Journal of Advanced Research in Science and Technology
ISSN: 2352-9989

L'acylation de quelques amines ferrocèniques et l'effet de solvant

Oumelkheir Rahim [1*] et Ali Ben Chenna [1]

[1] Laboratoire de chimie analytique, Faculté de mathématiques et sciences de la matière Université Kasdi Merbah-Ouargla. 30000, Algérie

Résumé. l'acylation des amines ferrocèniques substituées par groupe nitro en utilisant les réactifs suivants : l'anhydride acétique et l'anhydride propionique liquides et l'anhydride benzoïque, sous forme solide, pour la synthèse des séries d'amides ferrocèniques aromatiques $a_{1, 2, 3}$, $b_{1, 2, 3}$, $c_{1, 2, 3}$.
Les solvants peuvent exercer un effet déterminant sur le déroulement des réactions et la solubilisation des réactifs. Comme dans notre cas pour les composés N-(ferrocenylmethyl)-2, 3, 4-nitroaniline avec l'anhydride benzoïque qui sont tous solides.
Les réactions d'acylation des amines de N-(ferrocenylmethyl)-3, 4-nitroaniline sans solvant avec les anhydrides acétique et propionique qui sont liquides donnent des amides ferrocèniques avec un rendement allant de 70.91% à 73.21%.
Au niveau des deux partenaires, les effets stériques et les effets électroniques du N-(ferrocénylméthyl)-2-nitroaniline avec l'anhydride acétique et propionique empêchent l'attaque des centres actifs.

Mots clés: *Acylation, effet stérique, effet électronique, effet de solvant, réactions sans solvant.*

Abstract. The acylation of the ferrocenic amines substituted by nitro group by using the following reagents : the acetic anhydride, the propionic anhydride which is liquid and the benzoic anhydride which is solid, for the synthesis of the series of ferrocenic amides aromatic have $a_{1, 2, 3}$, $b_{1, 2, 3}$ and $c_{1, 2, 3}$
The solvents can exert an effect determining on unfolding of the reactions and solubilization of the reagents. As in our case for the N-(ferrocenylmethyl)-2 compounds, 3, 4-nitroaniline with benzoic anhydride which are all solid.
The reactions of acylation of the amines of N-(ferrocenylmethyl)-3, 4-nitroaniline without solvent with the anhydrides acetic and propionic which are liquid gives ferrocenic amides with output 70.91% to 73.21%.
On the level of the two partners the steric effects and the electronic effects of N-(ferrocénylméthyl)-2-nitroaniline with acetic and propionic anhydride prevent the attack of the active centers.

Keywords: *acylation, steric effect, electronic effect, effect of solvent , reactions without solvent.*

© 2015 JARST. All rights reserved

1. Introduction

Apres la découverte du ferrocène en 1951, les composés organométalliques sont devenus d'une grande importance dans plusieurs domaines [1].
Ces dernières années, la conception de nouveaux dérivés du ferrocène a été d'intérêt considérable en raison de leur utilité en synthèse organique [2-4], catalyse [5], science des matériaux [6-7], synthèse asymétrique [8-10], chimie médicinale [11-12] et électrochimie [13-14].

* Corresponding author.
E-mail: romolkheir1@gmail.com (Rahim O.).
Address: Université Kasdi Merbah-Ouargla. 30000, Algérie

Nos intérêts pour synthétiser des dérivés amides ferrocèniques aromatiques substitués consiste du fait que les composés semblables tels que des dérivés. de N-(ferrocenylmethyl)benzène-carboxamide possèdent une large gamme des activités biologiques [15].D'ailleurs, les amides ferrocèniques consiste à aborder la synthèse de quelques hétérocycles ferrocèniques azotés. Dans ces complexes, l'hétérocycle est accolé au cyclopentadienyl du ferrocène en position 1,2, sa photodégradation, en produisant une structure fulvéniques.

La réactivité de ces hétérocycles ferrocèniques envers la photodégradation par la lumière a permis de les utiliser dans la synthèse d'une large gamme de composés fulvéniques, difficilement synthétisables par voies ordinaires. Les dérivés du ferrocène qui contiennent des amides aromatiques sont capables de subir la transformation facile dans une variété des ferrocène fonctionnellement utiles. [16-18].

