

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

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de *Master*

En : *Chimie*

Option : *Chimie organique*

Par : *HAKEM SARAH*

**Thème**

*Synthèse et caractérisation de ligands à base de tris  
(hydroxyméthyl)aminométhane et leurs complexes de  
cuivre (II) et d'Europium (III)*

MA-540-53-1

Soutenu le 29/09/2013, devant le jury composé de :

Mr. Y. BAL

Professeur

Président

Mr A. BOULAHOUACHE

Chargé de cours

Examineur

Mr R. BELAL

Professeur

Directeur de thèse

Laboratoire de Chimie –Physique Moléculaire et Macromoléculaire

2013

## Remerciements



*Avant tout, je remercie Allah le TOUT PUISSANT de m'avoir donné le courage et la patience, pour l'accomplissement de ce travail.*

*En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de mémoire, le Professeur R. BELAL, pour avoir dirigé mon travail avec un grand intérêt, sa grande disponibilité, son aide scientifique précieux et tous les conseils qu'il a pu me fournir pendant toute la durée de cette thèse. Je le remercie vivement pour tout les moyens qu'il a met à ma disposition et la confiance qu'il m'a toujours témoignée afin de travailler dans les meilleures conditions. Avec son enthousiasme et son dynamisme, j'ai appris que la recherche est faite de plaisir, d'envie et de curiosité. De plus je lui réitère ma reconnaissance en sa qualité de Directeur du Laboratoire « chimie -physique moléculaire et macromoléculaire (LCPMM) » de la Faculté des Sciences de l'Université SAAD DAHLEB de Blida, laboratoire dans lequel j'ai effectué mes expériences.*

*Je voudrais remercier monsieur Y. BAL professeur à l'Université de Blida, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de notre jury de thèse et d'avoir consacré de votre précieux temps à la lecture de ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur A. BOULAHOUACHE, professeur à l'Université de Blida pour l'honneur qu'il me fait d'examiner ce travail. Je tiens également, à lui exprimer ma respectueuse gratitude pour ses précieux conseils et encouragements.*

*Enfin mes sincères et chaleureux remerciements, vont à mes proches :*

*À mes parents,*

*Pour m'avoir toujours poussée à donner le meilleur de moi-même tout au long de ces années,*

*Pour m'avoir supportée dans tous les sens du terme,*

*Pour avoir toujours cru en moi,*

*Merci pour votre amour, je n'oublie pas ma chère sœur NOUHA et mon chère frère*

*DJALLEL EDINNE*

*Et trouvez ici l'expression de toute ma gratitude et ma reconnaissance*

*À ma famille,*

*Auprès de laquelle j'ai toujours trouvé chaleur et réconfort,*

*Tous ces moments passés avec vous resteront dans mes plus beaux souvenirs*

*À SELMANE*

*Mon fiancé,*

*Merci pour ta tendresse, ta confiance,*

*Merci pour m'avoir accompagnée et soutenue sans relâche tout au long de ce travail*

*Je remercie du cœur mes amis de la promotion 2013 en particulier KELTHOUM*

*KHADIDJA et WISSEM que j'ai côtoyés durant mes années d'étude et avec qui j'ai passé*

*de bons moments.*

*MERCI à tous*

**المخلص**

في هذا العمل، قمنا بتحقيق صناعة و تمييز ثلاثي القوائم من نوع قواعد شيف عن طريق تكثيف ثلاثي (هيدروكسي ميثيل) أمينوميثان مع الدهيد اروماتيك : اورثو-فتال-الدهيد، ايزوفتال الدهيد وحمض 3-فورميل بنزويك في الإيثانول. تم تمييز ثلاثي القوائم بواسطة طرق التحليل الطيفي مثل الأشعة فوق البنفسجية- المرئية و الأشعة تحت الحمراء. تم الحصول على مركبات في نفس ظروف العمل لثلاثي القوائم ، بإستعمال أملاح كلوريد المعادن مثل النحاس و الاروبيوم. هذه المركبات تم تمييزها بالتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية و تحت الحمراء.

**الكلمات الأساسية:** ثلاثي (هيدروكسي ميثيل) أمينوميثان ، اورثو-فتال-الدهيد ، ايزوفتال الدهيد، حمض 3-فورميل بنزويك، المركبات قواعد شيف، النحاس الثنائي، اروبيوم الثلاثي.

