

LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE de Master

En : Chimie

Option : Chimie Moléculaire Des Complexes Métalliques

Par : Hanifa GUERZIZ

THEME

Synthèse et caractérisation des complexes
métalliques de type bases de Schiff

Soutenu le 10 /10 /2010, devant le jury composé de :

Mr Y. BAL

Professeur

Président

Mr A. BOULAHOUACHE

Chargé de cours

Examineur

Mr R. BELAL

Professeur

Directeur de thèse

MA-540-12-1

Blida, 2010

Remerciement

Je remercie le bon dieu de m'avoir donner force et amour pour faire ce travail.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le laboratoire de Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM) de la faculté des sciences de l'Université de Blida, sous la direction de Monsieur R. BELAL, Professeur, à qui j'adresse mes plus vifs remerciements pour sa disponibilité au cour de mes années d'études et lors de la réalisation de ce projet, pour ses conseils et son encadrement assidu avec une grande attention. Je le remercie vivement pour avoir toujours été disponible pour discuter des problèmes rencontrés et des orientations à suivre, et pour tout les moyens qu'il a met à ma disposition pour la réalisation de ce travail

J'adresse mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : Monsieur BAL YUCEF, Professeur à l'université de Khemis Miliana, qu'il me fait l'honneur de présider la commission d'examen de cette thèse, ainsi à Monsieur A. BOULAHOUACHE, Le chef de département de chimie de la faculté des sciences de l'université de Blida, qui me fait l'honneur d'examiner ce travail. Je tiens également, à lui exprimer ma respectueuse gratitude pour ses précieux conseils et encouragement.

Je voudrais ensuite exprimer toute ma gratitude envers toutes les personnes, qui ont partagé mon quotidien au sein du Laboratoire en particuliers mes amis de la section de master pour leur partage et leur aide toujours avec une bonne complicité. Sans oublier tous les chercheurs du laboratoire de Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM) de la faculté des sciences de l'Université de Blida et biensûr et surtout Mme. I. ELMAHDI et Mme. N. BELAL. Et à toutes les personnes extérieures du laboratoire qui m'ont aidé directement et indirectement.

Je dis un grand merci à mes chers parents pour m'avoir encouragé et pour leur soutien sans faille, ainsi qu'à ma sœur Sara et mon frère Youcef pour leur soutien affectif et moral et à toute ma famille.

Je suis très reconnaissante à tous mes amis qui m'ont accompagné tout au long de mes études et pour leur soutien moral et leur présence ainsi que pour les moments de détente qu'ils m'ont apporté: Yasmine (A), Yasmine (K), Khadîdja, Imene, Hamza, Abdou, Amina, Walid, Samira, Zerouk, Réda, Mouhamed-réda, Mehdi, Djihed.

Mes remerciements vont aussi au personnel du département de chimie de l'université pour leur aide technique.

*Je dédie ce travail à tous
mes professeurs de Sciences Physiques et de
Chimie au sein de la faculté des sciences.*

المخلص

لقد تم اعداد ثلاثي قوائم جديد عن طريق تكتيف ثلاثي(2-امينوايثيل)امين مع الذهب اروماتيك.

تم تمييز ثلاثي القوائم بذبذبات الامتصاص الطيفي تحت الحمراء والترديدات المغناطيسية النووية للهيدروجين تفاعل النحاس الثنائي مع ثلاثي القوائم الناتج عن تكتيف ثلاثي (2-امينوايثيل) أمين و 3-بيريدين كربوكسالدهيد أعطى معقد معدني جديد.

معقدات معدنية أخرى تم تحضيرها بتفاعل القائم الناتج عن تكتيف ثلاثي (2-امينوايثيل) أمين تيرفتا لالدهيد و 1-امينواونتراكينون مع النحاس الثنائي و الروتينيوم الثلاثي .

هذه المعقدات تم تمييزها بالتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية- المرئية و تحت الحمراء.

الكلمات الأساسية : ثلاثي (2-امينوايثيل) أمين، 3-بيريدين كربوكسالدهيد، السليسيل ألدهيد التريفنتالدهيد،

1-امينواونتراكينون، معقدات، قواعد شيف، النحاس الثنائي، الروتينيوم الثلاثي.

Résumé

De nouveaux ligands tripodes ont été préparé par la condensation de la tris(2-aminoethyl)amine avec des aldéhydes aromatiques.

Les ligands ont été caractérisés par spectrophotométrie d'absorption vibrationnelle, spectroscopie infrarouge et spectroscopie de résonance magnétique du proton.

La réaction de Cu (II) avec le ligand obtenu par condensation de la tris(2-aminoethyl)amine et le 3-pyridinecarboxaldéhyde ont donné deux nouveaux complexes, qui ont été caractérisé par la spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie infrarouge.

Des complexes ont été préparé par réaction avec la ligand obtenu par condensation de la tris(2-aminoethyl)amine, téréphtalaldéhyde et 1-aminoanthraquinone avec le Cu (II) et le Ru (III). Ces complexes ont été caractérisé par spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie infrarouge.

Mots Clés : *Tris(2-aminoethyl)amine, 3-pyridinecarboxaldéhyde, salicylaldéhyde, téréphtalaldéhyde, 1-aminoanthraquinone, complexes de bases de Schiff, Cu(II), Ru(III).*

Abstract

New tripodal ligands has been prepared by a condensation reaction of tris(2-aminoethyl)amine with aldehyde and characterized by UV-visible, infrared spectroscopy and proton magnetic resonance spectroscopy.

The reaction of Cu (II) with the condensed product of tris(2-aminoethyl)amine and 3-pyridinecarboxaldehyde gave a new complexe which has been characterized by UV-Visible and IR spectroscopy.

Two complexes of Cu (II) and Ru (II) were prepared by reaction with condensed product of tris(2-aminoethyl)amine, terephthalaldehyde and 1-aminoanthraquinone. These complexes have been characterized by UV-Visible and IR spectroscopy.

Key words : *Tris(2-aminoethyl)amine, 3-pyridinecarboxaldehyde, salicylaldehyde, terephthalaldehyde, 1-aminoanthraquinone, Schiff bases complexes Cu(II) and Ru(III)*

Abréviations utilisées

Tren : tris(2-aminoethyl)amine

Trenpy (L1) : N₁,N₁,N₁,tris-(3-(2-aminoéthylimino)-pyridine

DiTrenal (L2) : ligand obtenu par condensation de la tris(2-aminoethyl)amine et isophthalic dicarboxaldéhyde.

DiTrenaltétraSal (L3): N₁, N₁, N₁- tétrakis(2-tris(3-bis(2-aminoethylimino) benzyl)phénol)

Trensal (L4) : tris (1-(2-hydroxybenzylidène) aminoethylimino)

TrenTerAAQ (L5) : ligand obtenu par condensation de la tris(2-aminoethyl)amine, Téréphthalaldéhyde et 1-aminoanthraquinone.

AAQ : 1-aminoanthraquinone.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Introduction bibliographique	
<i>Introduction bibliographique</i>	3
<i>Bibliographie</i>	9
Chapitre II : Synthèse et Caractérisation des ligands	
II-1- Introduction.....	12
II-2- Synthèse et caractérisation de la N1,N1,N1-tris(3-(2-aminoethyl- imino)pyridine) (trenpy).....	12
II-2-1 Résultats et discussions.....	13
II-3- Synthèse et caractérisation du ligand diTrenal.....	19
II-3-1 Résultats et discussions.....	20
II-4- Synthèse et caractérisation de la N1,N1,N1- téraakis(2-tris(3- di(2-aminoethylimino) benzyl)phénol) (diTrenal tétraSal)	25
II-4-1 Résultats et discussion.....	26
II-5- Synthèse et caractérisation de la tris(1-(2-hydroxybenzylidène) aminoethylimino) (trensalsal).....	30
II-5-1 Résultats et discussion.....	31
II-6- Synthèse et caractérisation de la TrenTerAAQ.....	35
II-6-1- Résultats et discussion.....	37
II-7- Conclusion.....	41
<i>Bibliographie</i>	42
Chapitre III : Synthèse et Caractérisation des complexes métalliques	
III-1 Introduction.....	43
III-2 Synthèse du complexe de Cu (II) de la N1,N1,N1-tris(3-(2-aminoethyl- imino)pyridine).....	44

III-2-1 Résultats et discussions.....	45
III-4 Synthèse et caractérisation du complexe de Cu (II) de la TrenTérAAQ.....	47
III-4-1 Résultats et discussions.....	48
III-5 Synthèse et caractérisation du complexe de Ru (II) de la TrenTérAAQ.....	51
III-5-1 Résultats et discussions.....	52
III-6- Conclusion.....	55
<i>Bibliographie</i>	56
<i>Conclusion générale</i>	57
<i>Annexe</i>	58
Méthodes d'études	58
Réactifs et solvants.....	59

Introduction générale

Introduction générale

Pendant longtemps, la plupart des composés synthétisés en chimie de coordination, ont notamment été étudiés et centrés sur des questions de réactivité de base, comme s'ils existaient sous forme de molécules isolées dans le vide. Durant les vingt dernières années, les recherches se sont progressivement orientées vers l'étude des propriétés physiques et chimiques des composés inorganiques, et en particulier la conception et la synthèse de ligands qui peuvent influencer sur les propriétés électroniques et stériques des ions des métaux de transition.

Le champ d'application des composés de coordination est très vaste : on peut en effet estimer à l'heure actuelle que toutes les fois qu'un ion métallique est mis en cause dans un processus chimique quelconque (analytique, biologique ou catalytique), il faut considérer les caractéristiques de ces complexes qui sont les seules entités réagissantes.

Les recherches dans la chimie de coordination des composés azotés connaissent un essor important en raison de la diversité des propriétés chimiques et physiques des complexes qui contiennent dans leurs sphère de coordination une ou plusieurs fonctions azotés, et ces derniers favorisent une chimie de synthèse versatile donnant accès à plusieurs composés organiques possédant des groupes coordonnant tels que : les fonctions amines, imines, oxazolidines, imidazoles, pyrazines, pyridines,...etc. dans ce travail notre intérêt s'est porté sur les ligands possédant la fonction imine.

Ces base de Schiff et leurs complexes représentent une classe importante dans la chimie de coordination, ils sont demeurés un domaine de recherche important dû fait du mode de leur synthèse qui reste relativement simple, mais aussi et surtout pour la diversité de leurs domaines d'applications. Ils ont trouvé des applications dans la catalyse en raison de leurs fortes activités et sélectivité, dans l'industrie comme inhibiteur de corrosion, en médecine comme antibiotiques et agents anti-inflammatoires, etc...

L'objectif du travail entrepris dans ce mémoire consiste en :

- 1- La synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands tripodes de type base de Schiff par condensation de tris(2-aminoéthyl)amine avec différents aldéhydes tels que : 3-pyridinecarboxaldéhyde, isophthalic dicarboxaldéhyde, téréphtalaldéhyde et salicylaldéhyde.
- 2- La synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition associés à ces ligands.

Introduction générale

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre on cite un rappel bibliographique ainsi, que différentes applications de base de Schiff de la tris(2-aminoéthyl)amine (tren).

Le deuxième chapitre traite la synthèse et la caractérisation des ligands cités ci-dessous :

- Synthèse et caractérisation de la N_1, N_1, N_1 -tris(3-(2-aminoethylimino)-pyridine) : Trenpy (L1), par condensation de la tris(2-aminoéthyl)amine et la 3-pyridine carboxaldéhyde.
- Synthèse et caractérisation de ligand L2 obtenu par condensation de la tris(2-aminoéthyl)amine et l'isophthalic dicarboxaldéhyde.
- Synthèse et caractérisation de N_1, N_1, N_1 - tétrakis(2-tris(3-bis(2-aminoethylimino) benzyl)phénol). Ce composé est synthétisé par condensation de la tris(2-aminoéthyl)amine avec l'isophthalic dicarboxaldéhyde, le produit obtenu est condensé avec le salicylaldéhyde.
- Synthèse et caractérisation de tris (1-(2-hydroxybenzylidène) aminoethylimino) : Trensai (L4). Ce ligand est synthétisé par condensation de la tris(2-aminoéthyl)amine avec salicylaldéhyde.
- Synthèse et caractérisation d'un ligand L5 obtenu en deux étapes, une condensation de téréphtalaldéhyde avec la tris(2-aminoéthyl)amine après avoir ajouté le Cu(II) à ce dernier en donnant un composé qui est démétallé et condensé avec 1-aminoanthraquinone.

Les ligands sont caractérisés par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire du proton et par la fluorescence pour le ligand L5.

Dans la troisième et dernière partie de ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à la synthèse des nouveaux complexes des métaux de transition associés à des différents ligands.

Chapitre I :
Introduction bibliographique

Introduction bibliographique

Les ligands de type base de Schiff sont des composés ayant un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, permet d'attaquer facilement les centres actifs de faibles densité électronique, tels que l'atome de carbone du groupement carbonyles et les ions des métaux de transitions Zn, Cu, Cd, Ni, Co...etc. [1].

Les premières synthèses d'imine ont été réalisées en 1864 par Schiff [2], d'où leur nom Base de Schiff. Ils sont obtenus par condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone.

La chimie de coordination des ligands tripodal tetrammine a été envisagée pour plusieurs raisons. Une structure des ligands flexible ouverte du tripode permet de conserver une cinétique de complexation, et renforce la stabilité des complexes formés par effet chélate [3]. Ce type de ligand contient au moins un méthylène entre l'azote qui est l'atome central formant trois bras qui se terminent par une amine primaire [4].

Le ligand tren ($N(CH_2CH_2NH_2)_3$) [5] ou tris(2-aminoéthyl)amine (figure I-1) [5], a été le premier ligand tripode à être synthétisé en 1896 par Ristenpart [6], et légèrement modifiée par Mann et le Pape en 1925 [7]. Ces auteurs ont également étudié la chimie de coordination de ce ligand avec un certain nombre de métaux.

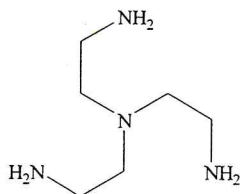


Figure I.1 : Représentation de la tris(2-aminoéthyl)amine

A notre connaissance aucun des travaux n'a traité les ligands tripodes avec le sensor 1-aminoanthraquinone, mais on cite un exemple de travaux proche d'un autre type de ligand avec son activité fluorescente et sa sélectivité pour le fluor (F^-) par rapport à d'autres ions tels que : Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , $H_2PO_4^-$, HSO_4^- et OH^- [17].

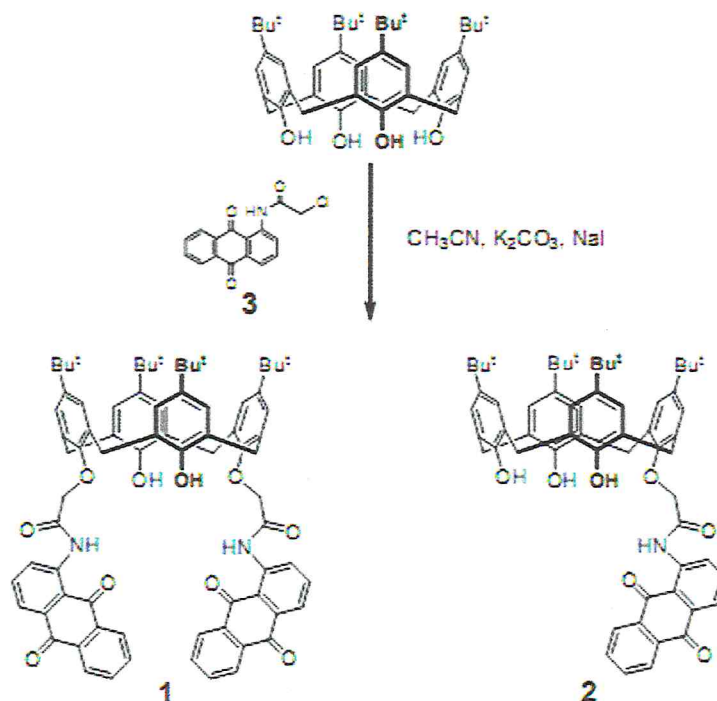


Figure 1.3: Synthèse de 1 et 2 [17]

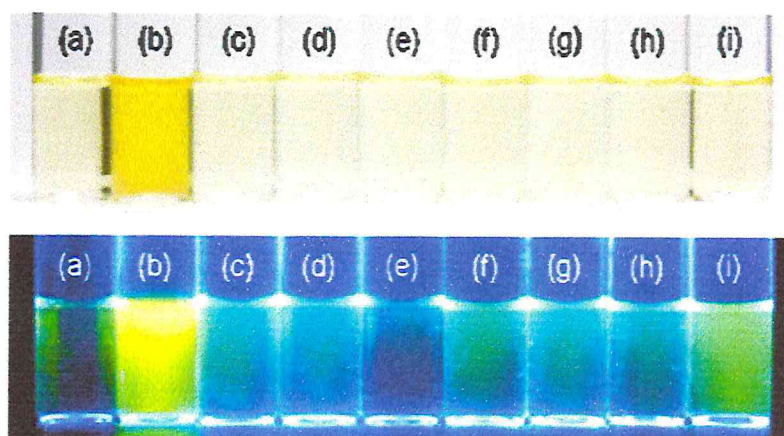


Figure 1.4 : Différents couleurs et fluorescence de 1 après addition de 100 equiv. De différents anions dans CH_3CN : (a) no anion, (b) F^- , (c) Cl^- , (d) Br^- , (e) I^- , (f) CH_3COO^- , (g) HSO_4^- , (h) $H_2PO_4^-$ et (i) OH^- [17].

Le ligand tren est aisément converti en ligands tripode de base de Schiff heptadentate (N7) par la réaction avec des aldéhydes contenant les groupes pyridyl [8 -12]. Il y a bien eu quelques travaux sur les bases de Schiff dérivant de la condensation de la 2-pyridinecarboxaldéhyde avec la tren [13] mais très peu d'articles traitant de la synthèse de base de Schiff utilisant les isomères 3 et 4-pyridinecarboxaldéhyde ont été cités dans la littérature [14-15].

De nombreux ligands obtenus par condensation de la tren et d'aldéhydes substitués ont été étudiés ces dernières années [16]. Un exemple est représenté dans la figure I.2 suivante :

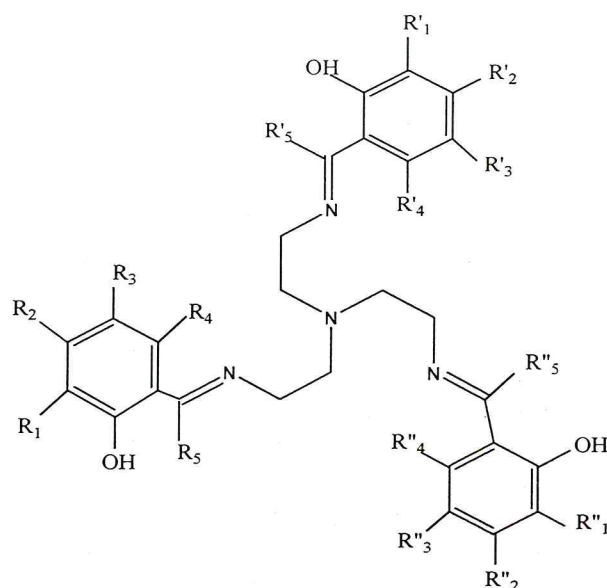


Figure I.2 : Structure générale de ligands dérivant de la tren et d'aldéhydes aromatiques [16].

R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄..... : H, CH₃, OR,
.....etc.

Selon Demertzi et ses collaborateurs [18], les complexes de métaux de transition de la pyridine et ses dérivés ont largement été étudiés à cause de leurs propriétés chélatantes intéressantes.