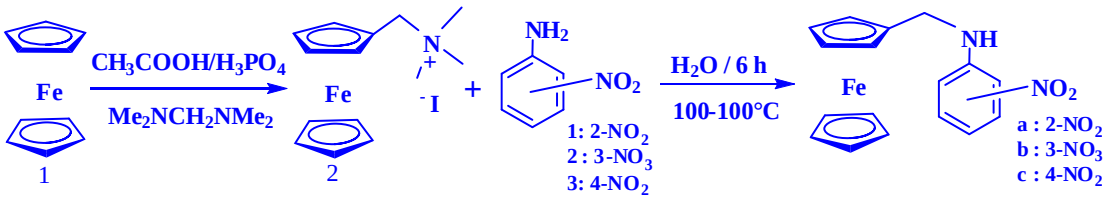
L'incorporation d'amides aromatiques substitués par nitro dans une partie du ferrocène pourrait fournir de nouveaux dérivés d'activité biologique importante, puisque plusieurs dérivés du ferrocène se sont déjà avérés ont activité contre un certain nombre de tumeurs [19-20]. Ci-dessous nous rapportons la synthèse, et la purification de trois amides ferrocèniques aromatiques substitués par nitro, et les stratégies avec les quels on combine la partie du ferrocène avec les groupes phényle amides substitués.

2. Résultats et discussion

2.1. Synthèse des composés (b1, b2, c1)

Dans ce travail nous décrivons la synthèse de N-(ferrocenylmethyl)nitroaniline, à partir de la réaction directe du sel quaternaire (iodure de ferrocenylmethyl) trimethyl ammonium (2) et nitroaniline correspondante [13-16-18], Le sel quaternaire bien connu (l'iodure de ferrocenylmethyl)trimethylammonium (2) a été synthétisé proprement et donne un rendement élevé de ferrocène (1) selon les méthodes rapportées de J. M. Osgerby et de P. L. Pauson[21].

La réaction de ce sel (1) avec nitroaniline a produit les dérivés correspondants de N-(ferrocenylmethyl)nitroaniline (a, b, c) (arrangement 1). Tous les composés ont donné des données analytiques et spectroscopiques selon les structures proposées.



Arrangement 1 Synthèse de N-(ferrocenylmethyl)nitroaniline à partir du ferrocène
a = 2-NO_2, b= 3-NO_2, c = 4-NO_2.

A partir de cette importance, on a synthétisé trois amides ferrocèniques aromatiques à partir des réactions d'acylations des amines ferrocèniques, la synthèse est suivie de purification, puis l'étude spectroscopique avec IR et l'UV-VIS, ainsi que l'étude des propriétés physiques.

2.2. Résultats expérimentaux

Dans ce travail nous avons synthétisé des amides ferrocèniques à partir des réactions entre les amines ferrocèniques (N-(ferrocénylméthyl)-2-nitroaniline), (N-(ferrocénylméthyl)-3-nitroaniline) et (N-(ferrocénylméthyl)-4-nitroaniline) et les anhydrides (acétique, propionique et benzoïque) selon un mécanisme de substitution nucléophile.

La première partie consiste à aborder les stratégies de synthèse des amides ferrocèniques.

© 2015 JARST. All rightsreserved

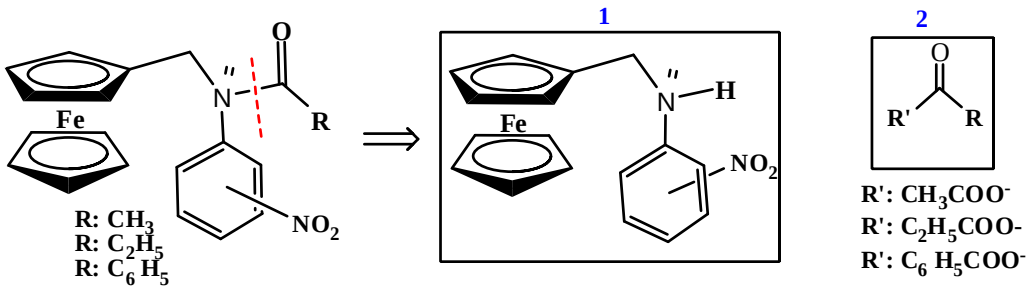


Schéma 1. : *La stratégie de synthèse des amides ferroceniques par les anhydrides*

Toutes les réactions sont faites premièrement avec un test pour déterminer les conditions opératoires (nombres stœchiométriques, température, période de réaction et le solvant), nous utilisons le CCM pour suivre la réaction et la détection de formation de produit.

2.3. Procédure générale de synthèse

Les amides ferrocèniques ont été synthétisés selon un mécanisme de substitution nucléophile et la synthèse a été faite selon la procédure suivante:

Réaction entre une amine ferrocénique substituée N-(ferrocénylméthyl)-2, 3, 4-nitroaniline et un anhydride, le schéma 2 résume la procédure.