*Résumé*

Dans ce travail, nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation de ligands tripodes de type bases de Schiff préparés par la condensation d'une amine aliphatique tris (hydroxyméthyl) aminométhane et d'aldéhydes aromatiques, l'O-phtalaldéhyde, l'isophtalaldéhyde et l'acide 3-formylbenzoïque, dans l'éthanol.

La caractérisation des ligands a été réalisée par spectroscopie UV-visible et infrarouge.

Les complexes ont été obtenus en opérant dans les mêmes conditions opératoires que celles des ligands et en utilisant essentiellement des sels chlorés de métaux tels que le cuivre et l'euporium. Ces complexes ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et spectrophotométrie UV-Visible.

**Mots clés :** tris (hydroxyméthyl)aminométhane, O-phtalaldéhyde, isophtalaldéhyde, acide 3-formylbenzoïque, complexes de bases de Schiff, Cuivre(II), Euporium(III).

*Abstract*

In this work, we carried out the synthesis and characterization of the tripodal ligands Schiff bases type prepared by condensation of an aliphatic amine tris (hydroxymethyl) aminomethane and aromatic aldehydes, O-phthalaldéhyde, isophtalaldéhyde and acid 3-formylbenzoic in ethanol.

The characterization of ligands was performed by spectroscopic analysis methods such as UV-visible and infrared.

The complexes have been obtained by operating under the same conditions as those of the ligands and using mostly chloride salts of metals such as copper and europium. These complexes have been characterized by infrared spectroscopy and UV-Visible spectrophotometry.

**Key words:** tris (hydroxyméthyl) aminométhane, O-phthalaldéhyde, isophtalaldéhyde, acid 3-formylbenzoic, Schiff bases complexes, Copper (II), Europium (III).

***Abréviations utilisées***

**Tris** : tris (hydroxyméthyl) aminométhane.

**Tribenz (L1)** : 1,2-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène.

**Tribenz C (L1c)** : 1,2-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl) benzène forme Cristalline.

**Tribenz P (L1p)** : 1,2-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl) benzène forme Poudre.

**Isobenz (L2)** : 1,3-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl) benzène.

**Trisbs (L3)** : 3-(tris(hydroxyméthyle)iminométhyl) benzoate de sodium.

|   |           |
|---|-----------|
| III.2.1.1. Résultats et discussions .....   | 36        |
| III.2.2. Synthèse et caractérisation de [Cu (tribenz P) Cl <sub>2</sub> ] «Cu(II)-L1p».....   | 39        |
| III.2.2.1. Résultats et discussions.....  | 40        |
| III.3. Synthèse et caractérisation du complexe d'Eu (III) de la 1,2-<br>(tris (hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène C «Eu (III)-L1c».....    | 42        |
| III.3.1 Résultats et discussions.....   | 43        |
| III.4.Synthèse et caractérisation du complexed'Eu (III) de la1,3-<br>(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène (Isobenz) «Eu (III)-L2»..... | 45        |
| III.4.1 Résultats et discussions .....  | 46        |
| III.5. Conclusion .....   | 47        |
| Bibliographie .....   | 48        |
| <b>Conclusion générale</b> .....  | <b>50</b> |

**Annexe**

Partie expérimentale générale.

- Techniques utilisées.
- Méthode des rapports molaires.

Réactifs et solvants.

**Introduction générale**

Les propriétés physico-chimiques des ligands et des métaux de transition sont démultipliées lorsqu'on associe ces deux entités au sein de complexes. Les possibilités d'applications sont tellement vastes dans des domaines aussi divers que la catalyse, la biologie avec les métallo-enzymes, ou en médecine et le magnétisme, que cette chimie se développe fortement depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle.

La chimie de coordination des composés azotés est un domaine de recherche important du fait de la diversité des propriétés chimiques et physiques des complexes contenant dans leur sphère de coordination une ou plusieurs fonctions azotées. La diversité de ces complexes est essentiellement liée aux propriétés chimiques de l'élément azote qui favorise une chimie de synthèse versatile donnant accès à une grande panoplie de composés organiques possédant des groupes coordonnant variables tels que les fonctions amines, imines, oxazolidines, imidazoles, pyrazines, pyridines,...etc.

Les bases de Schiff constituent une classe importante dans la chimie de coordination car ce sont d'excellents chélateurs. Leurs complexes possèdent un grand champ d'intérêt en raison de la diversité de leurs structures et de leurs propriétés électroniques et magnétiques. Il y a eu beaucoup de travaux sur les bases de Schiff et leurs complexes des métaux de transition durant les cinquante dernières années. Ces complexes trouvent des applications dans des domaines tels que la catalyse, les aimants moléculaires, la photosynthèse artificielle et la chimie biomimétique.