Greg Brewer et ses collaborateurs [13] ont préparé et caractérisé le complexe de fer (III) avec tris(2-aminoéthyl)amine (tren), salicyaldéhyde (salH) [19] et pyrrole-2-carboxaldéhyde (pyrH) [20].

Récemment, Sadegh Salehzadeh et ses collaborateurs [21] ont fait la synthèse du complexe de cadmium (II) avec le produit de condensation de la tren et 2-pyridinecarboxaldéhyde.

Quelques applications comme exemples de complexes de métaux de transition dérivés de la condensation de la tris(2-aminoéthyl)amine :

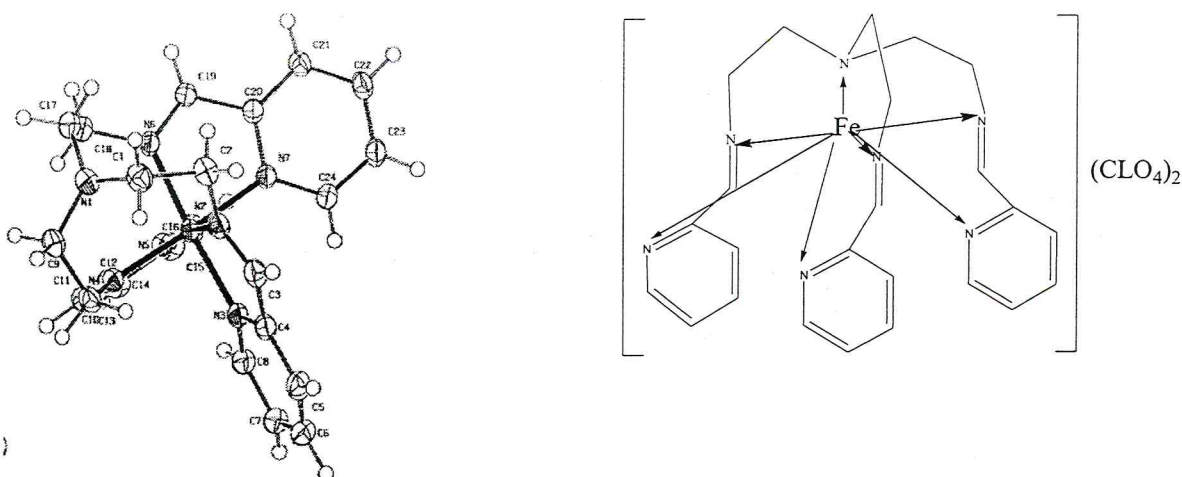


Figure I.5 : Structure du complexe de fer(III) dérivé de tris(2-aminoéthyl)amine et de 2-pyridinecarboxaldéhyde $[Fetren(py)_3](ClO_4)_2$ [13]

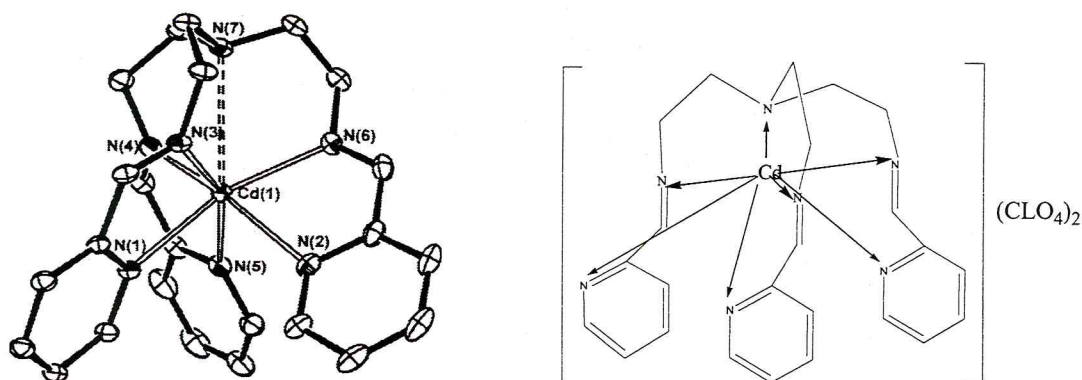


Figure I.6 : Structure du complexe de cadmium avec la tren et 2-pyridinecarboxaldéhyde $[Cdtren(py)_3](ClO_4)_2$ [21]

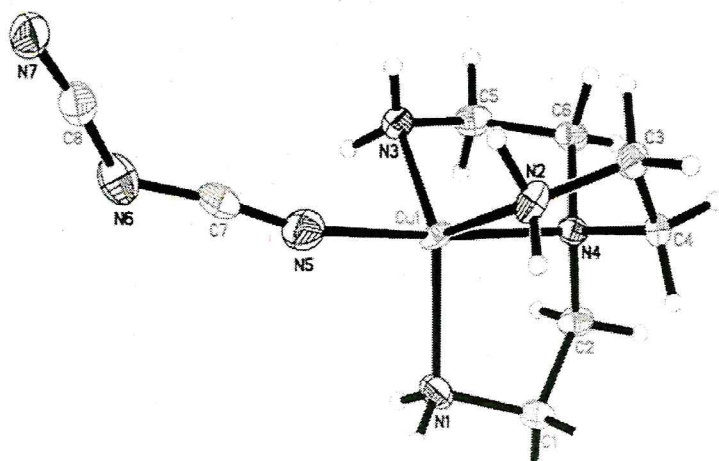


Figure I.7 : Structure du complexe de cuivre (II) dérivé de de tris(2_ aminoethyl)amine et dicyanamide (dca) : $[Cu(tren)(dca)]ClO_4$ [22].

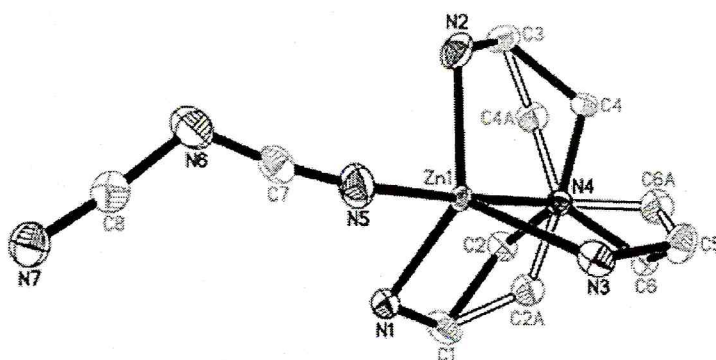


Figure I.8 : Structure de complexe de zinc (II) : $[Zn(tren)(dca)]ClO_4$ [22].

les ligands du type base de Schiff potentiellement heptadentate dérivés de la condensation de la tris(2-aminoéthyl)amine avec le salicyaldéhyde substitué ou les hydroxyacetophenones, les dicétones, la pyridine ou le pyrrole carboxaldéhyde, ont été synthétisés et les études sur la chimie de coordination de leurs complexes des métaux de transition trivalents sont toujours en cours [23-29]. Une hydrolyse partielle se produit quand ces ligands tripodes réagissent avec les métaux de transition bivalents (3d), tels que le cuivre ou le nickel [30-32].

Les études sur les complexes de base de Schiff des éléments de lanthanide sont relativement peu nombreuses [33]. Les ligands tripodes provenant de la réaction de tris(2-aminoéthyl)amine avec le salicyaldéhyde substitué, réagissent avec les métaux de la série des lanthanides en formant des composés neutres de formule $\text{Ln}(\text{X-Saltren})$ [34]. Ces lanthanides peuvent atteindre un niveau élevé de coordination [35-36].

Bibliographie

Bibliographie

- [1] B. Macias, J. J. Criado, M.V. Vaquero and M. V. Villa *Thermochim. Acta*, 223 **1993**, 213.
- [2] H.S Schiff. *Ann. Chim. Paris*. **1864**, 113, 118.
- [3] A. H. Kheniche, *thèse de magister, Université Mohamed Boudiaf-M'SILA, Algérie*.
- [4] A. M. Dittler-Klingemann, F. E. Hahn, *Inorg Chem.* 35, **1996**.
- [5] F. G. Mann, W. R. Pope, *J. Chem. Soc.* **1926**, 482
- [6] E. Ristenpart, *Berichte*, **1896**, 29, 2526.
- [7] F. G. Mann, W.J. Pope, *Proc Roy Soc, London*, **1925**, 109A.
- [8] L.J. Wilson, N.J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* 90. **1968** 6041.
- [9] M.A. Hoselton, L.J. Wilson, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* 97. 1968 1722.
- [10] R.M. Kirchner, C. Mealli, M. Bailey, N. Howe, L.P. Torre, L.J. Wilson, L.C. Andrews, N.J. Rose, E.C. Lingafelter, *Coord. Chem. Rev.* 77. **1987**, 89.
- [11] J.A. Thomas, A. Davison, *Inorg. Chim. Acta* 99. **1991**, 184.
- [12] A. Jäntti, M. Wagner, R. Suontamo, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1555.
- [13] G. Brewer, C. Lockett, L. May, A. M. Beatty, W. R. Scheidt, *Inorg. Chim. Acta* 357, **2004**, 2390-2396.
- [14] E. Wyrzykiewicz et D. Prukala, *J. Heterocyclic. Chem.* **1998**, 35, 381-387.
- [15] E. Wyrzykiewicz et A. Blaszczyk, *J. Heterocyclic. Chem.* **2000**, 37, 975-981.

- [16] F. Bachmann, J. Dannacher, M. Hazenkamp, G. Schlingloff, G. Richter, H. Dblay, R. H. Traber, **2004**, *United States Patent* 6800775.
- [17] H. S. Jung, H. J. Kim, J. Vicens, J. S. Kim, *Tetrahedron Letters* **50**, **2009**, 983-987.
- [18] D.K. Demertzi, A. Michalaelides et A. Aubry, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 194, 189-194.
- [19] D.F. Cook, D. Cummins, E.D. McKenzie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1369.
- [20] P.G. Sim, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **17**, **1978**, 1278.
- [21] S. Salehzadeh, M. D. Ward, H. Adams, *inorganic chemistry communications*, **12**, **2009**, 433-435.
- [22] S. Das, K. Bhar, H. Fun, S. Chantrapromma, B. K. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* **363**, **2010**, 784-792.
- [23] J.A. Broomhead, D.J. Robinson, *Aust. J. Chem.* **21**, **1968**, 1365.
- [24] D.F. Cook, D. Cummins, E.D. McKenzie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1369.
- [25] N.W. Alcock, D.F. Cook, E.D. McKenzie, J.M. Worthington, *Inorg. Chim. Acta* **38**, **1980**, 107.
- [26] A. Malek, G.C. Dey, A. Nasreen, T.A. Chowdhury, E.C. Alyea, *Synth. React. Inorg. Met Org. Chem.* **9**, **1979**, 145.
- [27] Y. Elerman, M. Kabak, I. Svoboda, M. Geselle, *Acta Crystallogr. Sect. C* **50**, **1994**, 1694.
- [28] G.A. McLachlan, G.D. Fallon, L. Spiccia, *Acta Crystallogr., Sect. C* **52**, **1996**, 309.
- [29] P.G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **103** **1981**, 241.
- [30] Y. Agnus, R. Louis, R. Jesser, R. Weiss, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12**, **1976**, 455.

- [31] D.E. Fenton, G.P. Weswood, A. Bashall, M. McPartlin, I.J. Scowen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2213.
- [32] T. Sato, H. Takeda, K. Sakai, T. Tsubomura, *Inorg. Chim. Acta* **246**, **1996**, 413.
- [33] (a) S. Afshar et J. I. Bullock. *Inorg. Chim. Acta*, **38**, 145, **1980**;
(b) R. C. Mehrotra, P. N. Kapoor, et J. M. Batwara. *Coord. Chem. Rev.* **31**, 67, **1980**.
- [34] ELMER C. ALYEA, M. ABDUL, et E. ANGELOS, VOUGIOUKAS. *Can. J. Chem.* **60**, 667 (1982).
- [35] J.P. Costes, A. Dupuis, G. Commenges, S. Lagrave and J.-P. Laurent, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 285, 49.
- [36] M. R. A. Pillai, K. Kothari, B. Mathew, N. K. Pilkwal, S. Jurisson, *Nucl. Med. Biol.*, **1999**, **26**, 233.

Chapitre II :
Synthèse et caractérisation
des ligands

II-1-Introduction

Ce chapitre a pour but de décrire la synthèse et la caractérisation de différents ligands base de Schiff, obtenu par condensation de la tris(2-aminoethyl)amine avec différents aldéhydes aromatiques.

II-2- Synthèse et caractérisation de la N₁,N₁,N₁-tris(3-(2-aminoethylimino)pyridine) : Trenpy (L1)

Selon la réaction de condensation cité ci-dessous, nous avons réalisé la synthèse de la Trenpy par condensation de la tris(2-aminoethyl)amine avec la 3-pyridinecarboxaldéhyde en utilisant le méthanol comme solvant.

Le bilan réactionnel est présenté comme suit:

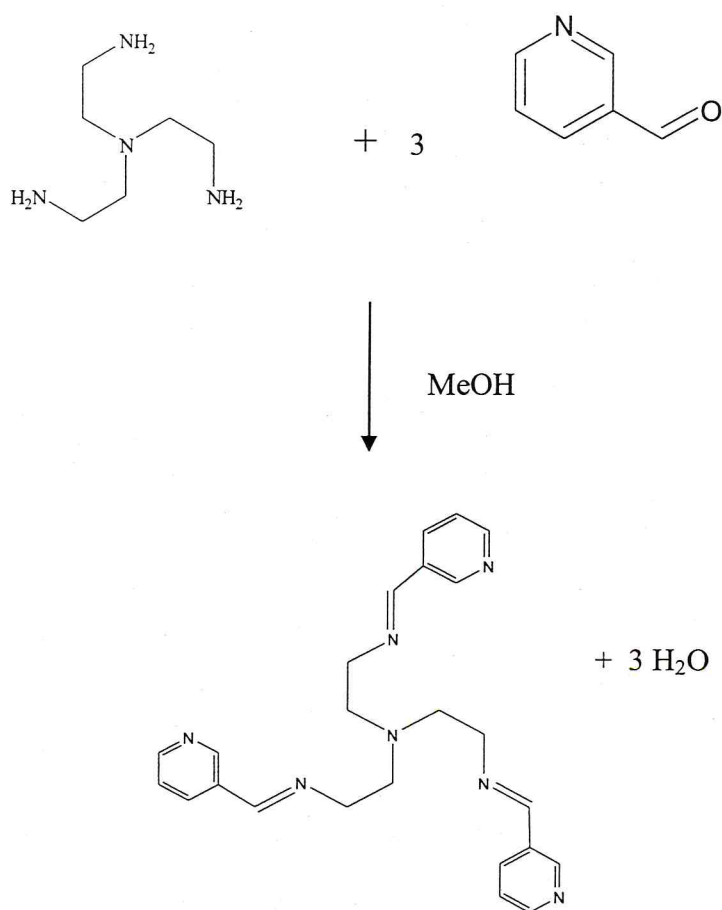


Figure II-1 : Synthèse de la N₁,N₁,N₁-tris-(3-(2-aminoethylimino)pyridine (L1)

Mode opératoire :

Dans un ballon monocol de 250 ml, équipé d'un réfrigérant, on introduit une solution de 2 ml (13,3 mmol) de tren dans 10 ml de méthanol, et une solution de 3,76ml (40 mmol) 3-pyridinecarboxaldéhyde dans 10 ml de méthanol. La solution se colore instantanément en jaune. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 16 heures. La couleur de la solution est jaune-orange. On laisse refroidir à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu est repris dans 10 ml de chloroforme et 10 ml d'eau distillée. Récupérer la phase organique et évaporer le chloroforme après avoir sécher avec Na_2SO_4 et filtrer. On obtient un liquide visqueux de couleur orange ($m=3.5\text{g}$, 8,84 mmol, Rendement=63.63%. Indice de réfraction : 1.575 à $T^\circ= 26.2^\circ\text{C}$).

II-2-1- Résultats et discussions :

Ce ligand obtenu à l'état liquide visqueux, a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption ultraviolet-visible, spectroscopie infrarouge et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton,

Le spectre électronique d'absorption, représenté sur la figure (II-2), montre une bande d'absorption large caractéristique du groupement azométhine ($\text{C}=\text{N}$) à 286 nm ($A=2.55$) [9].

Le spectre IR de la Trenpy est représenté sur la figure (II-3). Les principales bandes de vibration sont reportées dans le tableau I. On observe plusieurs bandes de faibles intensités dans la région $3031\text{-}3084\text{ cm}^{-1}$, dues aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du cycle pyridinique [1-3]. Les vibrations d'élongation asymétriques ($\gamma_{\text{as}} \text{CH}_2$) et symétriques ($\gamma_{\text{s}} \text{CH}_2$) du groupement méthylène apparaissent respectivement vers 2925 cm^{-1} de faible intensité et 2845 cm^{-1} de forte intensité [6].

On observe aussi Une bande de forte intensité vers 1652 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{N}$ du groupement azométhine [3-6], ainsi qu'une bande moins intense à 1589 cm^{-1} et qui est due à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{N}$ du noyau pyridinique [3,7,8].

Le signal à 1572 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ du cycle pyridinique [7].

Les deux absorptions enregistrées à 1470 et 1420 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation du groupement méthylène [3]. Une bande de faible intensité à 1075 cm^{-1} et une de forte intensité à 1024 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C-N. Les bandes qui apparaissent à 501 et 474 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison C-C du cycle aromatique [3].