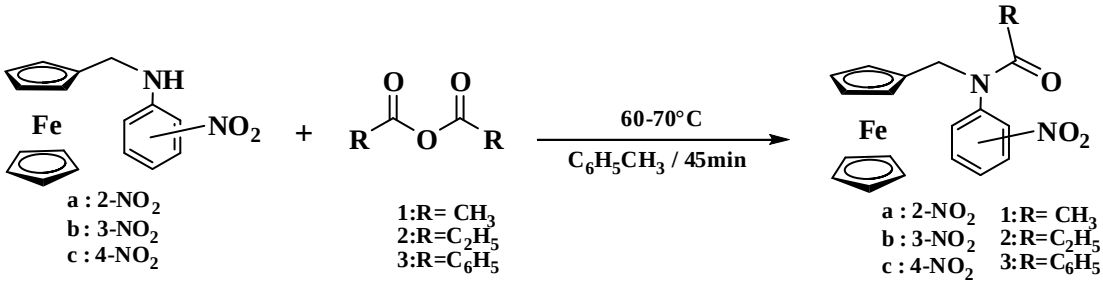


Schéma 2 : *Procedure 1 de synthèse*

En chimie organique, c'est en fonction des caractéristiques de la réaction (notamment l'apparition ou non d'espèces chargées dans l'état de transition) que nous serons tenté d'utiliser un solvant particulier de façon à orienter la réaction vers la formation préférentielle d'un produit. L'anhydride benzoique est solide et Les amines sont solides.

Le solvant est le liquide dans lequel se déroule une réaction chimique. Il est souvent indispensable, servant de support à la réaction chimique. Les réactions sans solvant, en plein développement restent encore assez peu courantes.

Chaque solvant a des caractéristiques différentes. Ces caractéristiques sont les conséquences de la structure des molécules qui le compose.

Le classement arbitraire des solvants repose sur trois critères :

1. le caractère polaire (qui repose sur la valeur du moment dipolaire).
2. le caractère dissociant (qui dépend de la constante diélectrique du solvant).
3. l'aptitude à créer des liaisons hydrogènes (caractère protonique, mesuré par le pKa du solvant).

Le toluène solvant ni protophile, ni protogène. Pour l'acylation on préfère les solvants aprotoniques.

C'est le cas du benzène, toluène, du chloroforme, du tétrachlorure de carbone

Un solvant sera d'autant plus polaire que son moment dipolaire sera élevé.

Solvants polaires : $\mu > 1,3$ D. Solvants peu polaires : $\mu < 0,5$ D. $\mu_{toluène}=0.31D$

Un solvant est d'autant plus dissociant que son ε_r est élevé. Solvant dissociant $\varepsilon_r > 40$.

Solvant non ou peu dissociant $\varepsilon_r < 20$. $\varepsilon_{r\ toluène}=2.34$.

<u>Les réactions sans solvant</u>

© 2015 JARST. All rightsreserved

Les réactions bimoléculaires sont conditionnées par facilité d'approche du réactif l'accessibilité des deux centres sensibles aux attaques extérieures peut être gênée par l'encombrement au voisinage de ce centre. Le gène stérique peut se manifester de diverses manières, selon qu'il s'agit d'attaque en arrière, latérale ou frontale.

L'acylation des amines dont le stade déterminant est également une attaque frontale par rapport à l'azote est d'autant moins facile que l'encombrement autour de l'atome d'azote est plus important, amine I qu'amine II. En série aromatique, l'approche du groupe fonctionnel peut être plus difficile par la présence de substituant en ortho.