Les lanthanides et leurs complexes entrent actuellement dans la composition de nombreux matériaux innovants. Cependant l'utilité de complexes luminescents d'Eu (III) et Tb (III) dans les applications ; allant de dispositifs électroluminescents aux bio-sondes pour les immunoessais, a placé ces complexes au centre de nombreux sujets de recherche fondamentale en raison de leurs propriétés de luminescence spécifiques telles que, les profils d'émissions nettes et la longue durée de vie de luminescence.

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(hydroxyméthyl)aminométhane avec différents aldéhydes tels que : l'O-phthalaldéhyde, l'isophthalaldéhyde et l'acide 3-formylbenzoïque.
- 2- La synthèse et la caractérisation des complexes de cuivre (II) et d'euporium (III) de ces ligands.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

On présentera dans le premier chapitre des généralités sur les ligands tripodes et la tris (hydroxyméthyl) aminométhane. Ainsi, nous citerons des exemples de travaux récents concernant la synthèse chimique des ligands bases de Schiff dérivants de la tris, leurs complexes des métaux de transition et des lanthanides et leur application dans divers domaines.

Le second chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation des ligands cités ci-dessous :

- Synthèse et caractérisation de la 1,2-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène : tribenz (L1), obtenu par condensation de la tris (hydroxyméthyl) aminométhane et l' O-phthalaldéhyde.
- Synthèse et caractérisation de la 1,3-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène : isobenz (L2), obtenu par condensation de la tris (hydroxyméthyl) aminométhane et l'isophthalaldéhyde.
- Synthèse et caractérisation de la 3-(tris(hydroxyméthyle)iminométhyl) benzoate de sodium : trisbs (L3) obtenu par condensation de la tris (hydroxyméthyl) aminométhane et l'acide 3-formylbenzoïque.

Ces ligands sont caractérisés par spectroscopie vibrationnelle dans l'infrarouge et spectrophotométrie électronique d'absorption dans l'UV-Visible.

Enfin, le troisième chapitre est consacré à la synthèse de nouveaux complexes. Ces complexes sont caractérisés par spectroscopie vibrationnelle dans l'infrarouge et spectrophotométrie électronique d'absorption dans l'UV -Visible.

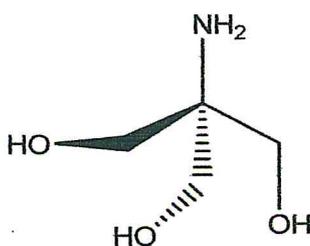
***CHAPITRE I***

***Introduction***  
***bibliographique***

Les ligands tripodes qui sont en général de coordination faciale ont reçu une attention considérable par la chimie inorganique [1]. Actuellement le développement de leur chimie de coordination ne cesse de s'accroître [2,3] du fait que leurs complexes métalliques possèdent les propriétés chimiques, physiques ou structurales souhaitables [4].

Ces ligands sont des chélates tridentés, leur structure ouverte flexible peut conférer une grande stabilité aux complexes métalliques [5]. Plusieurs motifs permettent d'accéder à l'élaboration de ligands tripodes. Citons, à titre d'exemple, le motif tris dans le quel une amine primaire est connectée à un carbone tertiaire avec trois groupements alcools primaires terminaux [6].

Le ligand tris (hydroxyméthyl) aminométhane de structure moléculaire  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{NH}_2$  (figure I-1), désigné par "tris" ou techniquement connu sous le nom 2-amino-2(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol est connu depuis plus de cinquante ans [6]. Il est largement utilisé comme tampon acido-basique dans la région neutre à légèrement basique (pH : 7-9). Il a été premièrement proposé par Gomori en 1946 [7] puis utilisé dans la recherche biologique jusqu'à ce jour [8] du fait que son pK coïncide avec le pH physiologique dans la plus part des organismes vivants, il est aussi stable, inerte chimiquement et de faible coût [9].



**Figure I.1 :** Représentation de la tris (hydroxyméthyl) aminométhane.

Le tris (hydroxyméthyl) aminométhane trouve d'autres applications potentielles dans différents domaines. C'est ainsi qu'il a été employé comme catalyseur [10,11], inhibiteur [8,12] et stabilisateur [13], dans la formulation des produits cosmétiques [14], et dans l'industrie comme détergent [15].