Tableau I : Principales bandes d'absorption de la Trenpy

Attributions	ν (cm^{-1})
ν (C-H) du noyau pyridinique	3031
ν as (CH_2)	2925
ν s (CH_2)	2845
ν (C=N) imine	1652
ν (C=N) du noyau pyridinique	1589
ν (C=C) du cycle pyridinique	1572
δ (CH_2)	1470 1420
ν (C-N)	1075 1024
δ (C-C)	501 474

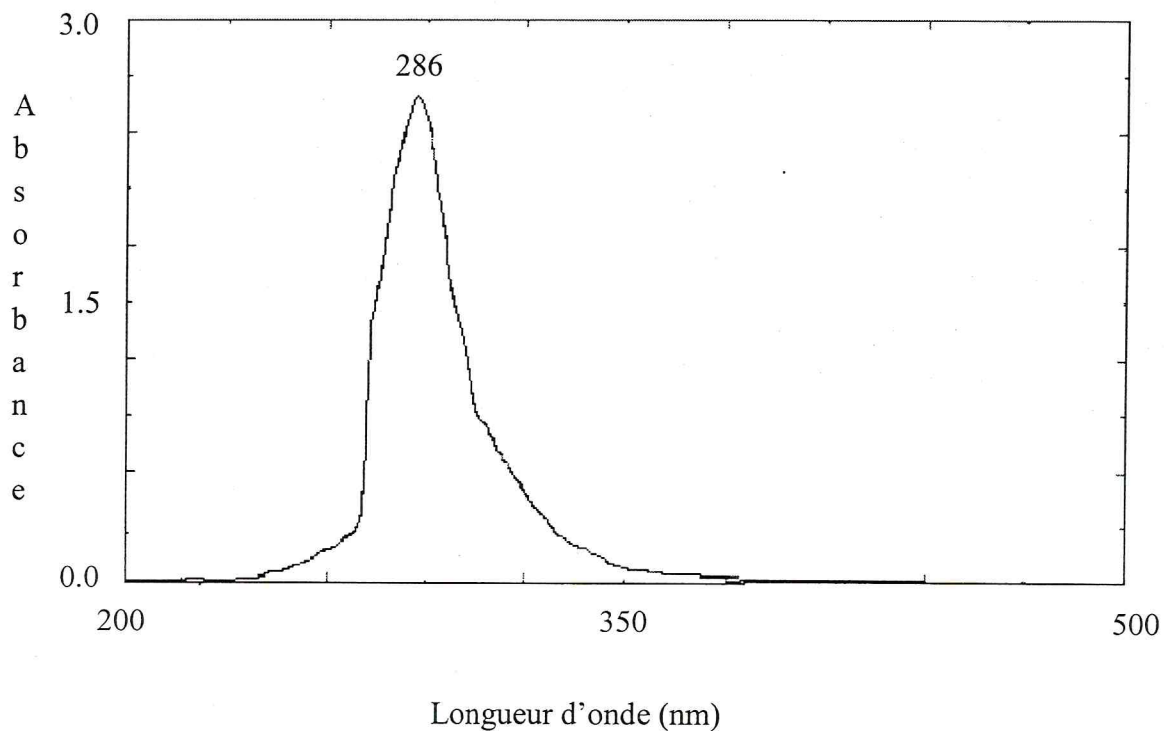


Figure II-2 : Spectre UV-Visible de la Trenpy dans le méthanol

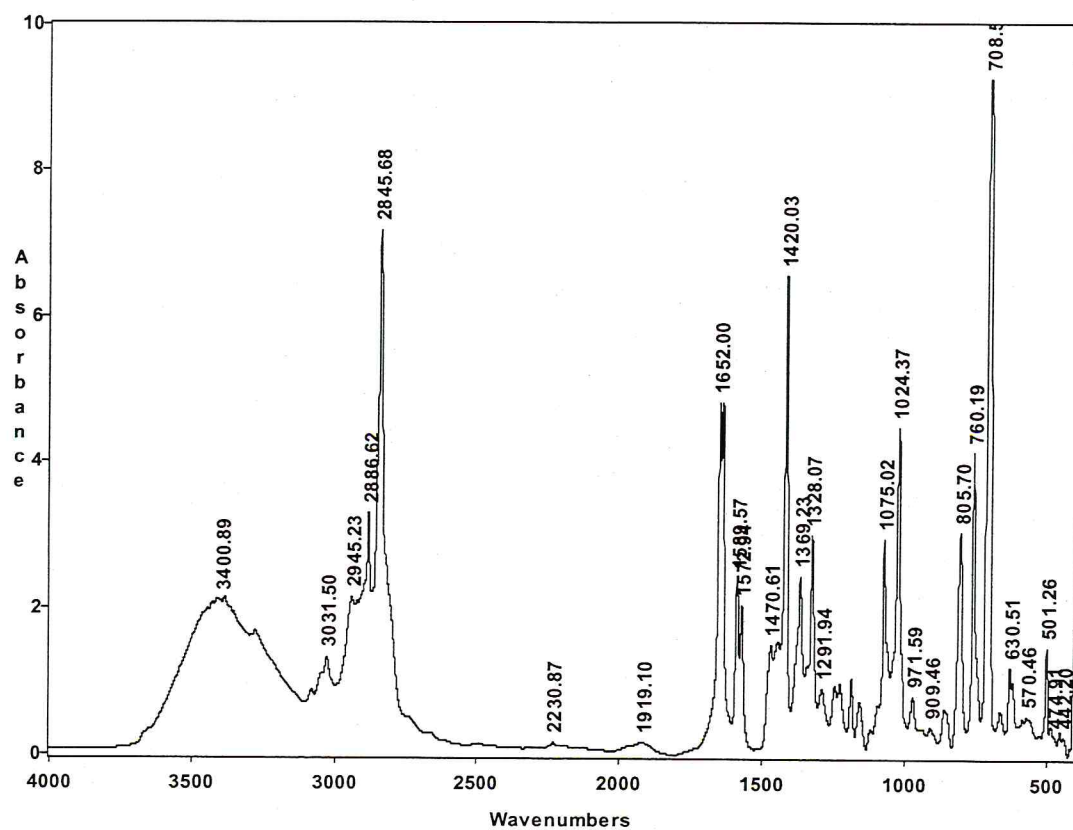
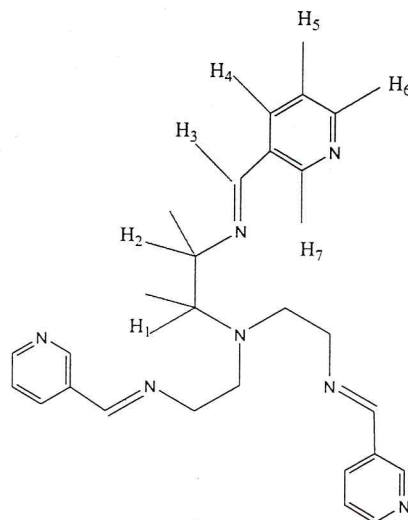


Figure II-3 : Spectre FTIR de la Trenpy obtenu en pastille KBr

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton en solution dans le chloroforme, représenté sur la figure II-4, a permis d'identifier les différents protons de la trenpy (tris(3-(2-aminoethylimino)pyridine). Les déplacements chimiques ainsi que leur attribution sont regroupés dans le tableau II et illustrés par le schéma ci-dessous :



On observe ainsi, un triplet à $\delta = 2.97$ ppm d'intégration deux, correspondant au signal du proton H₁ du groupement méthylène [10], de même pour le triplet situé à $\delta = 3.77$ ppm d'intégration deux qui correspond au signal du proton H₂ de l'autre groupement méthylène.

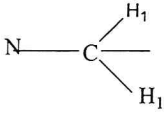
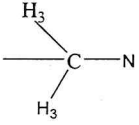
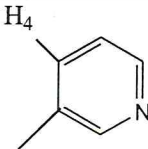
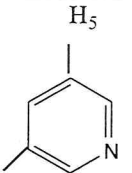
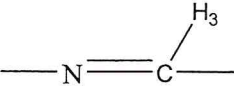
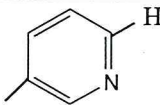
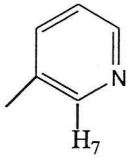
Le signal situé à $\delta = 7.28$ ppm d'intégration un, est attribué au proton H₄ du noyau pyridinique, ce dernier signal est dédoublé par couplage avec H₅ d'où le multiplet observé.

Un autre multiplet observé à $\delta = 7.97$ ppm d'intégration un, est attribué au proton H₅ du cycle pyridinique.

Le proton imine donne un signal singulet à $\delta = 8.18$ ppm et dont l'intégration correspond à un proton.

On observe un multiplet à $\delta = 8.5$ ppm d'intégration un, correspondant au proton H₆ et un signal situé à $\delta = 8.6$ ppm, attribué au proton H₇. Ces deux derniers signaux sont fortement déblindés du fait de la présence de l'azote voisin.

Tableau II : Déplacements chimiques des protons de la trenpy

Attributions	δ (ppm)	Intégrations	Signaux
	2.92	2 H	Triplet
	3.68	2 H	Triplet
	7.25	1 H	Deux doublets
	7.91	1 H	Deux doublets
	8.16	1 H	Singulet
	8.56	1 H	Multiplet
	8.68	1 H	Multiplet

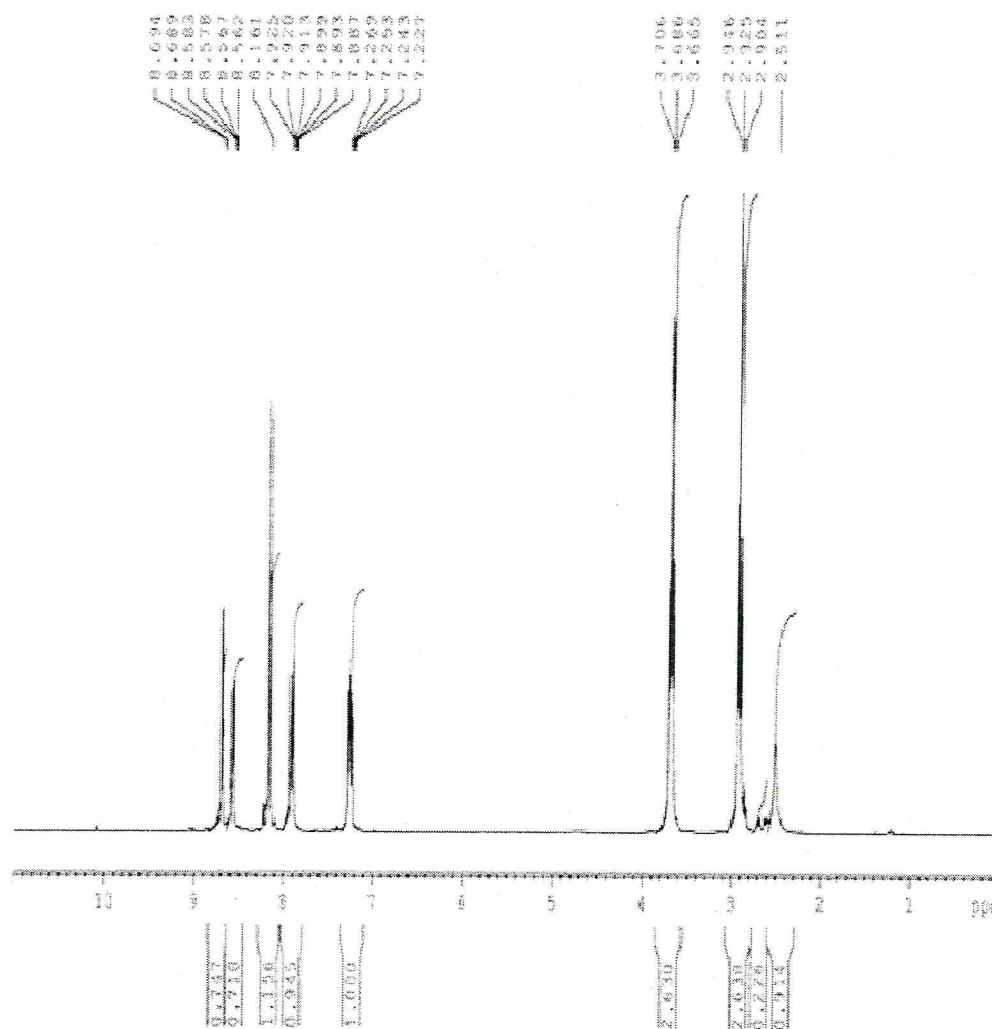


Figure II-4 : Spectre RMN du proton de la Trenpy en solution dans le chloroforme à 300 MHz

II-3- Synthèse et caractérisation du ligand dérivant de la condensation de tris(2-aminoéthyl)amine avec l'isophtalique dicarboxaldéhyde : DiTrenal (L2)

La synthèse de ce ligand est faite par condensation de la tren avec l'isophtalique dicarboxaldéhyde. L'éthanol a été utilisé comme solvant.

Le mélange réactionnel est réalisé comme ceci :

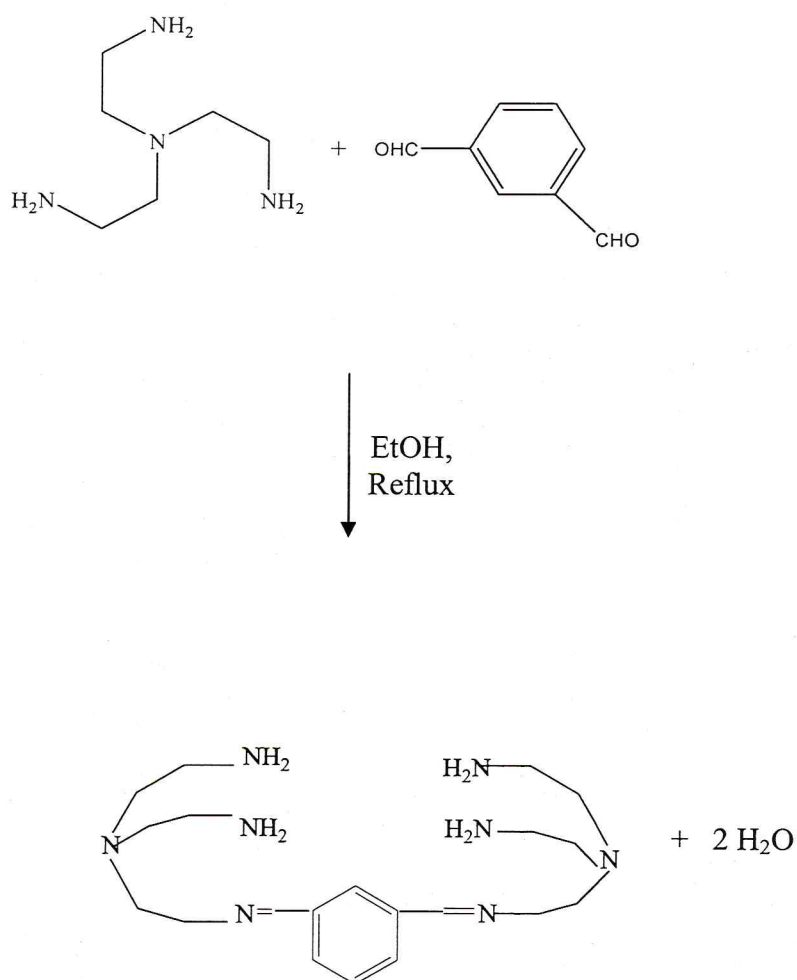


Figure II-5 : Schéma réactionnel de la Synthèse du ligand diTrenal (L2)

Mode opératoire

A une solution de 13,40 ml de tren (4 équivalents, 89.5 mmol) dans 20 ml d'éthanol maintenue sous agitation et chauffage laquelle on a ajouté, goutte à goutte et pendant une heure, une solution de 3g (22.36 mmol), l'isophthalic dicarboxaldéhyde dans 20 ml d'éthanol. Le mélange est porté au reflux pendant 8 heures. La solution est alors légèrement jaune. On concentre la solution, le précipité blanc est récupéré par filtration et séché sous vide. (m= 2.61 g, Rendement = 30%, Température du fusion : 171.7°C).

II-3-1 Résultats et discussions :

Le ligand a été caractérisé par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformé de Fourier et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton.

Le spectre IR est représenté dans la figure (II-6). Les principales bandes de vibration sont reportées dans le tableau II.

Dans le domaine des grandes énergies, on observe deux bandes à 3282 et 3384 cm^{-1} dues aux vibrations d'élongation de la liaison N-H du groupement NH_2 de la tren, ainsi une bande de faible intensité à 3057 cm^{-1} due aux vibrations d'élongations de la liaison C-H du cycle aromatique [1-3]. On observe dans la région 2904-2877 cm^{-1} deux bandes dues aux vibrations d'élongation asymétrique ($\gamma_{\text{as}} \text{CH}_2$) et symétriques ($\gamma_{\text{s}} \text{CH}_2$) respectivement [6].

Une bande intense située vers 1646 cm^{-1} , due à la vibration d'élongation de la liaison C-N du groupement azométhine [2-3]. On observe pas la bande du groupement carbonyle caractéristique de l'isophthalic dicarboxaldéhyde.

On observe à 1434 cm^{-1} un signal attribué aux vibrations d'élongation de la liaison C=C du cycle aromatique [7]. Dans la région 906-693 cm^{-1} apparaissent plusieurs bandes, d'intensité variable, dues aux vibrations de déformation C-H du cycle aromatique [7].

Dans le domaine de faibles énergies on observe deux bandes 555-445 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison C-C du cycle aromatique [3].

Tableau III : Principales bande d'absorption du ligand L2

Attributions	ν (cm ⁻¹)
ν (N-H) de NH ₂	3282 3384
ν (C-H) du cycle aromatique	3057
ν_{as} (CH ₂)	2904
ν_{s} (CH ₂)	2877
ν (C=N) imine	1646
δ (C=C)	1434
δ (C-H)	926 800 746 693 661

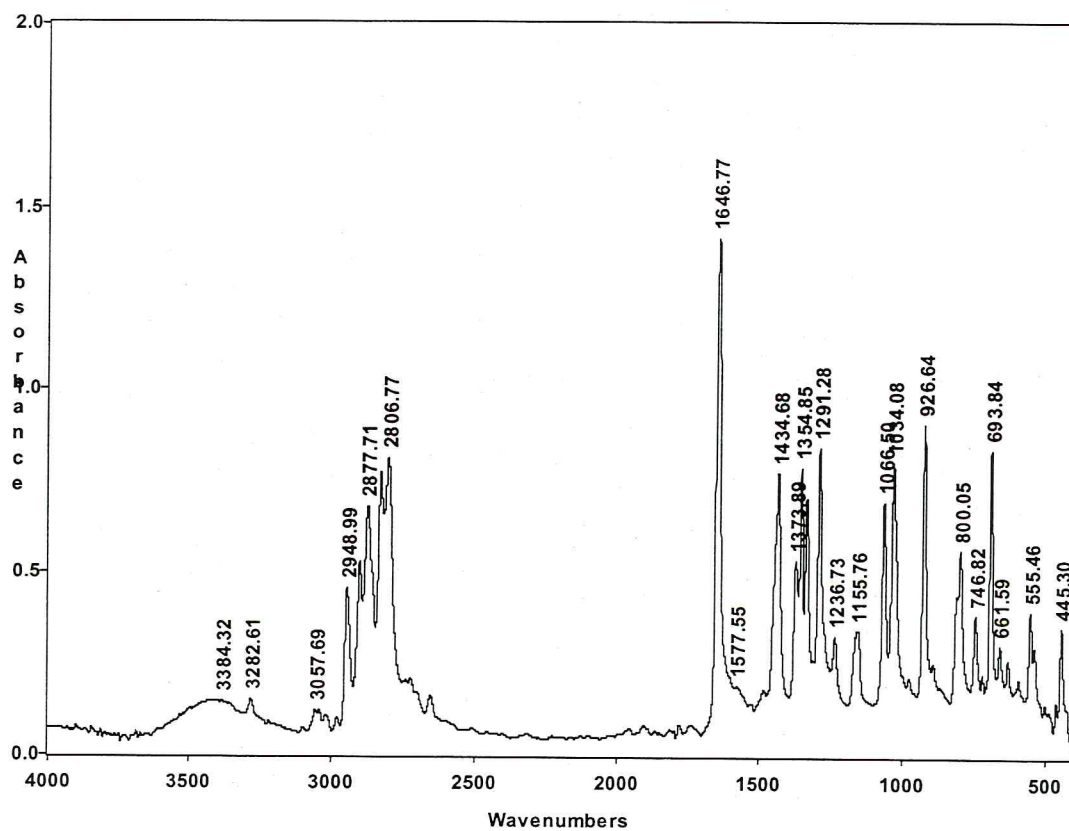
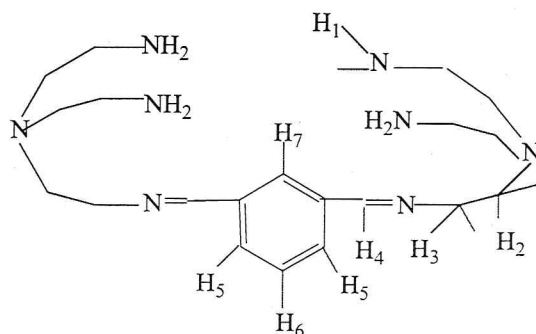


Figure II-6 : Spectre FTIR du ligand L2 en pastille KBr

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton en solution dans le chloroforme, représenté sur la figure II-7, a permis d'identifier les différents protons de ligand L2. Les déplacements chimiques ainsi que leurs attributions sont regroupés dans le tableau IV et illustrés par le schéma ci-dessous :



On observe sur le spectre, un triplet à $\delta = 2.80$ ppm d'intégration trois, correspondant au déplacement chimique du proton H₁ du groupement amine (NH₂).

Deux signaux à $\delta = 3.24$ et à $\delta = 3.76$ d'intégration deux, correspondant respectivement à H₂ et H₃ du groupement méthylène.