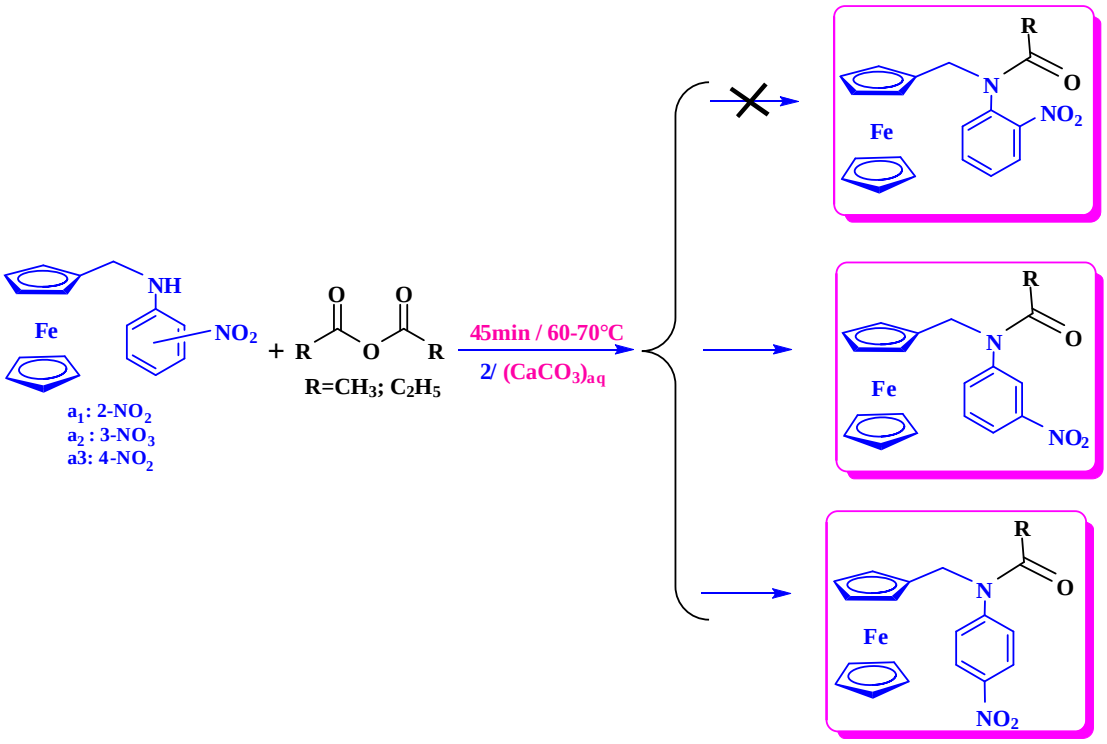


Schéma 4 :*les reactions de synthèse des amides ferrocéniques*

Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(2-nitrophenyl)acétamide (a01)

Les réactivités des groupes fonctionnels peuvent être influencées dans une large mesure, par les effets stériques et électroniques provenant des substituants partent par les atomes de carbone voisins du siège de la réaction.

La réaction entre l'amine N-(ferrocenylmethyl)-2-nitroaniline et l'anhydride acétique ne donne pas de résultat. Nous croyions que les causes sont l'encombrement stérique par le groupement nitro dans la position ortho qui ne permet pas l'attaque nucléophile, la deuxième cause est le mauvais groupement partant (CH_3COO^-).

Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)acétamide

Dans ce cas l'anhydride acétique est réagi avec l'amine N-(ferrocénylméthyl)-3-nitroaniline.

Pour donner l'amide **(b01)** avec un rendement de 70.91 %. La recristallisation dans le méthanol donne le produit sous forme des cristaux. Avec les propriétés suivantes: poind de fusion (°C) 135, R_f 0.21.

Le spectre infrarouge de ce composé présente le carbonyle d'amide à1656cm^{-1}, la fonction nitro à 1350 et1531cm^{-1}. Le ferrocène absorbe à 819,999 et 1105cm^{-1}, et le cycle phenyl-1,3-bisubstitué à 694 et 819cm^{-1} et l'aromaticité présenté à 3058 et 1612cm^{-1} pour le C-H et C=C respectivement.

Le spectre UV-VIS dans (EtOH, λ(nm)) : représente les λ_{max1}=232, λ_{max2}=242.45 sont les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ pour (Fc, Ar) et λ_{max4}=400 sont les transitions$n \rightarrow \pi^*$(NO_2, CO)

© 2015 JARST. All rightsreserved

Le spectre UV-VIS ($CHCl_3$, λ(nm)) : représente les λ_{max1}=239.64 λ_{max2}=251.09 sont les transitions$\pi \rightarrow \pi^*$ pour (Fc, Ar) et λ_{max3}=571.43, λ_{max4}=780.95 sont les transitions$n \rightarrow \pi^*$(NO_2, CO).

Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)propionamide (b02)

A partir de la réaction de l'amine N-(ferrocenylmethyl)-3-nitroaniline et l'anhydride propionique nous avons obtenus le produit (b02) sous forme de cristaux avec un rendement de 58.32%, la purification se fait par recristallisation dans le méthanol, leurs propriétés physiques sont : Couleur brique, point de fusion 118(°C), R_f = 0.16

Dans le spectre IR on remarque le manque de la bande de (N-H) et la présence de la bande (C=O) de l'amide à 1651cm^{-1}, aussi le (C-NO_2) a 1350 et 1529cm^{-1}. L'absorption du ferrocène à 806,1004 et 1103cm^{-1}, comme les autres produits le (phenyl-1,3-bisubstitué) absorbe à 690 et 769cm^{-1} et le (C-H Ar) à 3078cm^{-1}et le (C=C Ar) à 1616cm^{-1}. Et finalement le (CH_2), (CH_3) respectivement a2939 et 2871cm^{-1}.

