3)	C10'—C11'—C12'	120.3 (3)
C10'—C9'—C8'	123.0 (3)	N1—C1—C2	114.1 (3)
C2'—C3'—C4'	120.6 (3)	C6—C1—N1	126.2 (3)
C8—C9—C12	119.6 (3)	C6—C1—C2	119.6 (3)
C10—C9—C12	117.3 (3)	C12—C13—C13	115.8 (3)
C10—C9—C8	123.1 (3)	C12—C13—C8	122.5 (3)
C5'—C4'—C3'	118.9 (3)	C8—C13—C13	121.6 (3)
C9'—C10'—C11'	119.2 (3)	C4—C3—C2	120.3 (3)

Résumé

Sept bases de Schiff ont été synthétisées et caractérisées par les méthodes physico-chimiques. Les imines ont été préparées par la condensation des amines : 2-aminiphénol, 2-Amino-4-chlorophénol, 2-Amino-4-tert-butylphénol et le 3'-aminoacétophénone avec les différents aldéhydes aromatiques substitués. Les imines synthétisées ont été caractérisées par UV-visible, FT-IR et ainsi que par la diffraction des rayons X. Une étude antibactérienne a été réalisée pour les bases de Schiff L1, L2, L4 et L7, vis-à-vis quatre bactéries, à savoir, *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* et *Proteus mirabilis*. L'ensemble des résultats obtenus montrent que ces produits ont une influence sur les différentes bactéries, et n'ont aucun effet sur *Proteus*. L'étude comparative des valeurs de concentration minimale inhibitrice (MIC) de la base de Schiff indique que le composé (L1) présente une activité antibactérienne supérieure à celle des autres ligands.

Mots Clés : Base de Schiff, UV-visible, infrarouge, RX, activité antibactérienne, concentration minimale inhibitrice.

Summary

Seven Schiff bases were synthesized and characterized by physicochemical methods. The imines were prepared by the condensation of the amines: 2-aminophenol, 2-amino-4-chlorophenol, 2-amino-4-tert-butylphenol and 3'-aminoacetophenone with the various substituted aromatic aldehydes. The imines synthesized were characterized by UV-visible, FT-IR and as well as by the diffraction of the X-rays. The Schiff bases L1, L2, L4 and L7, were screened for their antimicrobial activities against the following species: *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* and *Proteus mirabilis*. All the results obtained show that these products have an influence on the different bacteria, and have no effect on the *proteus*. A comparative study of minimum inhibitory concentration (MIC) values of the Schiff base indicates that the compound (L1) exhibit higher antibacterial activity than the other ligands.

Key words: Schiff base, UV-visible, infrared, RX, antibacterial activity, minimum inhibitory concentration.

ملخص

تم تحضير سبع قواعد شيف وتنشخيصها بالطرق الفيزيائية. تم تحضير هذه القواعد من تفاعلات تكاثف الأمينات: 2-أمينفينول، 2-أمينو-4-كلوروفينول، 2-أمينو-4-تيرت-بيوتيلفينول و3-أمينو سيتوفينون مع الألدهيدات العطرية المختلفة. شخّصت قواعد شيف المحضرة باستخدام بعض الطرق الطيفية (طيف الأشعة تحت الحمراء واطياف الأشعة فوق البنفسجية) وكذلك باستعمال الأشعة السينية. وقد أجريت الدراسة المضادة للبكتيريا لقواعد شيف L1، L2، L4 وL7 وجها لوجه ضد أربعة من البكتيريا، وهي الإشريشيا كولي، السانمونيا-التيفية، ستافي لوكوكوس والبروتيس الميرابليس. تظهر جميع النتائج التي تم الحصول عليها أن هذه المنتجات لها تأثير على البكتيريا المختلفة، وليس لها أي تأثير على الحماية. الدراسة المقارنة للحد الأدنى من القيم التركيز المثبطة (MIC) من قاعدة شيف تشير إلى أن مركب (L1) لديه نشاط مضاد للبكتيريا أكبر من القواعد الأخرى.

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف، الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الأشعة تحت الحمراء، الأشعة السينية، النشاط المضاد للبكتيريا، التركيز المثبط الأدنى.