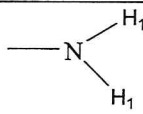
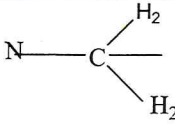
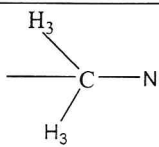
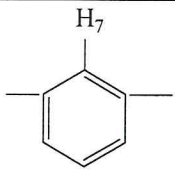
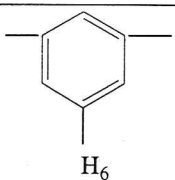
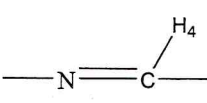
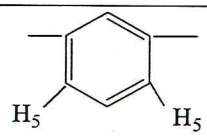
Un signal singulet à $\delta = 5.33$ ppm d'intégration un, est attribué à H₇ du cycle aromatique.

Un triplet situé à $\delta = 7.52$ ppm d'intégration un, correspond à H₆ du cycle benzénique.

Le proton imine H₄ donne un signal singulet situé à $\delta = 7.59$ ppm et dont l'intégration correspond à un proton.

On observe un signal à $\delta = 8.19$ ppm d'intégration deux correspond au proton H₅ du noyau aromatique, ce dernier est dédoublé par couplage avec H₆ d'où le multiplet observé.

Tableau IV : Déplacements chimiques des protons du ligand L2

Attributions	δ (ppm)	Intégrations	Signaux
	2.80	2 H	Triplet
	3.24	2 H	Triplet
	3.76	2 H	Triplet
	5.33	1 H	Singulet
	7.52	1 H	Triplet
	7.59	1 H	Singulet
	8.19	2 H	Deux doublets

II-4 Synthèse et caractérisation de N_1, N_1, N_1 - tétrakis(2-tris(3-bis(2-aminoethylimino)benzyl)phénol) : diTrenaltétraSal (L3)

La synthèse de ce ligand est faite par la condensation du ligand L2 avec le salicyaldéhyde, l'éthanol est utilisé comme solvant.

Le bilan de la réaction est donné par :

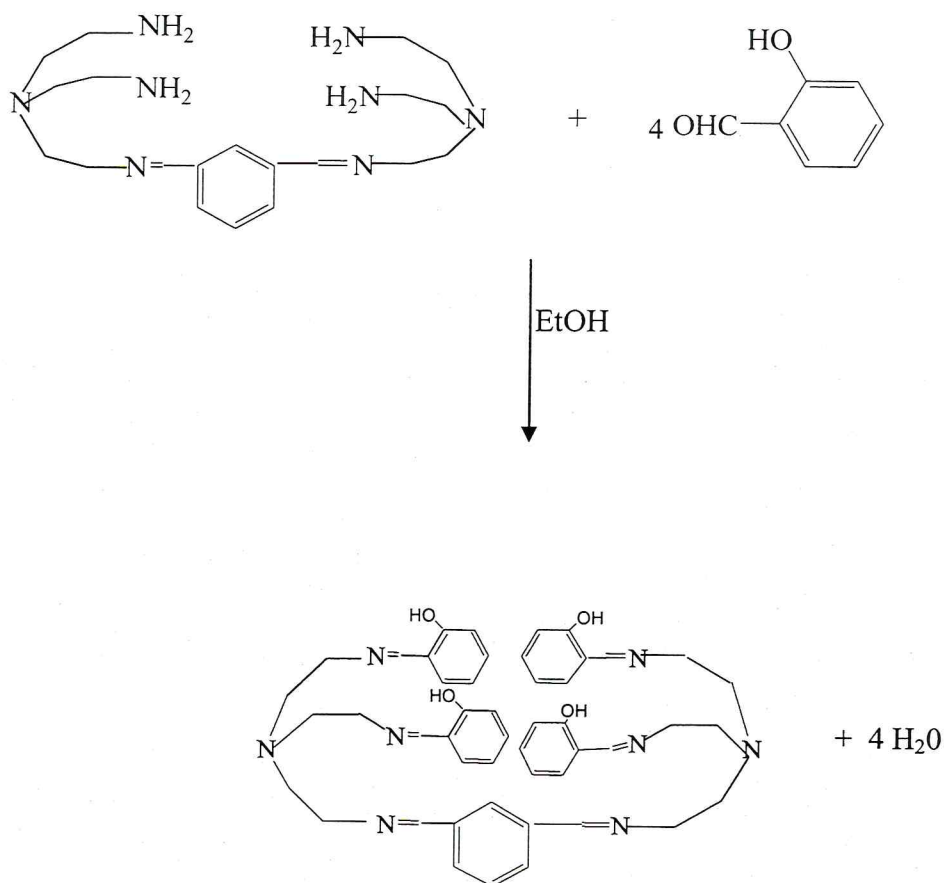


Figure II-8: Schéma réactionnel de la synthèse du ligand diTrenAltétraSal (L3)

Mode opératoire :

On met 1g de L2 (2.54 mmol) dans 30 ml d'éthanol sous agitation, on ajoute 1.04 ml de salicylaldéhyde (10.18 mmol, 4 équivalent) dans 10 ml d'éthanol, le mélange devient jaune immédiatement. Le mélange est porté au reflux durant 16 heures. La solution devient marron, on évapore le solvant à sec. On obtient un liquide visqueux de couleur marron. (m= 2,51g, rendement= 14%. Indice de réfraction=1.5764 à T°= 24°C).

II-4-1 Résultats et discussions

Le ligand L3 est un liquide visqueux de couleur marron, il est caractérisé par spectroscopie d'absorption infrarouge et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton.

Le spectre IR est représenté dans la figure II-7. Les principales bandes de vibration sont regroupés dans le tableau V.

On observe dans le domaine des grandes énergies, une bande large à 3415 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison O-H [3]. A 3066 cm^{-1} une bande de faible intensité due aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du cycle aromatique [1-3].

Deux bandes, à 2975 cm^{-1} et 2889 cm^{-1} sont observées et qui correspondent respectivement aux vibrations d'élongation asymétriques ($\gamma_{\text{as}} \text{CH}_2$) et symétriques ($\gamma_{\text{s}} \text{CH}_2$) du groupement méthylène [6].

Une bande à 1644 cm^{-1} de forte intensité est due à la vibration d'élongation de la liaison C=N du groupement azométhine [7], on observe une bande à 1664 cm^{-1} qui correspond à l'aldéhyde du salicylaldéhyde restant, et aussi le spectre RMN montre que le produit n'est pas pur.

Les bandes enregistrés dans la région 1581–1458 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique [7]. Dans la région 883-665 cm^{-1} apparaissent plusieurs bandes, d'intensités variables, dues aux vibrations de déformation C-H du cycle aromatique [7]. Des bandes dans le domaine de faibles énergies 562_443 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison C-C du cycle aromatique [3].

Tableau V : Principales bande d'absorption du ligand L 3

Attributions	ν (cm ⁻¹)
ν (O-H)	3415
ν (C-H) du cycle aromatique	3066
ν_{as} (CH ₂)	2975
ν_{s} (CH ₂)	2884
ν (C=N) imine	1644
ν (C=C)	1581 1458
δ (C-H)	883 762 710 665
δ (C-C)	562 443

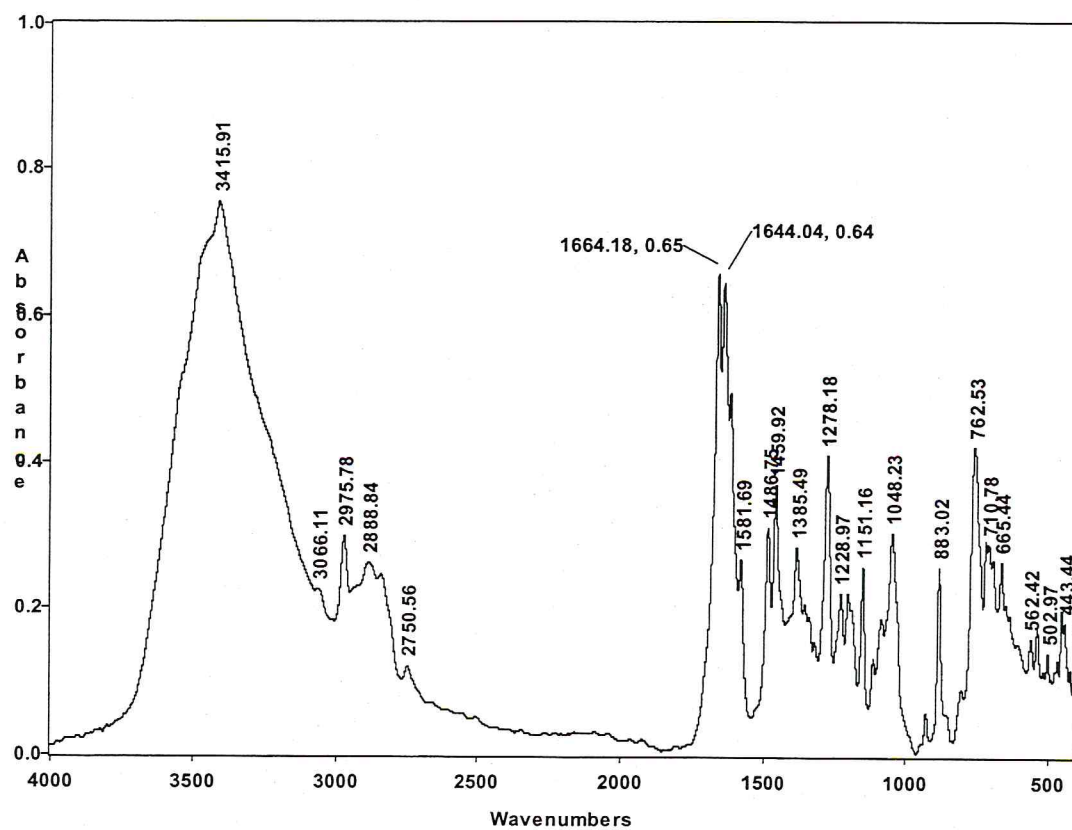


Figure II-9 : Spectre FTIR du ligand L3 en pastille KBr

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton en solution dans le chloroforme a permis d'identifier les différents protons de ligand L3. Les déplacements chimiques et leur attribution sont regroupés dans le tableau VI et illustrés par la figure ci-dessous :

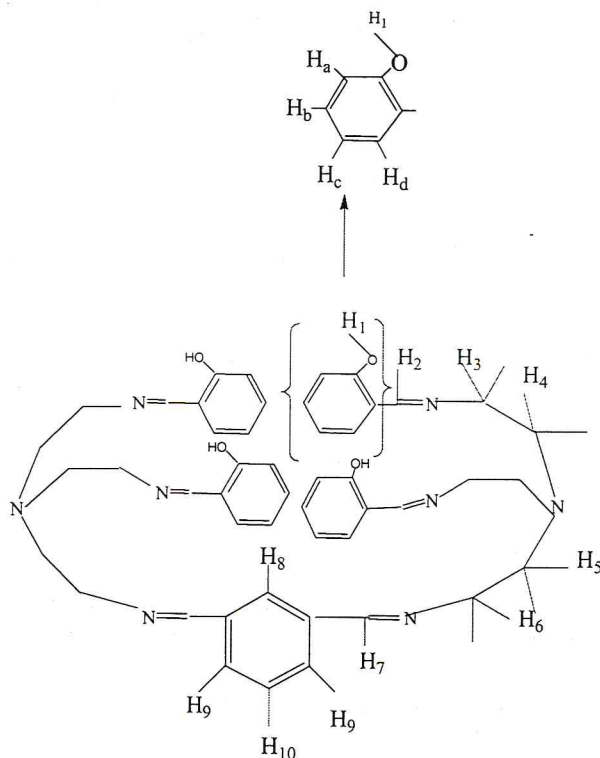
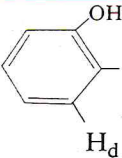
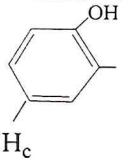
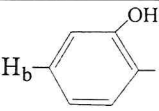
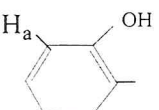
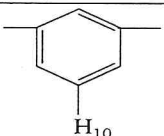
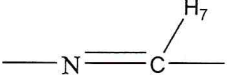
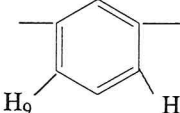

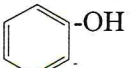


Tableau VI : Déplacements chimiques des protons du ligand L3

Attributions	δ (ppm)	Intégrations	Signaux
	2.83	2 H	Triplet
	3.52	2 H	Triplet
	5.28	1 H	Singulet

	6.59	1 H	Doublet
	6.98	1 H	Multiplet
	7.25	1 H	Deux doublet
	7.53	1 H	Multiplet
	7.71	1 H	Multiplet
	7.82	1 H	Singulet
	8.14	2 H	Deux doublets
	8.36	1 H	Singulet
	9.88	1 H	Singulet

II-5 Synthèse et caractérisation de tris(1-(2-hydroxybenzylidène) aminoéthylimino): Trensals (L4)

La synthèse de ligand L4 est fait par condensation de tren avec du salicyaldéhyde avec utilisation de l'éthanol comme solvant.

Cette synthèse peut être envisagée selon le schéma réactionnel suivant :

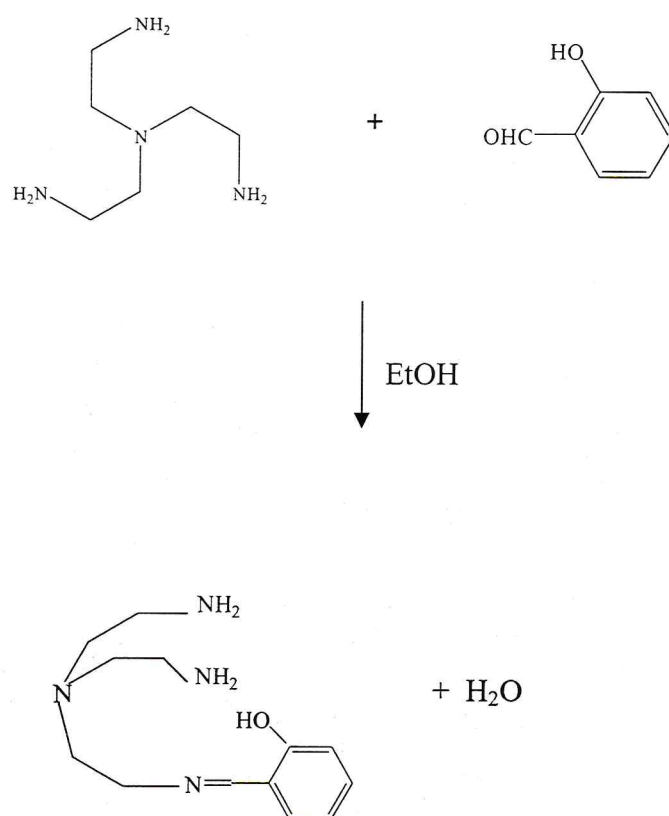


Figure II-10 : Schéma réactionnel de la synthèse du ligand Trensals (L4)

Mode opératoire :

Dans un ballon bicol de 250 ml, équipé d'un réfrigérant, on a introduit une solution de tren (12.03 ml, 85.48 mmol, 3 éq) dans 20 ml d'éthanol. La solution de 3 ml de salicyaldéhyde (28.49 mmol) est ajoutée goutte à goutte pendant 1 heure. La solution devient jaune instantanément. Le mélange est porté au reflux durant 12 heures. On évapore le solvant. On obtient un liquide visqueux de couleur orange (m= 5,7 g, rendement= 79%).

II-5-1- Résultats et discussions

Le liquide visqueux est caractérisé par spectroscopie d'absorption infrarouge et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton.

Le spectre IR est représenté dans la figure II-9

Dans le domaine des grandes énergies, on observe une bande large d'intensité moyenne à 3474 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison OH [3].

Deux bandes, à 2948 cm^{-1} et 2869 cm^{-1} , sont représentées et qui correspondent respectivement aux vibrations d'élongation asymétriques ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) et symétriques ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) du groupement méthylène [6].

On observe une bande à 1645 cm^{-1} de forte intensité qui est due à la vibration d'élongation de la liaison C=N du groupement azométhine [7].

La bande de faible intensité à 1065 cm^{-1} et celle de forte intensité à 1032 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C-N.

Dans la région $925\text{-}692\text{ cm}^{-1}$ apparaissent plusieurs bandes, d'intensités variables, dues aux vibrations de déformation C-H du cycle aromatique [7]. Les signaux enregistrés dans la région $554\text{-}419\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux vibrations de déformation des liaisons C-C du cycle aromatique [3].

Tableau VII : Principales bande d'absorption du ligand L4

Attributions	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$\nu(\text{O-H})$	3474
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2948
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2869
$\nu(\text{C=N})$ imine	1645
$\nu(\text{C-N})$	1065
$\delta(\text{C-C})$	554
	419

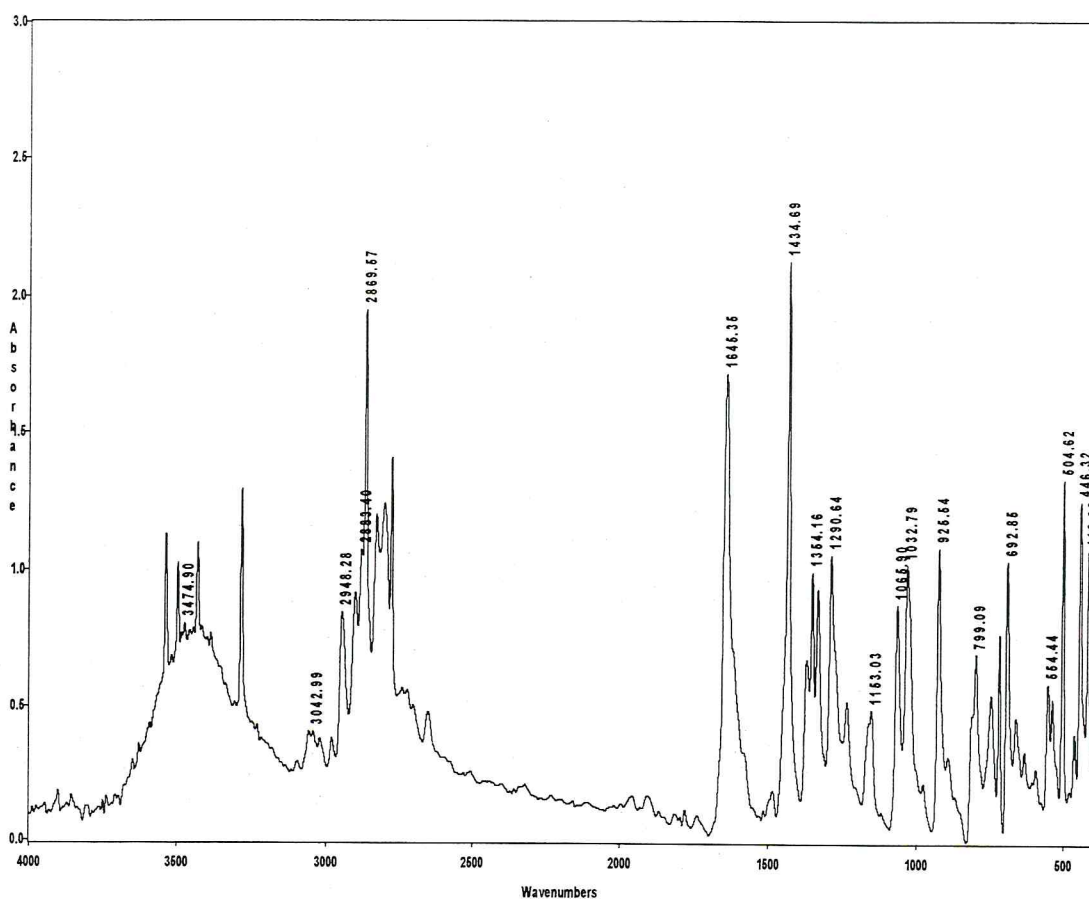


Figure II-11 : Spectre FTIR de ligand Trensar (L4) en pastille KBr

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton en solution dans le chloroforme a permis d'identifier les différents protons du ligand L4. Les déplacements chimiques et leur attribution sont regroupés dans le tableau VIII et illustrés par la figure ci-dessous :