Le spectre UV–VIS dans (EtOH, λ(nm))représente les λ_{max1}=209.0, λ_{max2}=239.64, λ_{max3}=299.64 sont les transitions$\pi \rightarrow \pi^*$pour (Fc, Ar) et λ_{max2}=400 sont les transitions $n \rightarrow \pi^*$(NO_2, CO).

Le spectre UV-VIS ($CHCl_3$, λ(nm)) représente les λ_{max1}=243.46 est les transitions$\pi \rightarrow \pi^*$pour (Fc, Ar) et λ_{max2}=567.6 sont les transitions $n \rightarrow \pi^*$(NO_2, CO).

Le composé N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)acétamide (c01)

La réaction de synthèse de ce composé (réaction entre l'amine N-(ferrocenylmethyl)-4-nitroaniline et l'anhydride acétique donne un bon résultat, avec un rendement de 73.21%. Les cristaux obtenus à partir la recristallisation dans le méthanol, ont les propriétés physiques suivantes : Couleur cramoisi, point de fusion 159(°C), R_f 0.23.

Le spectre IR montre la présence de carbonyle d'amide à1664cm^{-1}, et a 1340cm^{-1}

Le groupement nitro (C-NO_2), et le ferrocène à 823, 999 et 1105cm^{-1}, le (phenyl-1,4-bisubstitué) absorbe à 823cm^{-1} et le (C=C Ar), (C-H Ar) à 1593, 3076cm^{-1} respectivement.

Le spectre UV–VIS dans (EtOH, λ(nm)) : représente les λ_{max1}=212.91, λ_{max2}=300.73 sont les transitions$\pi \rightarrow \pi^*$ pour (Fc, Ar) et λ_{max4}=400 sont les transitions$n \rightarrow \pi^*$(NO_2, CO)

Le spectre UV-VIS($CHCl_3$, λ(nm)) : représente les λ_{max1}=243.46, λ_{max2}=251.09 sont les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ pour (Fc, Ar) et λ_{max3}=571.43, λ_{max4}=784.76 sont les transitions $n \rightarrow \pi^*$(NO_2, CO).

- Les chromophores (C=C, C=O et NO_2) ont des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.
- (N-R) un groupement saturé avec des électrons libres qui, quand il est relié à un chromophore modifie à la fois la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption, ont des transitions $n \rightarrow \pi^*$.
- L'effet bathochrome : le déplacement vers des longueurs d'ondes plus grandes du à une substitution ou à un effet de solvant moyennement non polaire comme le $CHCl_3$.
- L'effet hypochrome : le déplacement vers des longueurs d'ondes plus courtes du à une substitution ou à un effet de solvant polaire comme EtOH.
- L'effet hyperchrome (une augmentation de l'intensité d'absorption), une diminution de l'intensité d'absorption du à la différence de concentration de l'échantillon dans les deux domaines UV et VIS.

2.4. Mécanismes réactionnels proposés

À partir de ses résultats nous proposons le mécanisme réactionnel suivant: mécanisme réactionnelle de l'acylation d'une amine par l'anhydride.

Il s'agit d'un mécanisme classique faisant intervenir deux étapes : une étape d'addition due à l'attaque nucléophile de l'azote de l'amine sur le carbone électrophile du groupement C=O de la fonction anhydride d'acide, suivie de l'étape d'élimination d'un ion éthanoate, transformé en un acide carboxylique par transfert très rapide d'un proton provenant de lion oxonium intermédiaire.