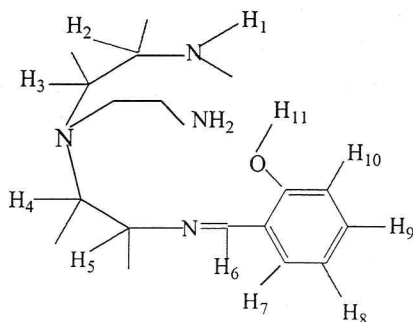
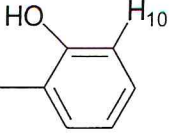
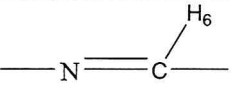
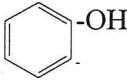


Tableau VIII : Déplacements chimiques des protons du ligand L4

Attributions	δ (ppm)	Intégrations	Signaux
	1.23	2 H	Triplet
	2.57	2 H	Triplet
	2.77	2 H	Triplet
	6.87	1 H	Doublet dédoublé
	6.97	1 H	Multiplet
	7.26	1 H	Doublet

	7.31	1 H	Doublet
	7.37	1 H	Singulet
	8.40	1 H	Singulet

II-6- Synthèse et caractérisation du ligand TrenTerAAQ (L5) :

La synthèse du ligand L5 a été réalisée en deux étapes et peut être envisagée selon le schéma présenté dans la figure II-10

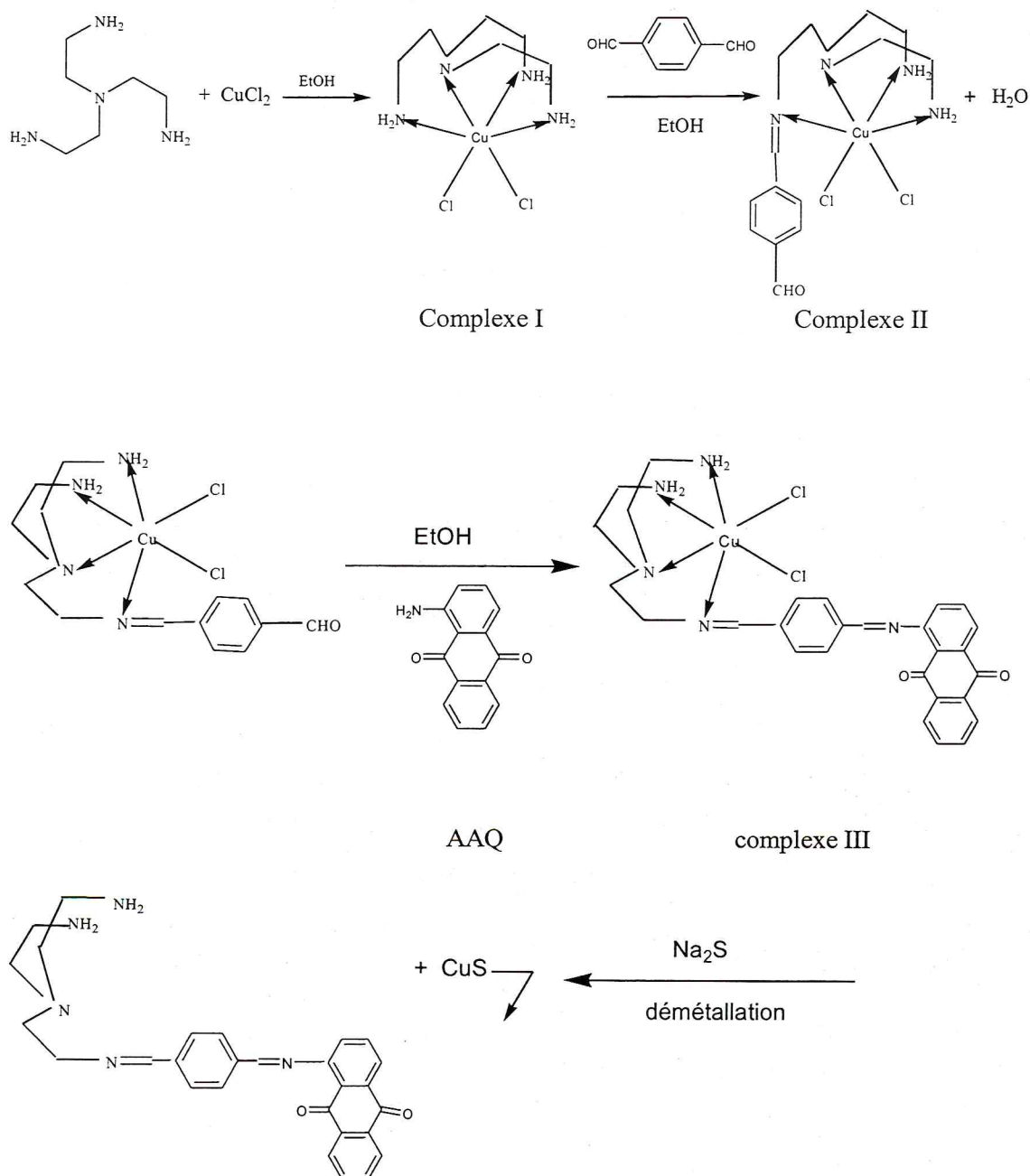


Figure II-12 : Synthèse du ligand TrenTerAAQ (L5).

Première étape : Synthèse d'un complexe intermédiaire**➤ Synthèse du complexe de CuII de N1, N1, N1-tris (4-(2-aminoethylimino) benzaldéhyde**

Lors de cette première étape, on prépare un complexe de Cu (II) avec le ligand tren, (complexe I, fig. II-12). Ce dernier complexe subit une réaction de condensation du téréphthalaldéhyde sur l'amine condensée formant un complexe (complexe II, fig. II-12). La synthèse se fait dans l'éthanol.

Mode opératoire :

A une solution de 30.35 ml de tren (22.36 mmol) dans 10 ml d'éthanol, on rajoute 3.08 g (22.36 mmol) de CuCl₂ anhydre dans 30 ml d'éthanol, la solution se colore instantanément en bleu. Le mélange est mis au reflux durant 40 minutes. On ajoute 3 g (22.36 mmol) de téréphthalaldéhyde dans 60 ml d'éthanol. Le mélange devient vert. Le mélange réactionnel est porté au reflux durant 6 heures. On concentre la solution, il y'a apparition d'un précipite vert hygroscopique (m=5.15 g, R=53.36%)

Deuxième étapes: Synthèse et caractérisation du ligand (L5)**➤ Synthèse et caractérisation du ligand TrenTerAAQ (L5)**

On fait réagir la 1-aminoanthraquinone sur le complexe préparé dans la Première étape (complexe II), il y'a formation d'une nouvelle fonction imine par condensation de la AAQ sur la fonction carbonyle. Le complexe formé (complexe III, fig. II-12) est ensuite démétallé pour obtenir le ligand recherché L5.

Mode Opératoire :

On ajoute 4.98 g (22.36 mmol) d'AAQ dans 50 ml d'éthanol à une solution de 5g (22.36 mmol) de Cu-ligand (complexe II) dans 40 ml d'éthanol. La solution se colore instantanément en rouge brique. Le mélange réactionnel est agité et maintenu sous reflux pendant 5 heures. La solution est concentrée.

Le précipité est dissout dans 10 ml de chloroforme. La solution obtenu est traitée par 5ml d'une solution aqueuse contenant 1.45g de Na₂S (1éq, soit un excès). Après agitation est séparation des phases On observe un précipité noir de sulfure de cuivre.

La phase organique est récupérée, séchée avec Na_2SO_4 , et évaporé à sec. Le solide obtenu est recristallisé dans 5ml d'éthanol à chaud. On obtient un solide rouge brique ($m= 2.48\text{g}$, rendement= 23%).

II-6-1 Résultats et discussions

Le ligand L5 obtenu à l'état solide a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption ultraviolet-visible, fluorescence, spectroscopie infrarouge et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton.

Les spectres électroniques d'absorption du ligand L5 en solution dans l'éthanol sont représentés sur les figures « II-13 et II-14 ». Le spectre de ligand L5 montre deux bandes, l'une à 294 nm (2.22) attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de groupement azométhine, et une autre à 475nm (1,73) attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement azométhine, alors qu'on observe trois bandes dans le spectre de la 1-aminoanthraquinone à 471 (1.30), 305 (0.94) et 282 nm (1.39). Dans le spectre IR représenté dans la figure (II-15) on remarque l'apparition d'une bande vers 1637 cm^{-1} caractéristique de la fonction imine [7].

Le spectre de la fluorescence du ligand L5 à l'état solide (excité à $\lambda_{\text{excit}}= 450\text{ nm}$), représenté sur la figure (II-16), montre une bande à plusieurs niveaux qui fluoresce à $\lambda= 607\text{ nm}$

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton en solution dans le chloroforme a permis d'identifier les différents protons de ligand L5. Les déplacements chimiques et leurs attributions sont regroupés dans le tableau IX et illustrés par le schéma ci-dessous :

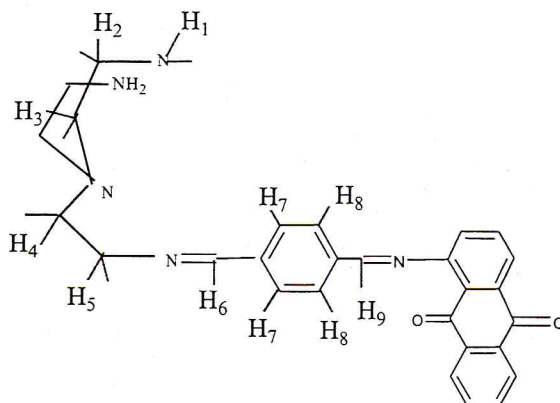
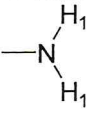
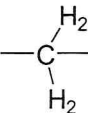
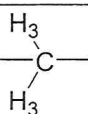
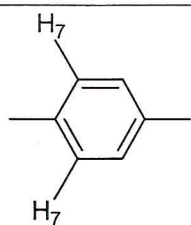
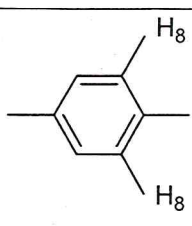
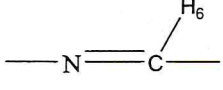


Tableau IX : Déplacements chimiques des protons du ligand L5

Attributions	δ (ppm)	Intégrations	Signaux
	1.25	2 H	Triplet
	2.78	2 H	Triplet
	3.76	2 H	Triplet
	7.76	2 H	Multiplet
	7.76	2 H	Multiplet
	8.18	1 H	Singulet

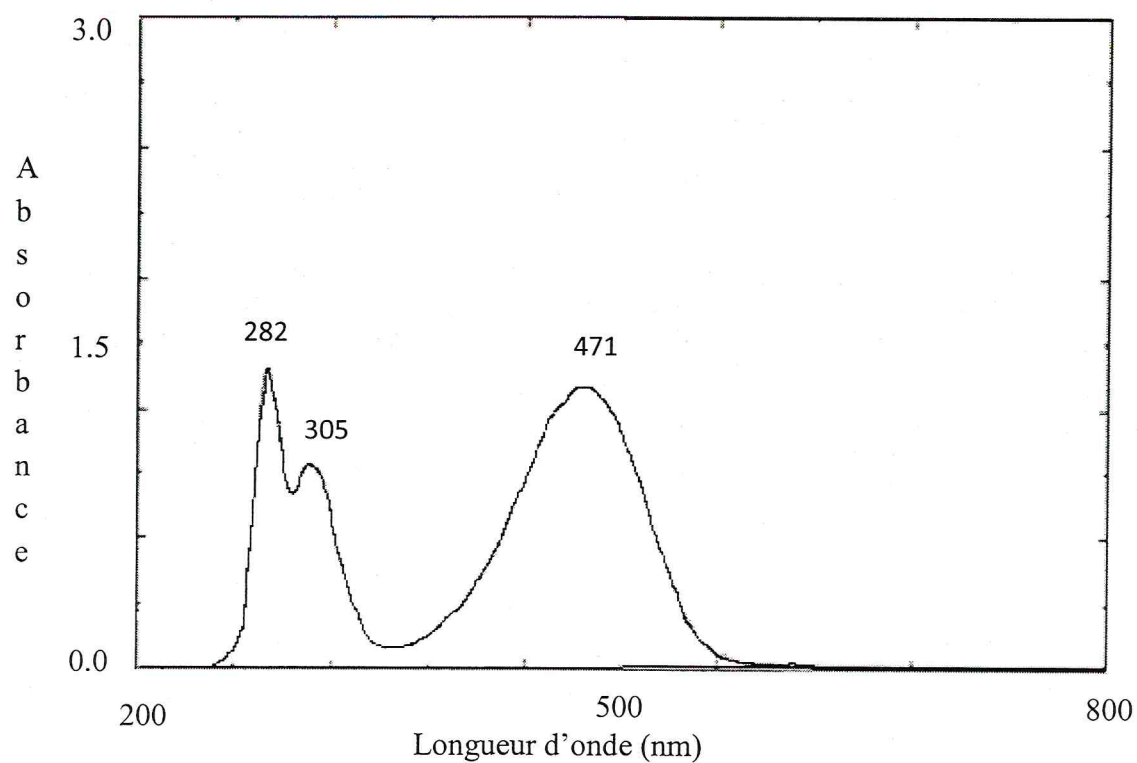


Figure II-13: Spectre électronique d'absorption de 1-aminoanthraquinone dans l'éthanol

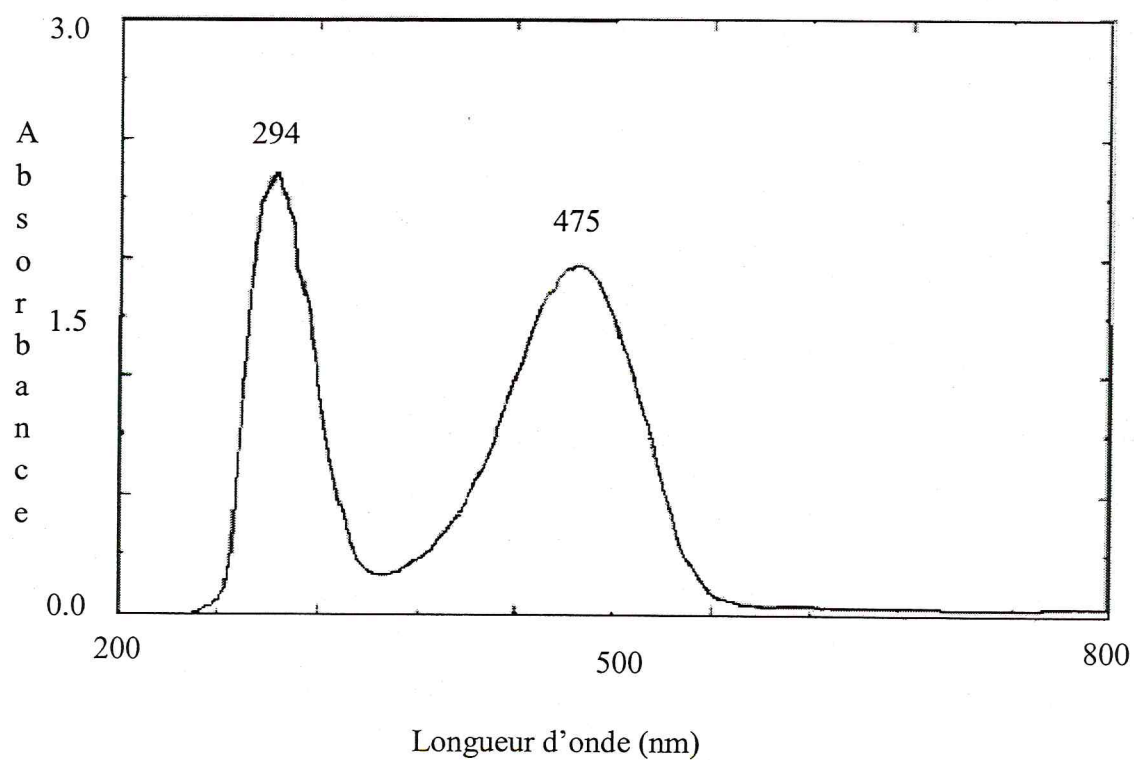


Figure II-14 : Spectre électronique d'absorption de L5 dans l'éthanol

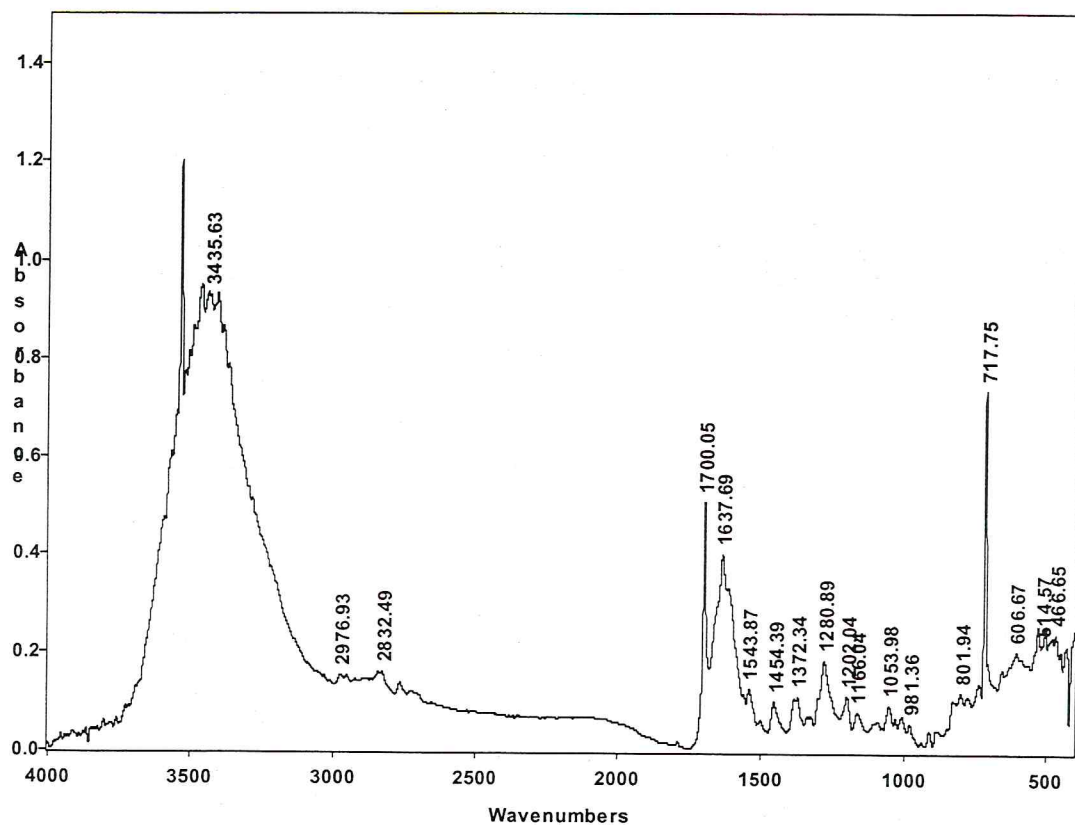


Figure II-15 : Spectre FTIR du ligand TrenTerAAQ (L5) en pastille KBr

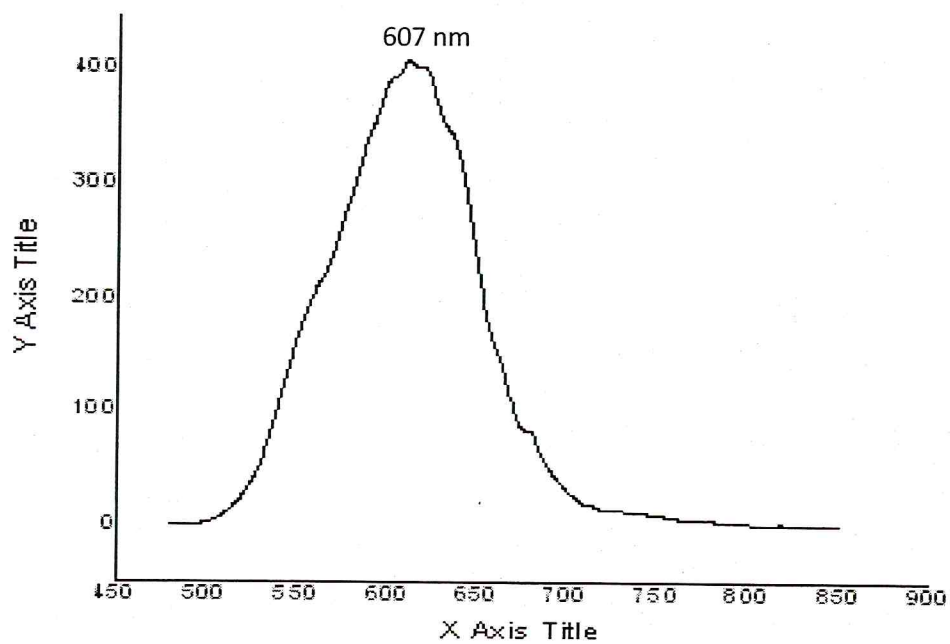


Figure II-16 : Spectre de la fluorescence du ligand TrenTerAAQ (L5)

II-7- Conclusion

On a réalisé la synthèse des différents ligands aromatiques de types bases de Schiff obtenus par condensation d'une amine aliphatique tri(2-aminoethyl)amine, et d'aldéhydes aromatiques : 3-pyridine carboxaldéhyde, isophthalic carboxaldéhyde, salicylaldéhyde et téréphtalaldéhyde. Dans le but de développer des senseurs chimiques par fluorescence nous avons réalisé la synthèse d'un ligand sur lequel est attachée un fluorophore dérivant de l'antraquinone. Les analyses spectroscopiques IR, UV-visible et plus particulièrement la RMN de ^1H sont en accord avec la structure proposée pour ce ligand, toutefois, on note la présence d'impuretés liées aux réactifs de départ.