© 2015 JARST. All rightsreserved

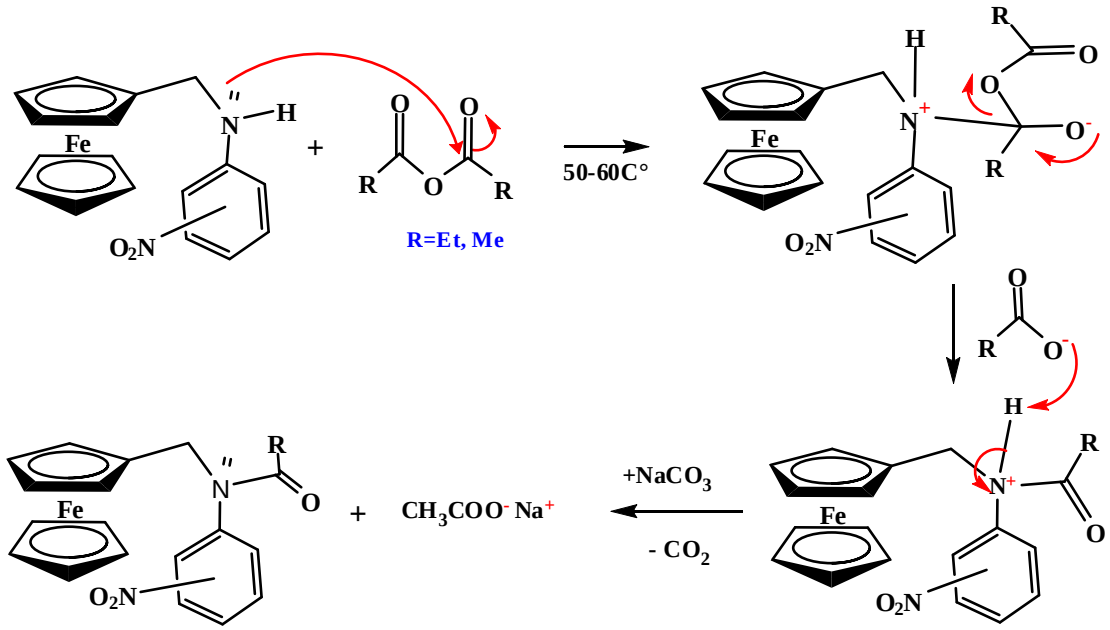


Schéma.5 : *mecanisme reactionel de syntèse des amides ferrocéniquespar les anhydrides(a)*

3. Experimentation

3.1. Instrumentation et techniques

Les solvants et les réactifs utilisés **:**

- Toluène comme solvant de mélange réactionnel.
- Dichlorométhane et le chloroforme pour l'extraction liquide-liquide.
- Chloroforme comme phase mobile dans le CCM.
- Méthanol et l'acétone pour la recristallisation.
- Carbonate de sodium pour éliminer l'acide formé.
- $MgSO_4$pour le séchage de la phase organique.
- Gel de silice comme phase stationnaire dans la Plaque CCM.
- Pyridine.

3.2. Les appareils utilisés

- ***Rota vapeur*** : Heidolph, Laborota 4002control,
- ***Spectrophotomètre IR*** : Les spectres infrarouges sont enregistrés par un appareil à transformation de Fourier FTIR 830 marque SHIMADZU. Les produits solides sont analysés sous forme de pastilles de KBr.
- ***Spectrophotomètre UV-VIS*** : UNICAM, HERIOS domaine de balayage 190-800 nm
- ***Point de fusion :*** Les points de fusion ont été obtenus grâce à un appareil de mesure de point de fusion de marque Gallenkamp. Les valeurs obtenues ne sont pas corrigées.

REMARQUE :

La **CCM** est utilisée pour suivre l'avancement de la réaction.

3.3. Mode opératoire de synthèse des amides ferrocèniques :

3.3.1. Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(4-nitrophenyl)acetamide(c 01)

© 2015 JARST. All rightsreserved

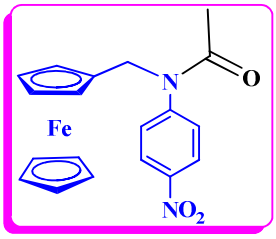


Figure.6.1 : *structure du composé (c 01)*

Dans un bicol de 250ml, muni d'un réfrigérant sous azote (système fermé) avec agitation magnétique, on y introduit le N-(ferrocenylmethyl)-4-nitroaniline (3g, 7.4mmol) et l'anhydride acétique (1.776g, 17,4mmol) avec agitation et chauffage entre 60-70°C, pendant 45minutes. On verse l'eau distillée dans le mélange réactionnel pour éliminer l'excès d'anhydride avec une forte agitation. Après 10 minutes on ajoute 10 ml de carbonate de sodium (2.5 g/250 ml) au but d'éliminer l'acide formé et on extrait la phase organique avec le chloroforme, séchée sur $MgSO_4$. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient un produit solide qui est cristallisé dans le méthanol pour donner 2,629 g de cristaux d'une couleur cramoisi avec un rendement de 73.21%, le point de fusion est 159°C, et de R_f =0.23 ; avec le chloroforme comme phase mobile.

IR (KBr, ν(cm^{-1})) : 823, 999, 1105, 1664,1340, 823, 1593 et 3076.

Le spectre UV –VIS dans (EtOH, λ (nm)) : λ_{max1}=212.91, λ_{max2}=300.73 et λ_{max3}=400.

Le spectre UV-VIS ($CHCl_3$, λ (nm)) : λ_{max1}=243.46, λ_{max2}=251.09, λ_{max3}=571.43 et λ_{max4}=784.76.