La synthèse des ligands $\text{N}_1, \text{N}_1, \text{N}_1$ -tris-(3-(2-aminoethylimino)pyridine) et diTrenal était un succès, l'analyse spectrale IR et RMN est en accord avec les structures proposées pour ces ligands.

La spectroscopie FTIR et la RMN ont montré un mélange de produits de départ avec les produits obtenus pour les ligands $\text{N}_1, \text{N}_1, \text{N}_1$ -tétrakis(2-tris(3-di(2-aminoethylimino)benzyl)phénol), tris(1-(2-hydroxybenzylidène)aminoethylimino) et le TrenTerAAQ. L'analyse spectrale est en accord avec les structures proposées.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] M. Silverstein, G.C. Basler et T.C. Marill, *Identification spectrométrique des composés organiques, le Boeck et Larcier*, 5^{ème} ED. Paris, **1998**.
- [2] M. Hess, H. Meier et B. Zeeh, *Méthodes spectroscopique pour la chimie organique*, Masson, Paris, **1997**.
- [3] G. Socrate, J. Wiley and Sons, *Infrared characteristic group frequencies*, Chichester, Newyork, **1980**.
- [4] G. Annibale, G. Marangoni, B. Pitteri, F. Visentin et T. Babbo, *Trens, Chem.* **2000**, 25, 485-489.
- [5] M. Abd-Elzaher, J. Chin, Soc, **2001**, 48, 153-158.
- [6] A. Choudhury, B. Geetha, N. R. Sangeetha, V. Kavita, V. Susila et S. Lal, *J. Coord. Chem.*, **1999**, 48, 87-95.
- [7] M. Boca, P. Borqn, R. Boca, H. Fuves, G. Kickelbick, *Tetrahedron*, W. Linert et I.S Voboda, *Inorg.Chem.*, **2000**, 39, 3205-3212.
- [8] M. Boca, D. Valigura et W.Linert, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 3205-3212.
- [9] R. J. H. Clark et C. S. Williams, *spectrochim. Acta*, 22, **1966**, 1081.
- [10] D. Canet, *La RMN, concepts et methods*, InterEd., Paris, **1991**.

Chapitre III :
Synthèse et caractérisation
des complexes

III-1 Introduction

Les complexes de métaux de transition sont l'objet de travaux de recherche du fait de leurs nombreuses applications industriels et biologiques [1]. Citons à titre d'exemples, leurs applications comme catalyseurs pour beaucoup de réaction organique, comme modèles pour des sites actifs des métalloenzymes, dans l'optique, en exploitant la luminescence de ces complexes, ainsi que comme réactifs de clivage de l'ADN [2-6].

Le cuivre à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il joue un rôle important dans plusieurs processus biologique à cause de ces différents états d'oxydation [7-9]. Les complexes de cuivre ont montré des propriétés pharmacologiques très intéressantes notamment anticancéreuses [10], antibactériennes [11] et antifongiques [12], ils servent également de modèles pour mimer les systèmes biologiques du cuivre.

Le ruthénium est un métal de transition rare, associé aux minerais du platine, il est utilisé comme catalyseur. Les complexes de ruthénium sont activement étudiés dans le domaine de l'énergie solaire et recherchés pour leurs propriétés anticancéreuses possibles [13].

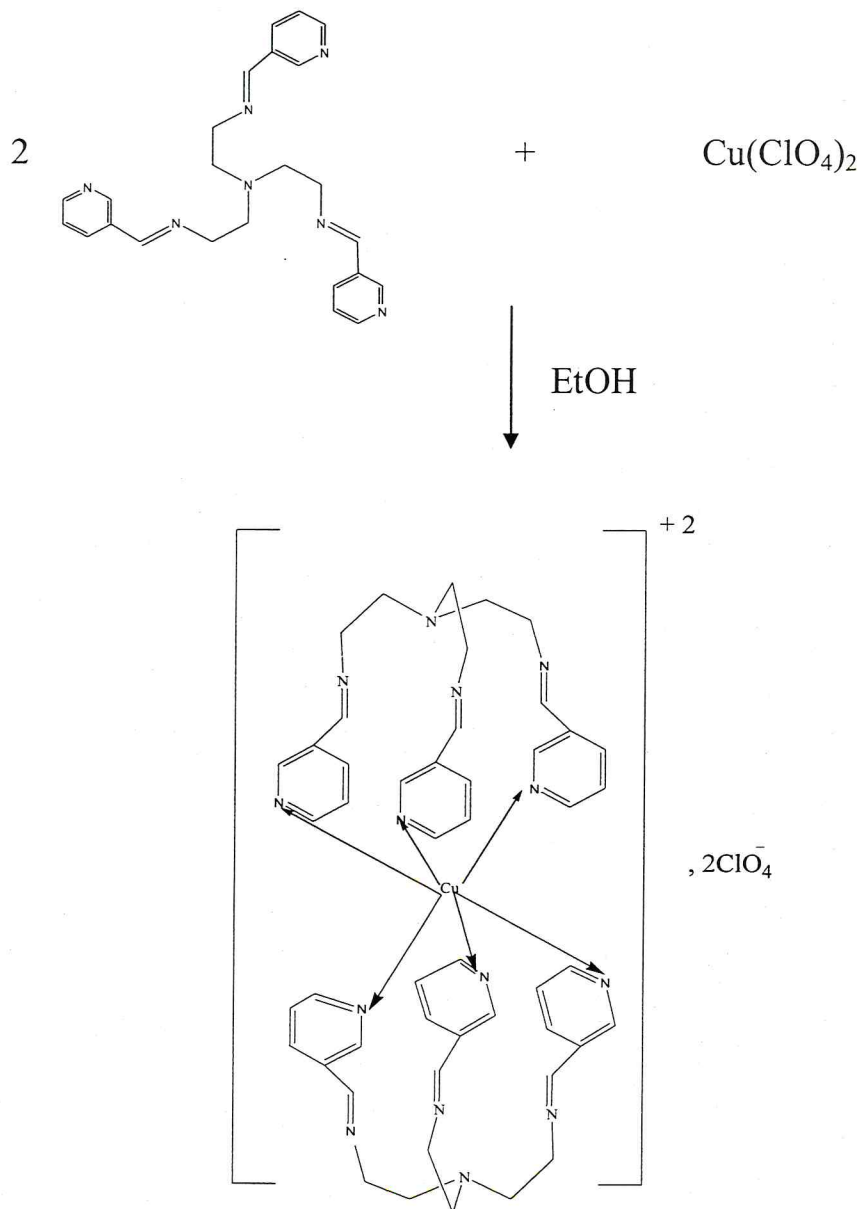
Dans ce dernier chapitre de notre travail, On s'est intéressé à la synthèse de complexe de Cu (II) avec le ligand Trenpy, ainsi que les complexes de Ru (III) et de Cu (II) avec le ligand TrenTerAAQ obtenu par condensation de la tren avec le téréphtalaldéhyde et la 1-aminoanthraquinone.

La tentative de synthèse d'un complexe de Cu (II) par effet Template avec la tren et la 3-pyridinecarboxaldéhyde n'a pas donné le résultat attendu.

III-2 Synthèse d'un complexe de Cu (II) de la N₁, N₁, N₁-tris(3-(2-aminoethylimino)pyridine)

Ce complexe a été préparé à l'air libre en utilisant le perchlorate de cuivre ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$) et le ligand trenpy.

Le bilan de la réaction est proposé comme suit :



Mode opératoire :

A une solution de 1ml de ligand trenpy (3.83 mmol) dans 10 ml d'éthanol, maintenue sous agitation, est rajoutée une solution de perchlorate de cuivre (II) (0.84 g, 3.83 mmol, 1 équivalent) dans 20 ml d'éthanol, le mélange réactionnel se colore instantanément en vert. Le mélange est maintenu sous reflux durant une heure. Après refroidissement, la solution est concentrée. Le résidu vert est récupéré et séché sous vide ($m = 0.63$ g, 1.32 mmol, Rendement = 41%, Température de fusion = 217.2 °C).

III-2-1 Résultats et discussions :

Le complexe obtenu est un solide vert. Il a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption ultraviolette-visible et spectroscopie infrarouge.

Le spectre UV-visible est représenté sur la figure III-1. Dans l'UV le spectre électronique d'absorption du complexe de Cu (II) présente une bande vers 280 nm ($A = 1.33$) caractéristique d'une bande de transfert de charge ligand \rightarrow métal ainsi une bande large à 579 nm ($A = 0.19$) due à une transition d-d. Ce fait est à rapprocher avec les résultats fournis par le spectre infrarouge.

Le spectre IR du complexe de cuivre (II) est représenté sur la figure III-2 :

La coordination de la trenpy par l'atome d'azote du noyau pyridinique est confirmée par le déplacement de la fréquence de vibration du groupement C=N du noyau pyridinique, de l'ordre de 8 cm^{-1} vers les grandes énergies [14]. On remarque aussi un déplacement de la bande de vibration d'élongation de C=N de l'imine à une fréquence de 1644 cm^{-1} .

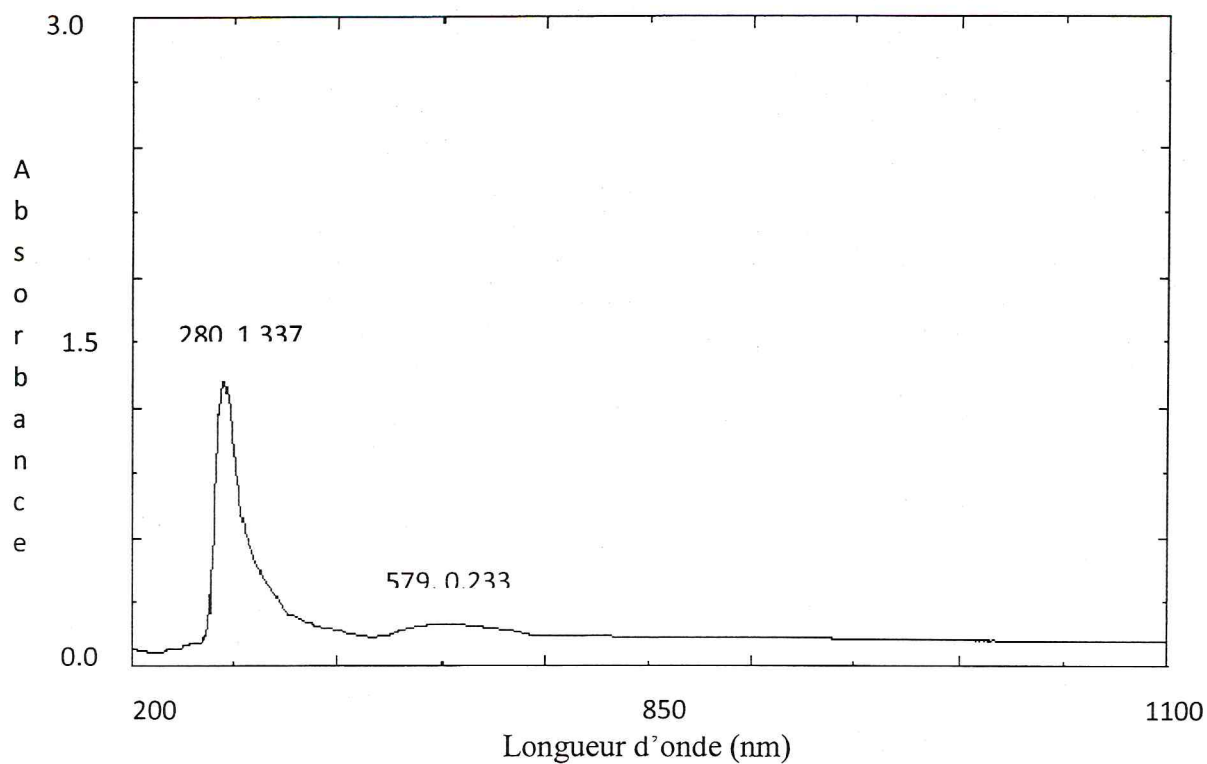


Figure III-1 : Spectre UV-Visible du complexe $[Cu(trenpy)_2Cl_2]$ dans l'éthanol

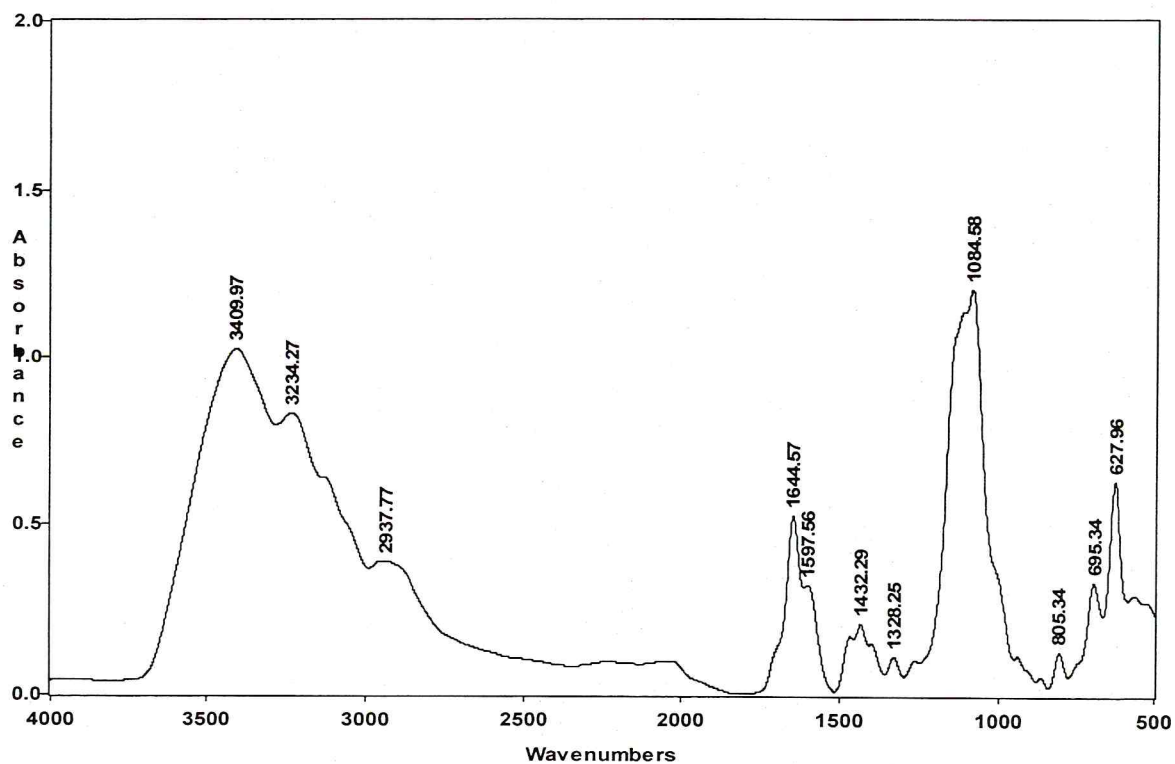
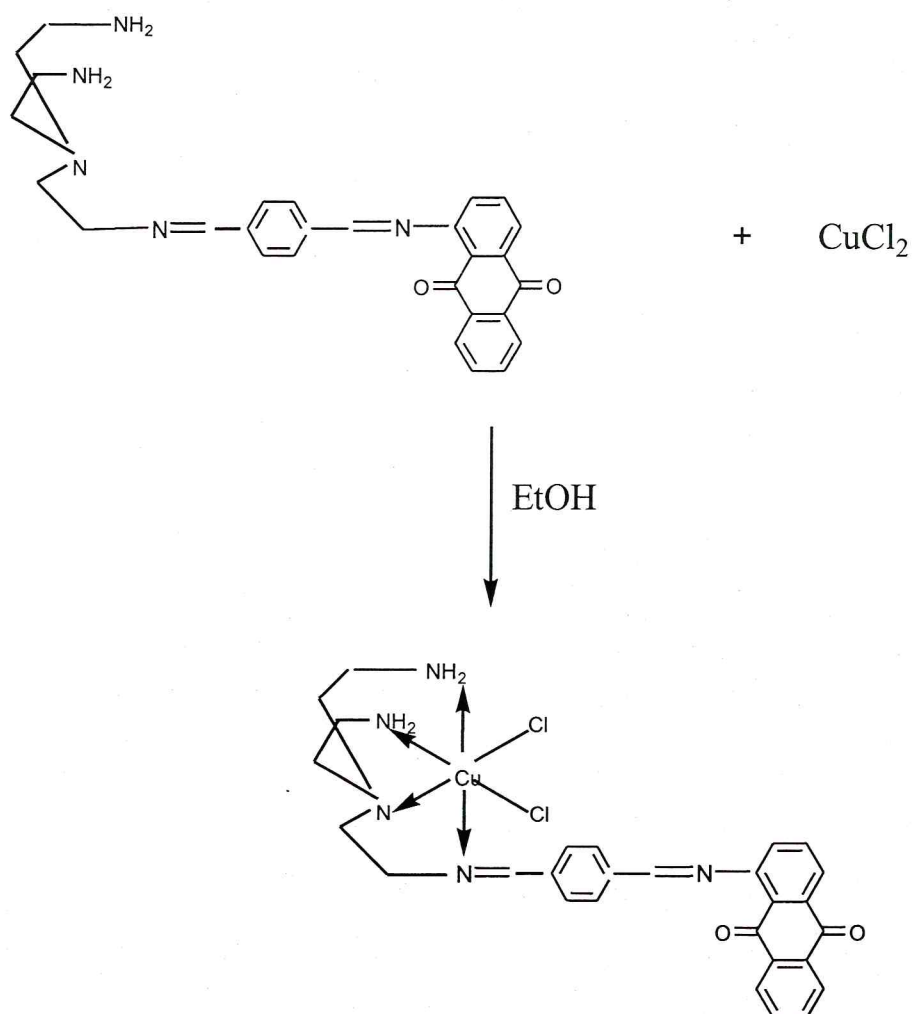


Figure III-2 : Spectre FTIR du complexe $[Cu(trenpy)_2Cl_2]$ en pastille KBr

III-3 Synthèse d'un complexe de Cu (II) du ligand TrenTerAAQ :

La réaction de formation de ce complexe a été effectuée à l'air libre.