3.3.2 Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N-(3-nitrophenyl)acétamide(b01)

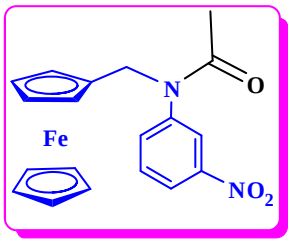


Figure.6.2 : *structure du composé (b 01)*

Dans un bicol de 250ml, muni d'un réfrigérant sous azote (système fermé) avec agitation magnétique, on y introduit le N-(ferrocenylmethyl)-3-nitroaniline (3g, 7.4mmol) et l'anhydride acétique (1.776g, 17,4mmol) avec agitation et chauffage entre 60 et 70°C pendant 45 minutes. On verse l'eau distillée dans le mélange réactionnel pour éliminer l'excès d'anhydride avec une forte agitation. Après 10 minutes on ajoute 10 ml de carbonate de sodium (2.5 g/250 ml) au but d'éliminer l'acide formé et on l'extrait la phase organique avec le chloroforme puis séchage sur $MgSO_4$. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient un produit solide cristallisé dans le méthanol pour donner 2,521g de cristaux avec un rendement de 70.91%, point de fusion135°C, et de R_f =0.21 avec le chloroforme comme phase mobile.

IR (KBr, ν(cm^{-1})) : 819,999, 1105,1656, 1350, 1531, 694, 819, 3058 et1612 cm^{-1}.

Le spectre UV-VIS dans (EtOH, λ (nm)) : λ_{max1}=232, λ_{max2}= 242.45 et λ_{max3}=400.

Le spectre UV-VIS ($CHCl_3$, λ (nm)) : λ_{max1}=239.64, λ_{max2}= 251.09, λ_{max3}=571.43 et λ_{max4} =780.95.

3.3.3 Synthèse de N-ferrocénylméthyl-N(3nitrophenyl)propionamide(b02)

© 2015 JARST. All rightsreserved

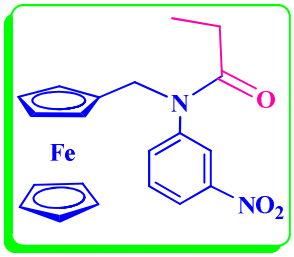


Figure. 6.3 : *structure du composé (b 02)*

Dans un bicol de 250ml, muni d'un réfrigérant sous azote (système fermé) avec agitation magnétique, on y introduit le N-(ferrocenylmethyl)-3-nitroaniline (3g, 7.4mmol) et l'anhydride propionique (2,264g, 17.399mmol) avec agitation et chauffage entre 60 et 70°C pendant 45 minutes. On verse l'eau distillée dans le mélange réactionnel pour éliminer l'excès d'anhydride avec une forte agitation. Après 10 minutes on ajoute 10ml de carbonate de sodium (2.5g/250ml) au but d'éliminer l'acide formé et on l'extrait la phase organique avec le chloroforme, puis séchage sur $MgSO_4$. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient un produit solide cristallisé dans le méthanol pour donner 2,161g de cristaux d'une couleur brique avec un rendement de 58.32%, point de fusion 118°C, et de R_f =0.16 avec le chloroforme comme phase mobile.

IR (KBr, ν(cm^{-1})) : 806, 1004, 1103, 1651, 1350,1529, 690, 769, 3078 ,1616 , 2939 et 2871.

A partir de spectre UV–VIS dans (EtOH, λ (nm)) : λ_{max1}=209.0, λ_{max2}=239.64, λ_{max3}=299.64 et λ_{max2}=400.

Le spectre UV-VIS ($CHCl_3$, λ (nm)) : λ_{max1}=243.46, λ_{max2}=567.6.

4. Conclusion

La synthèse des amides ferrocèniques aromatiques à partir des trois amines ferrocèniques substituant suivantes: N-(ferrocenylmethyl)-2-nitroaniline, N-(ferrocenylmethyl)-3-nitroaniline et N-(ferrocenylmethyl)-4-nitroaniline qui sont solides. Pour l'acylation on a utilisé les réactifs suivants : l'anhydride acétique, l'anhydride propionique sont liquides et l'anhydride benzoïque est solide.

Malgré que les solvants peuvent exercer une influence déterminante sur le cours des réactions et la solubilisation des réactifs. Comme dans les cas des composés N-(ferrocenylmethyl)-2, 3, 4-nitroaniline ne donne pas de résultat avec l'anhydride benzoïque, mais avec les anhydrides acétique et propionique qui sont liquides on peu faire les réactions sans solvant qui donne des amides ferrocèniques avec un meilleur rendement de N-(ferrocenylmethyl)-4-nitroaniline 70.91%, enfin Le composé N-(ferrocenylmethyl)-3-nitroaniline avec les anhydrides acétique et propionique, le meilleur rendement est avec l'anhydride propionique R=73.21%.