Le bilan réactionnel proposé est le suivant :



Mode opératoire :

A une solution rouge brique contenant 0.5 g (1.06 mmol) de ligand TrenTerAAQ dissout dans 10 ml d'éthanol, maintenue sous agitation et chauffage, est rajoutée une solution verte contenant 0.18 g (1.06 mmol) de CuCl_2 dissout dans 10 ml d'éthanol. Dès l'addition de la solution de cuivre (II), un solide marron précipite. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant quatre heures. Après refroidissement, le précipité marron est filtré, puis séché sous vide. Le complexe formé est de couleur marron foncé. (m= 113 mg. Rendement = 16%)

III-4-1 Résultats et discussion :

Le complexe à l'état solide à été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption ultraviolet-visible, spectroscopie infrarouge et la fluorescence.

Les spectres UV-Visible sont donnés par les figures III-3 et III-4. On observe deux bandes intraligand à 474 nm, attribuée à une bande $n \rightarrow \pi^*$, et à 285 nm attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans le domaine du visible le spectre indique l'apparition d'une bande à 904 nm ($A= 0.29$), due à une transition d-d, cela indique la formation d'un nouveau complexe, ce fait est à rapprocher avec les résultats fourni par le spectre IR (fig. III-5) qui le déplacement de la bande imine fréquence de 1651 cm^{-1} .

Le spectre de la fluorescence observé dans la figure III-6 du complexe à l'état solide (excité à $\lambda_{\text{excit}}= 450 \text{ nm}$), montre apparition d'une nouvelle bande qui fluoresce à $\lambda= 542 \text{ nm}$, et un quenching (ou abaissement d'intensité) de la bande du ligand situé à $\lambda= 599 \text{ nm}$, dû au transfert d'énergie ligand-métal.

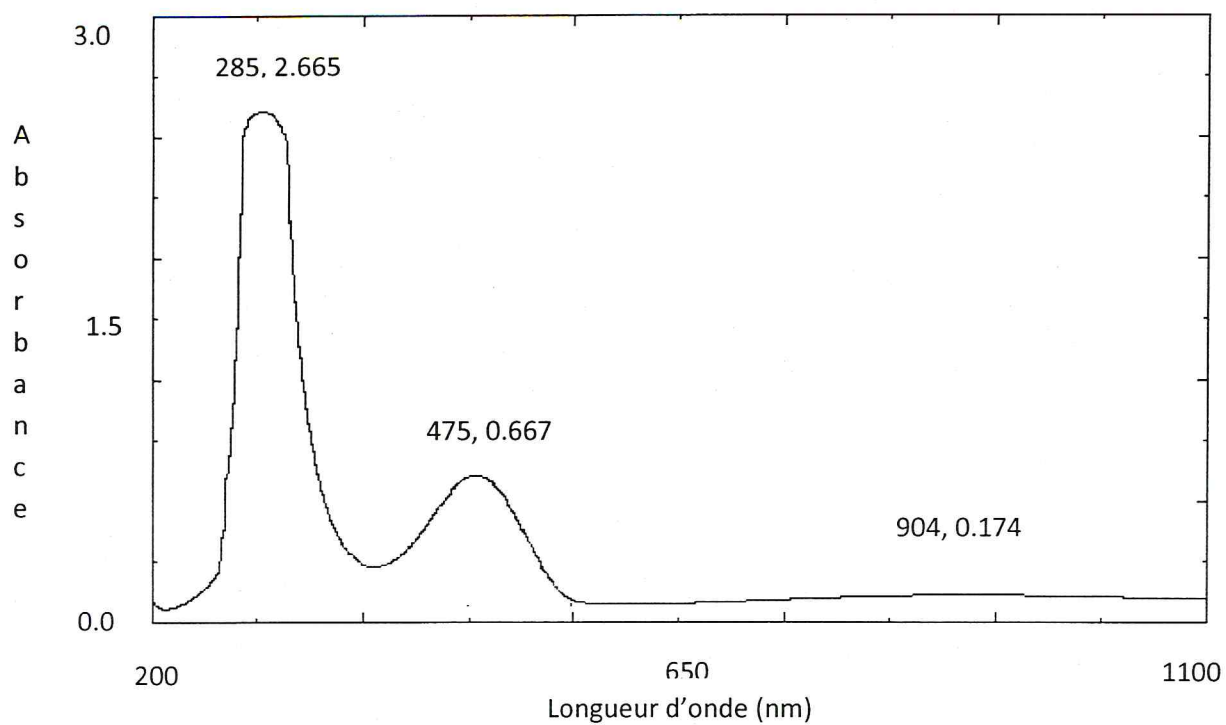


Figure III-3 : Spectre UV-visible du complexe de cuivre II de la TrenTerAAQ en solution dans l'éthanol

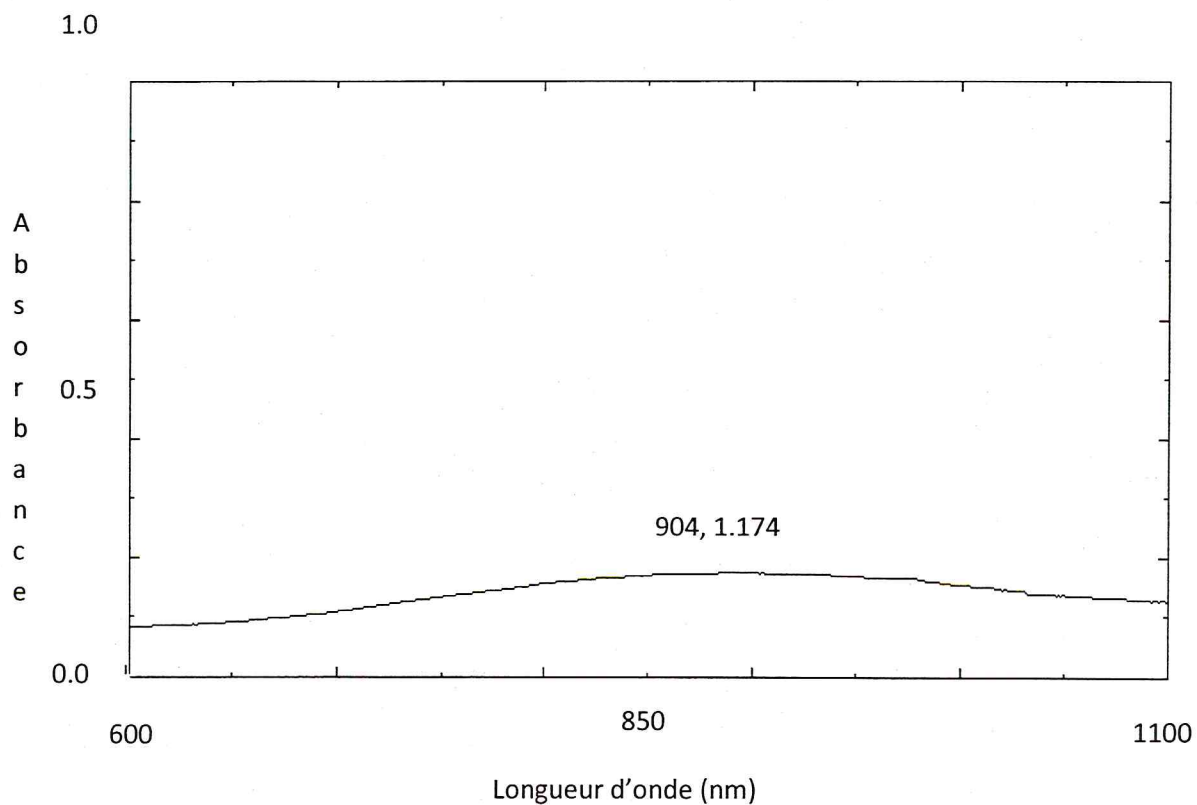


Figure III-4: Spectre électronique d'absorption dans le visible du complexe de cuivre (II) de la TrenTerAAQ en solution dans l'éthanol

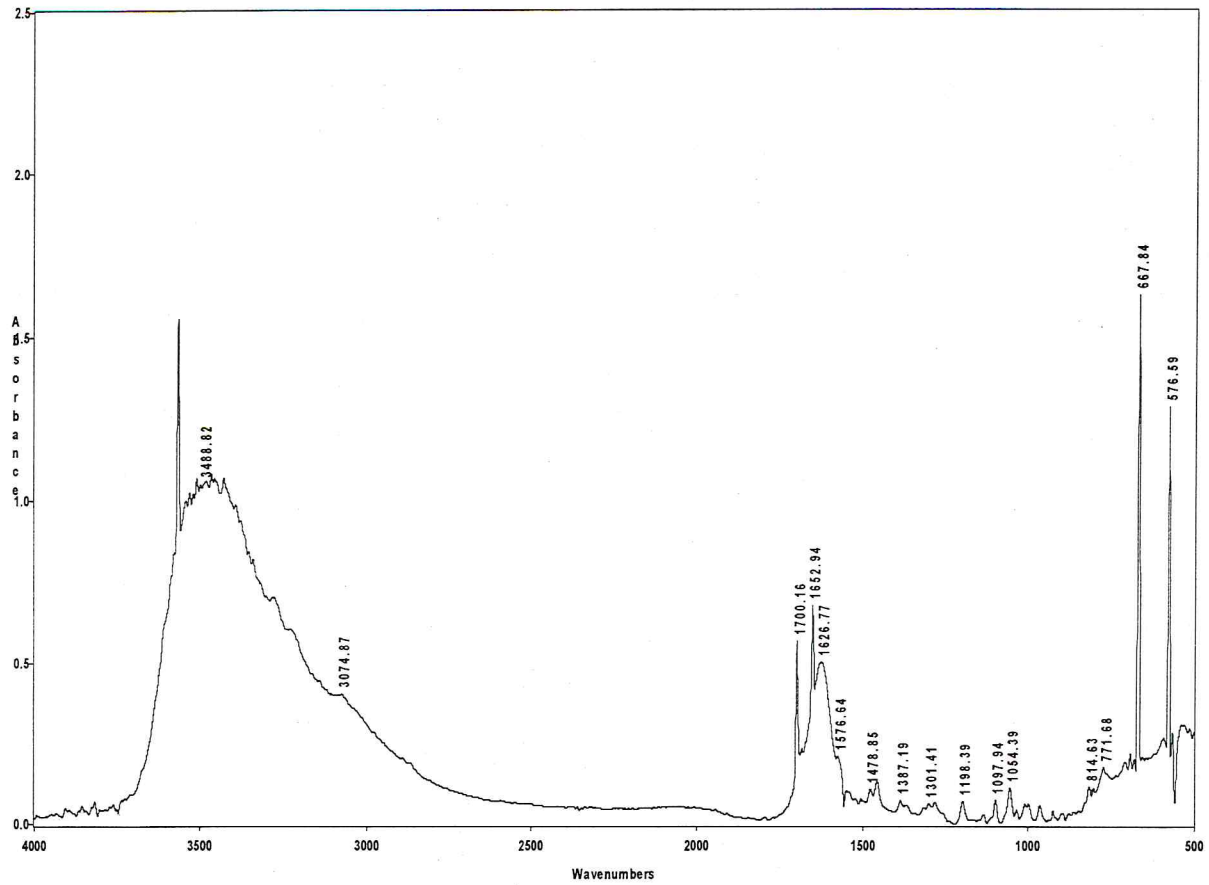


Figure III-5 : Spectre FTIR du complexe de Cu (II) de la TrenTerAAQ obtenu en pastille KBr

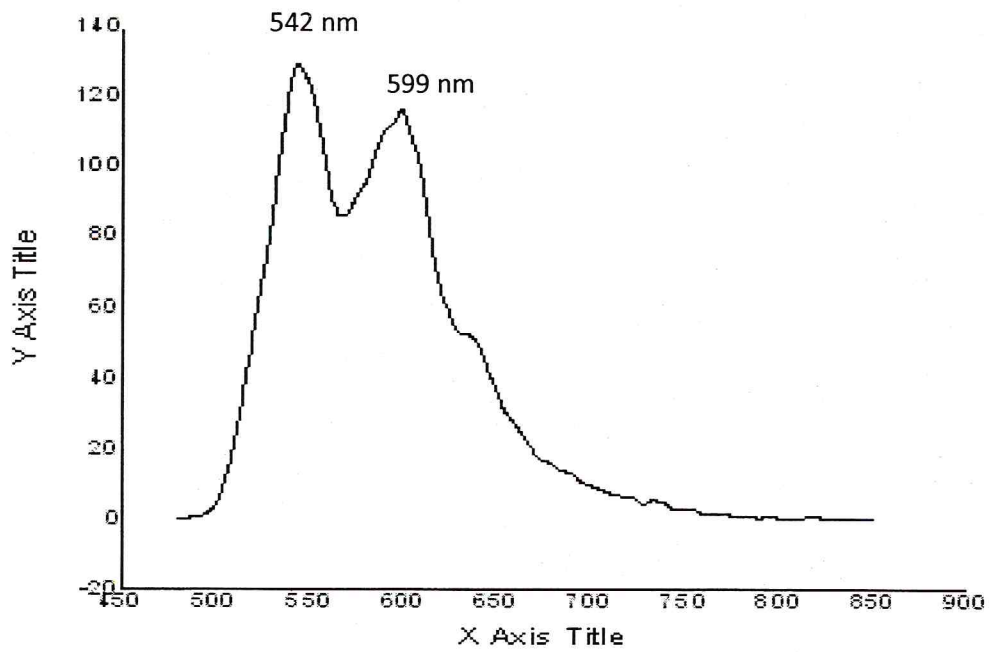
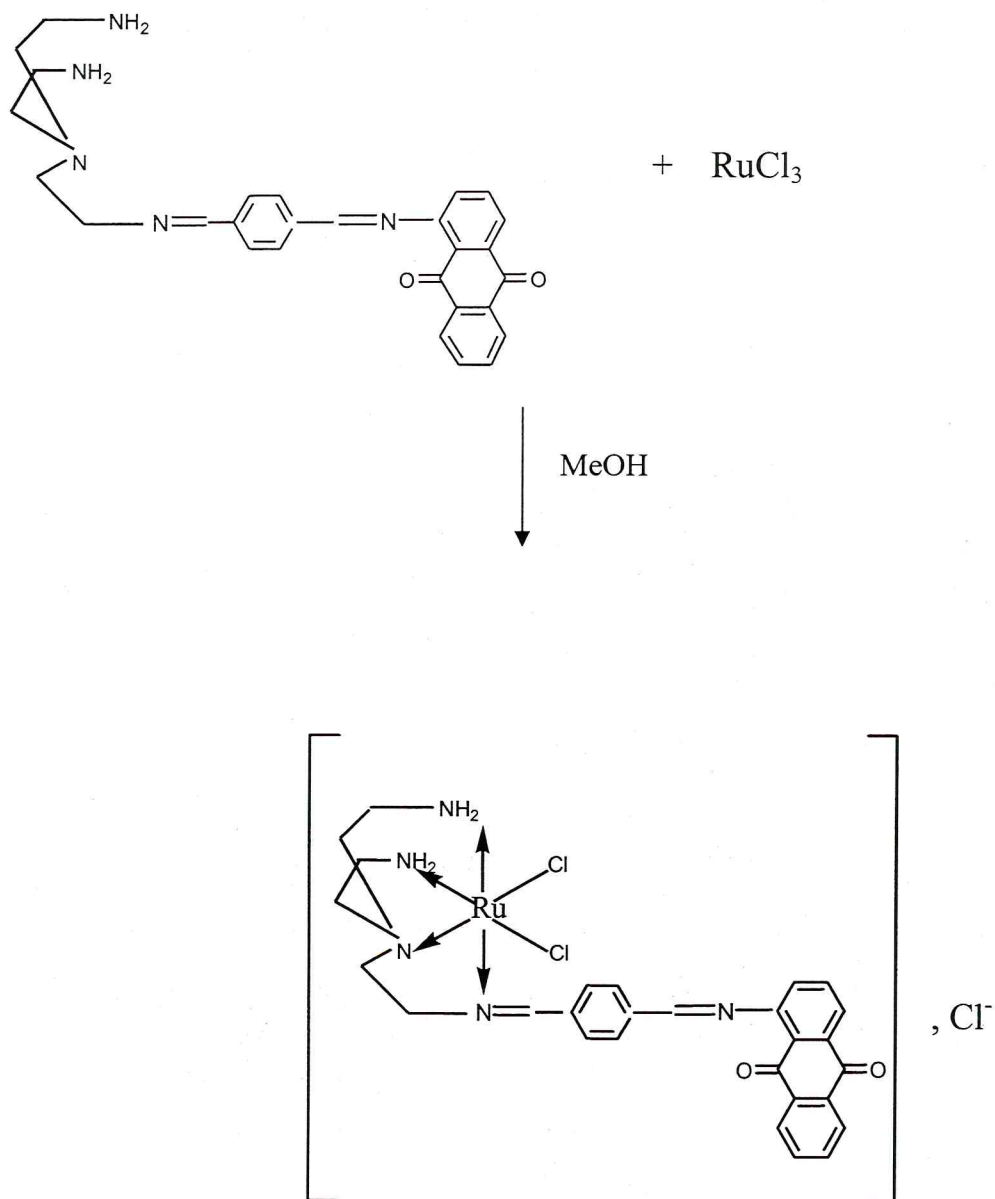


Figure III-6 : Spectre de la fluorescence du complexe de Cu (II) de la TrenTerAAQ

III-4 Synthèse et caractérisation d'un complexe de Ru(III) de la TrenTerAAQ

La réaction de formation de complexe est effectuée sous Argon.

Le bilan réactionnel proposé est le suivant :



Mode opératoire :

A une solution rouge brique contenant 0.5 g (1.06 mmol) de ligand TrenTerAAQ dissout dans 10 ml de méthanol, maintenue sous agitation et chauffage, est rajoutée une solution de 0.22 g (1.06 mmol) de RuCl₃ dissout dans 10 ml de méthanol. Le mélange se colore en rouge brique. Le mélange réactionnel est porté à reflux durant 10 heures. Après refroidissement, le mélange est concentré, le précipité obtenu est séché sous vide. Le complexe formé est de couleur violet-noirâtre. (m= 125 mg, Rendement= 9%).

III-5-1 Résultats et discussions

Le complexe à l'état solide à été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption ultraviolet-visible, spectroscopie infrarouge et la fluorescence.

Dans l'UV le spectre électronique d'absorption du complexe montre un déplacement de la bande à 278 nm de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, par rapport à celle du ligand TrenTerAAQ, et on remarque dans le spectre IR (fig. III-9) un déplacement de la bande imine (C=N) à une fréquence de 1630 cm⁻¹.

Le spectre de la fluorescence observé dans la figure III-10 du complexe à l'état solide (excité à $\lambda_{\text{excit}} = 450$ nm), montre apparition d'une nouvelle bande qui fluoresce à $\lambda = 540$ nm, et un quenching (ou abaissement d'intensité) de la bande du ligand situé à $\lambda = 593$ nm, dû au transfert d'énergie ligand-métal

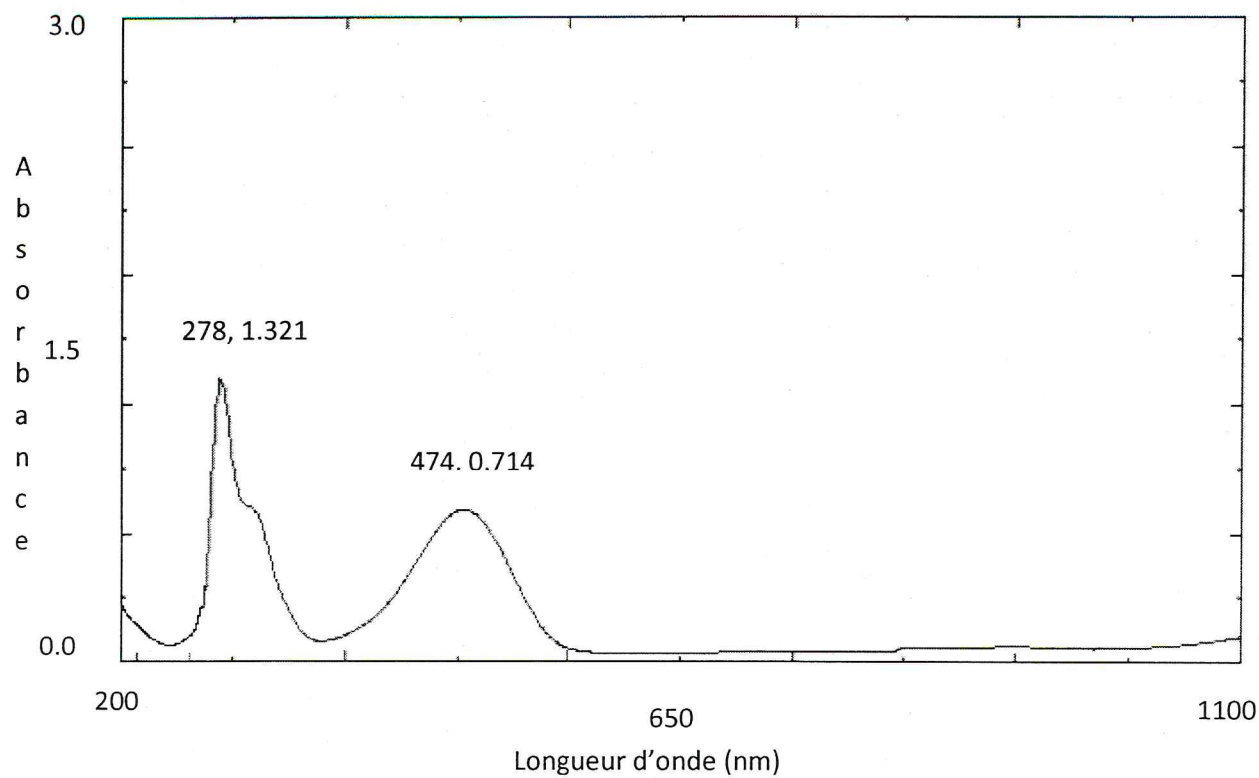


Figure III-7: Spectre UV-visible du complexe de ruthénium de la TrenTerAAQ en solution dans le méthanol

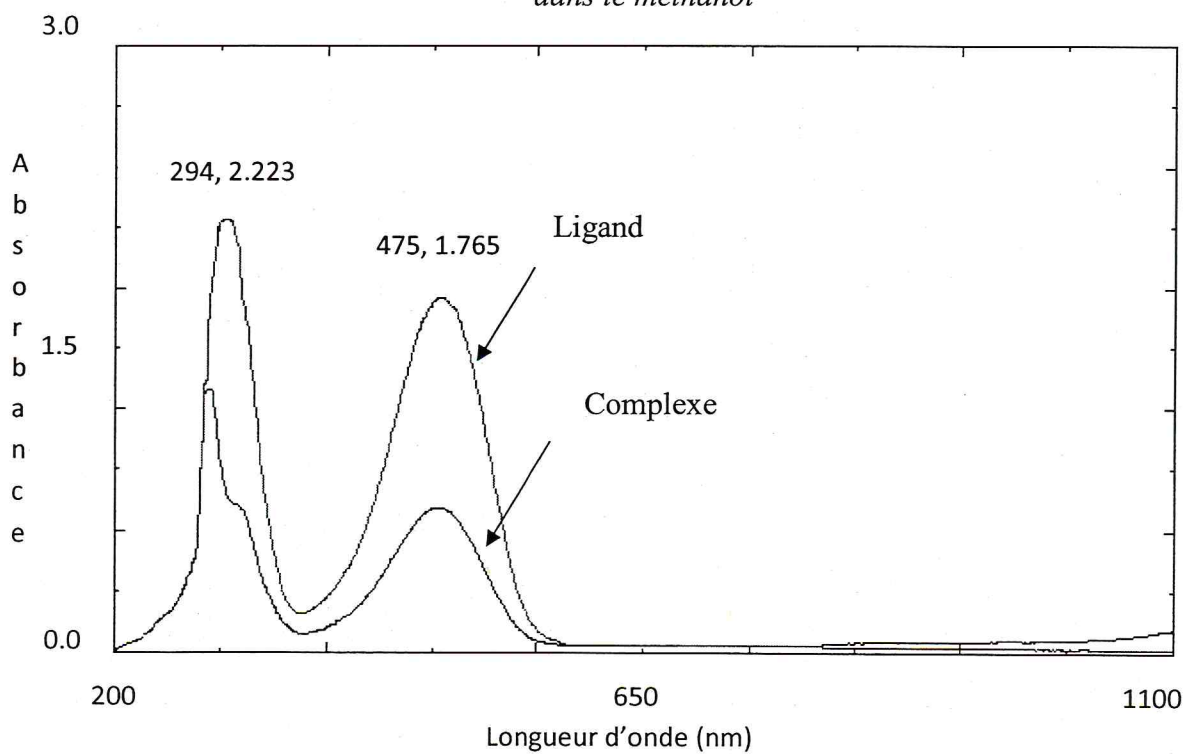


Figure III-8 : Spectre UV-visible du complexe de Ru (III) et de son ligand TrenTerAAQ

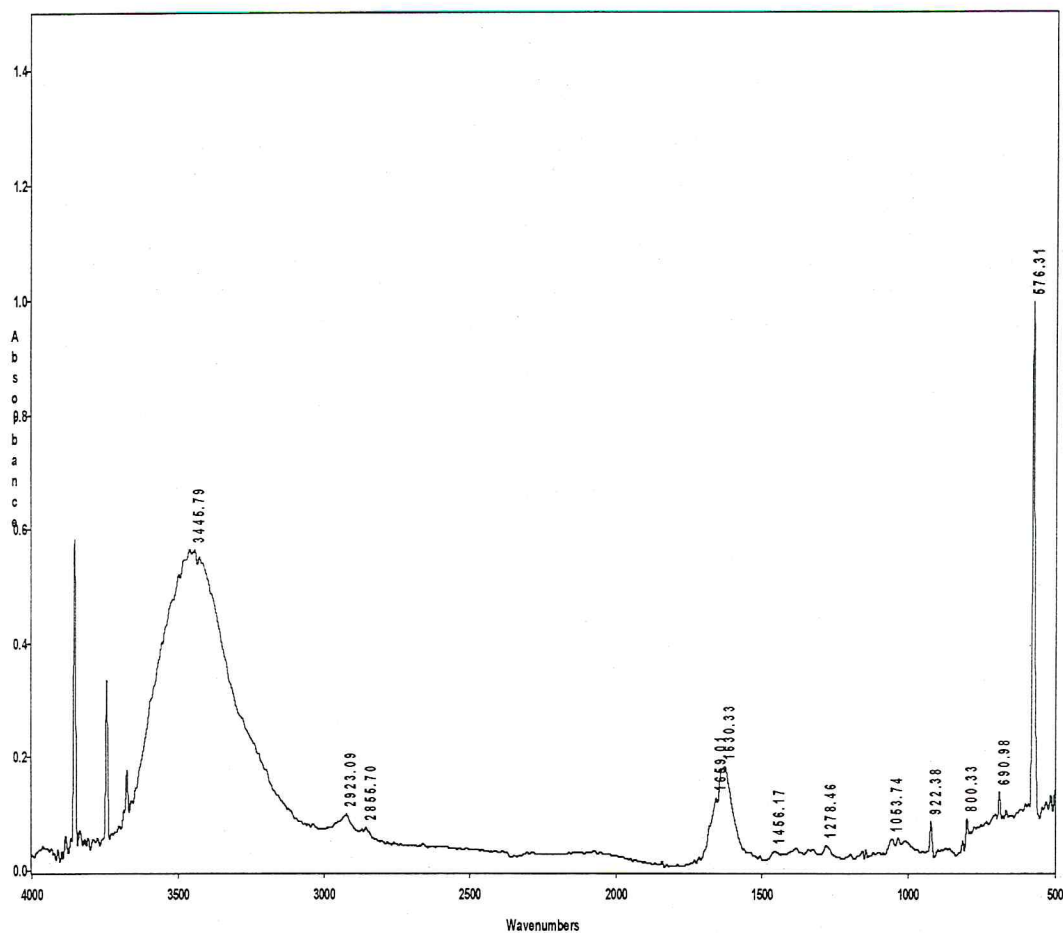


Figure III-9 : Spectre FTIR du complexe de Ru III de la TrenTerAAQ obtenu en pastille KBr

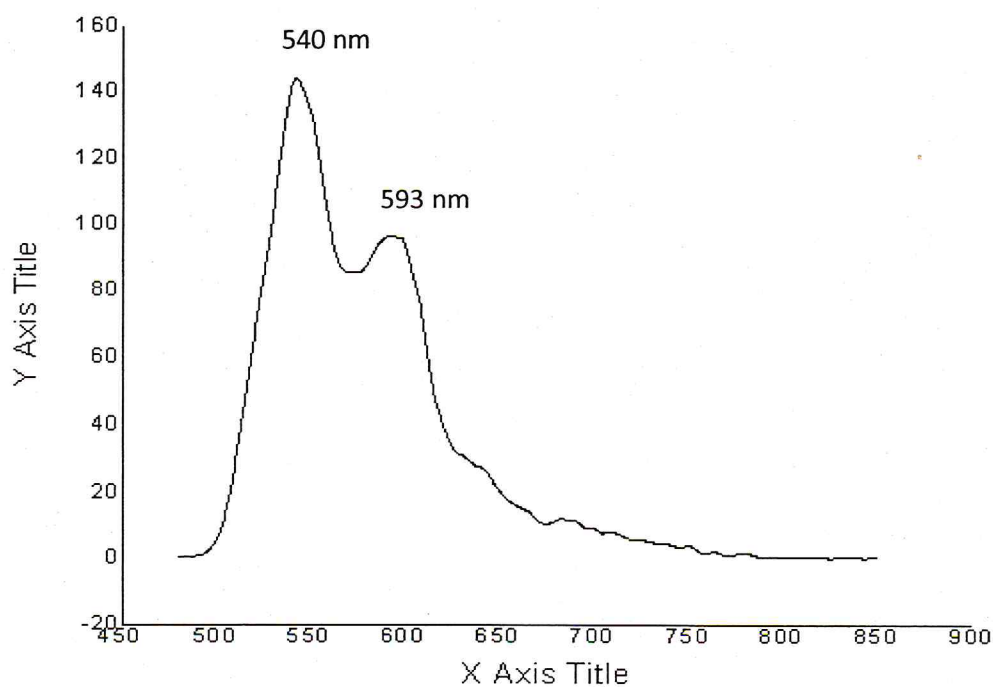


Figure III-10 : Spectre de la fluorescence du complexe de Ru (III) de la TrenTerAAQ

Remarque :

Nous avons tenté aussi, de préparer un complexe de Fe (III) avec le ligand trenpy, mais l'analyse FTIR, en particulier l'absence de la bande imine, ne nous a pas permis de trancher quant à l'obtention du complexe recherché.

III-6- Conclusion

Dans ce chapitre la synthèse de différents complexes a été réalisée, en utilisant le cuivre (II) et le Ruthénium (III). L'analyse du spectre UV-Visible du complexe de Cu (II) de la N₁, N₁, N₁-tris(3-(2-aminoethylimino)pyridine) montre une faible bande d-d. Le spectre infrarouge de ce complexe indique un déplacement de la bande C=N de la pyridine vers les grandes énergies, ainsi que celle de la bande imine.

Dans le cas du complexe de Cu (II) de la TrenTerAAQ, le spectre UV-Visible montre clairement l'apparition de la bande d-d, ainsi qu'un léger déplacement de la bande $n \rightarrow \pi^*$ de l'anthraquinone. L'analyse du spectre UV-Visible du complexe de Ru (III) de la TrenTerAAQ montre ainsi un déplacement de la bande $n \rightarrow \pi^*$ du résidu d'anthraquinone mais on n'observe pas la bande d-d dans le domaine de la spectrophotométrie.

Les spectres FTIR des complexes de Cu (II) de la TrenTerAAQ et de Ru (III) de la TrenTerAAQ indiquent un déplacement de la bande de vibration d'élongation C=N de l'imine.

Ces données sont en accord avec la formation des différents complexes, toutefois, il est nécessaire de compléter la caractérisation par une analyse élémentaire et des mesures magnétiques.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] R. Herzfeld, P. Nagy, *Spectrosc. Lett.* 32 (1), **1999**, 57-71.
- [2] H. Miyasaka, A. Sayito, S. Abe, *Coord. Chem. Rev.* 251, **2007**, 2622.
- [3] K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* 252, **2008**, 1420.
- [4] D. E. Fenton, *Chem. Soc. Rev.* 28, **1999**, 159.
- [5] G. Consiglio, S. Failla, I. P. Oliveri, R. Purrello, S. Di Bella, *Dalton Trans.* **2009**, 10426.
- [6] B. Dede, I. Ozmen, F. Karipcin, *Polyhedron* 28, **2009**, 3967.
- [7] EB. Maryon, SA. Molloy, AM. Zimnicka, JH. Kaplan, *Copper entry into human cells: progress and unanswered questions. BioMetals* **2007**, 20:355e64.
- [8] SC. Leary, DR. Winge, PA. Cobine, "Pulling the plug" on cellular copper: the role of mitochondria in copper export. *Biochimica et Biophysica Acta - Molecular Cell Research* **2009**, 1793:146e53.
- [9] ML. Turski, DJ. Thiele. *New roles for copper metabolism in cell proliferation, signaling, and disease. The Journal of Biological Chemistry* **2009**, 284:717e21.
- [10] R. Cini, G. Tamasi, S. Defasio and M. B. Hursthouse, *J. Inorg Biochem.* **2007**, 101 (8), 1140-1152.
- [11] G. G. Mohamed, *Spectrochim. Acta A*, **2006**, 64, 188-195.
- [12] B. Dudova, D. Hudecova, R. Pokorny, M. Mickova, M. Palicova, P. Segl'a et M. Melnik, *Folia Microbiol.* **2002**, 47(3), 225-229.
- [13] A.D. Richard, t A.Roger, *Métallomolécules synthétique comme agents pour la commande de la structure d'ADN Chim. Soc. Inverseur.* **2007**, 36 471-483.
- [14] G. Annibale, G. Marangoni, B. Pitteri, F. Visentin et T. Bobbo, *Trans. Met. Chem.* **2000**, 25, 485-489.

Conclusion générale

Conclusion générale

La réalisation du présent travail de mémoire de fin d'étude avait pour objectifs :

- 1- La synthèse de nouveaux ligands tripodes de type bases de Schiff dérivés de la tris(2-aminoethyl)amine et d'aldéhydes aromatiques, la 3-pyridinecarboxaldéhyde, m-phthalaldéhyde, le téréphtalaldéhyde, le salicylaldéhyde et la 1-aminoanthraquinone.
- 2- La synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de cuivre (II) et de Ru (III) à partir de ces ligands.

Dans la première partie de ce travail, la synthèse de trenpy (L1), trenal (L2) a été réalisée avec succès, avec des rendements 63% et 30%. Les spectres infrarouges indiquent l'apparition de la bande caractéristique du groupement azométhine. L'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton est en accord avec les structures proposées pour les ligands.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont montré la présence d'impuretés dans les synthèses de DiTrenaltétraSal (L3), Trensal (L4) et TrenTerAAQ (L5). Il apparaît ainsi des signaux des protons des produits de départ en plus des protons des nouveaux ligands.

Dans la seconde et la dernière partie, on s'est intéressé à la formation des complexes. Les réactions de trenpy avec le Cu (II) a conduit à la formation d'un complexe avec un rendement de 41%. Les réactions de complexation de Cu (II) et de Ru (III) par le ligand TrenTerAAQ ont donné de faibles rendements, de l'ordre de 16% et 9% respectivement. L'analyse du spectre infrarouge de ces complexes montre clairement la présence de la bande caractéristique du groupement azométhine avec un léger déplacement. Le spectre UV-visible montre la présence d'une bande d-d à $\lambda = 904$ nm.

Ces données sont compatibles avec les structures que nous avons proposée pour les complexes, toutefois des analyses complémentaires, en particulier : une analyse élémentaire et des mesures magnétiques, sont nécessaires afin de caractériser complètement les complexes.

Annexe

Annexe

1. METHODES D'ETUDES

1.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis)

Les spectres UV-visible ont été obtenus à l'aide d'un appareil UV-1201 SHIMADZU en utilisant l'éthanol comme solvant, les cellules sont en quartz avec un trajet de 1 cm.

1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Les spectres IR du ligand et leurs complexes correspondant ont été réalisés avec un appareil de type JASCO série (4100) FTIR à partir d'une pastille de KBr, dans laquelle est dispersé notre produit.

1.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ont été réalisés avec un appareil de type BRUKER, 300 MHz.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. L'absorption de la radiation pousse le spin nucléaire à se réaligner ou à retourner dans la direction de la plus haute énergie. Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques réémettront une radiation RF et retourneront à leur état initial de moindre niveau d'énergie.

1.4. Fluorescence ;

Les spectres de la fluorescence ont été obtenus avec un appareil LS50-B, pour les solides et excités à $\lambda_{\text{excit}} = 450 \text{ nm}$.

2. REACTIFS ET SOLVANTS

3.1. Réactifs

Les produits utilisés au cours de ce travail sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau (I) : les différents produits utilisés pour la synthèse avec leurs fiches technique

<u>Produits</u>	<u>Masse Molaire g/mole</u>	<u>Origine</u>
Tris(2-aminoethyl)amine	146.24	Fluka
3-pyridine carboxaldéhyde	134,13	Fluka
Isophthalic dicarboxaldéhyde	107,11	AVOCADO
Téréphtalaldéhyde	134.13	AVOCADO
Salicylaldéhyde	122.12	Prolabo
1-aminoanthraquinone	223.23	Fluka
CuCl ₂	170.48	Riedel-deHaën
FeCl ₃	162.20	Riedel-deHaën

3.2. Solvants

Les solvants utilisés pour réaliser ce travail sont cités dans le tableau suivant

Tableau (II) : Origine des solvants utilisé

<u>Solvant</u>	<u>Température d'ébullition</u>	<u>Origine</u>
Ethanol absolu	79°C	SIGMA-ALDRICH
Méthanol	65°C	PANREAC
Chloroforme	61°C	MERCK
Ether diéthylique	35°C	PANREAC