Au niveau des deux partenaires, l'effet stérique et l'effet électronique du N-(ferrocénylméthyl)-2-nitroaniline ne donne pas de résultat avec l'anhydride acétique et propionique avec les mauvais groupements partants ($RCOO^-$).

La rétro synthèse et le mécanisme peuvent prédire la structure des produit et nous la confirme par l'identification de ces amides avec l'infrarouge et l'UV-VIS ; ces deux méthodes permettent de confirmer la présence des fonctions principales du composé et l'étude des propriétés physiques.

5. References

[1] T.J. Kealy., P.L. Pauson. *Nature*, 1951, 168, 1039–1040.

[2] T. Lanez, P. L. Pauson, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1990) 2437-2442.

© 2015 JARST. All rightsreserved

[3] G. Li, H. Ye, Y. Chen, B. Zhao, T. Wang, Inorg. Chem. Commun. 14 (2011) 1516-1519.

[4] R.C. Larock, Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations, 2nd ed., John Wiley/VCH, NewYork, 1999.

[5] P. Štěpnička, M. Krupa, M. Lamač, I. Cisařová, J. Organomet. Chem. 694 (2009) 2987-2993.

[6] R.D.A. Hudson, J. Organomet. Chem. 637 (2001) 47-69.

[7] J. Isaad, F. Salaun , Sensors and Actuators B 157 (2011) 26-33.

[8] J. C. Torres, R. A. Pilli, M. D. Vargas, F. A.Violante, S. J. Garden, A. C. Pinto, Tetrahedron 58 (2002) 4487-4492.

[9] N. Argyropoulos, E.C. Argyropoulou, J. Organomet. Chem. 654(2002) 117-122.

[10] *L.X. Dai, X.L. Hou, W.P. Peng, S.L. You, Y.G. Zhou*, Pure Appl. Chem. 71 (1999) 1401-1405.

[11] N. Chavain, E. Davioud-Charvet, X. Trivelli, L. Mbeki, M. R. R. Brun, C. Biot, Bioorg. Med. Chem. 17 (2009) 8048-8059.

[12] D. A. Ralambomanana , D. Razafimahefa-Ramilison , A. Clément Rakotohova , J. Maugein, L. Pélinski, Bioorg. Med. Chem. 16 (2008) 9546-9553.

[13] Oumelkheir RAHIM, Ali BEN CHENNA, Taoufik ZAIZ, Khaoula CHAOUCHE et Touhami LANEZ. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique de trois inhibiteurs ferrocéniques de corrosion de l'acier carboné XC70 destinés à l'industrie pétrolière**,** Journal of Fundamental and Applied Sciences , (2013)3:86-99.

[14] RAHIM Oumelkheir, CHAOUCHE Khaoula, LANEZ Touhami. Journal of fundamental and applied sciences, volume 3, issue 2, 2011et Annales des sciences et Technologie(AST); Vol 5, N° 1, **2013**, p18-26.

[15] P. N. Kelly, A. Prêtre , S. Devoy , I. O'Rielly, R. Devery, A. Goel, J. F. Gallagher, A. J. Lough, P. T.M. Kenny, J. Organomet. Chem. 692 (2007) 1327–1331.

[16] RAHIM Oumelkheir, KHELEF Abdelhamid, TERKI Belgacem, MAHBOUB Mohammed Sadok et LANEZ Touhami. N-Ferrocenylmethyl-2-nitroaniline, Acta Crystallographica Section E http://journals.iucr.org/e/services/newformat.html

[17] B. Shaabani, Z. Shaghaghi, Tetrahedron, 66 (2010) 3259-3264.

[18] RAHIM Oumelkheir, ''Synthèse et étude électrochimique et structurale de quelques N-ferrocènylméthylanilines substitués. Application à l'inhibition de la corrosion aqueuse', thèse, Université de Ouargla, 09/02/2014.

[19] M. Suzan, M. I. Batterjee, M. Marzouk, M. E. Aazab, A. El-Hashash, Appl. Organomet. Chem. 17 (2003) 291-297;

[20] S. Ezzaher, J. F. Capon, N. Dumontet, F. Gloaguen, F. Y. Pétillon, P. Schollhammer, J. Talarmin, J. Electroanal. Chem. 626 (2009) 161-170.

[21] J.M. Osgerby, P.L. Pauson, J. Chem. Soc. 642 (1958)656-660.

© 2015 JARST. All rightsreserved