Ce tampon agit en tant que très bon ligand vis-à-vis de plusieurs cations métalliques [16]. Rapportons comme exemple le travail de Yi Yan [17] et ces collègues qui consiste en la synthèse d'un nouveau ferrocène greffé sur les polyoxométalates (POMs) selon l'architecture de Anderson (figure I.2). La tris est utilisée comme ligand de jonction entre eux pour avoir un composé organique-inorganique connecté par un lien covalent.

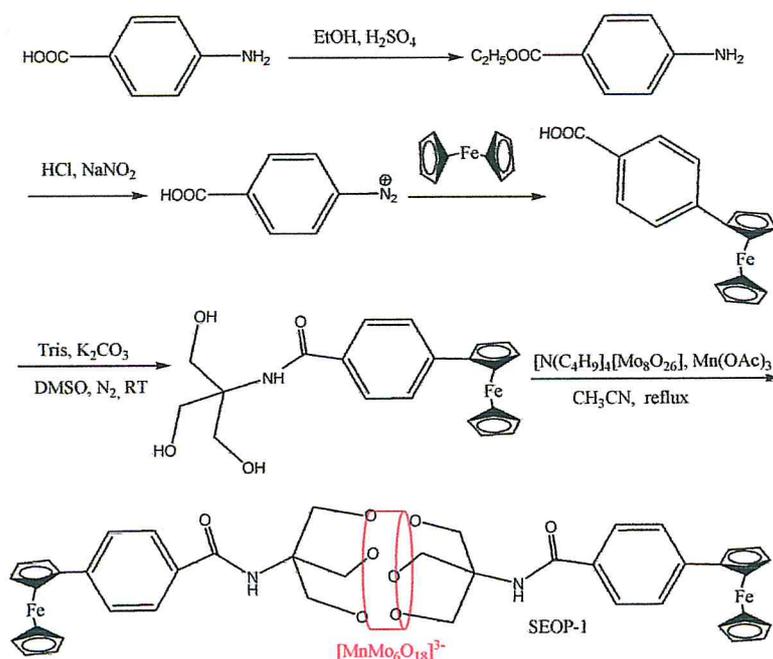
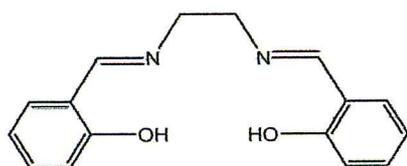


Figure I.2 : La voie de synthèse du ferrocène greffé sur les POMs de type Anderson [17].

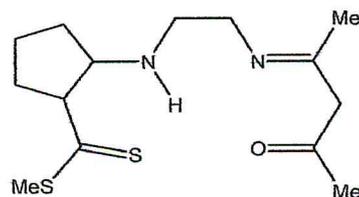
Le tris (hydroxyméthyl) aminométhane est considérée comme ligand tripode flexible, et différents groupements peuvent lui être incorporés. En plus il peut interagir avec plusieurs fonctions pour donner naissance à des nouveaux chélates comme c'est le cas des bases de Schiff.

Le nom base de Schiff vient du nom du chimiste allemand Josef Hugo Schiff (1834 - 1915) qui réalisa les premières synthèses d'imine en 1864 [18]. Ces bases peuvent être préparées en condensant des composés carbonyles avec des amines dans différentes conditions avec élimination de molécules d'eau [19-20]. La présence d'une paire libre d'électrons dans une orbitale hybridée  $sp^2$  de l'atome d'azote du groupe azométhine est d'une importance chimique considérable et donne une excellente capacité de chélation. Des exemples de quelques composés sont donnés sur la figure I-3. Cette capacité de chélation des bases de Schiff combinée avec la facilité de préparation et la flexibilité en faisant varier

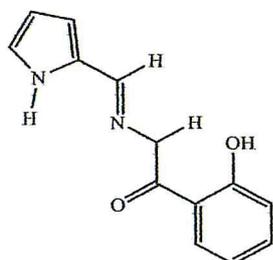
l'environnement chimique du groupement C=N en fait un ligand intéressant en chimie de coordination.



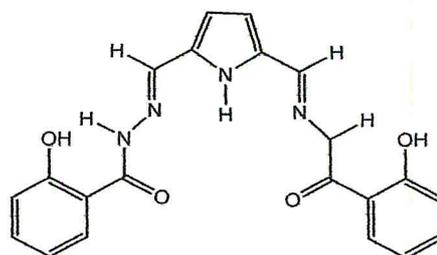
N,N'-éthylènebis(salicylidéimine)



Méthyl-2-[2-(acétylacétoneimino)éthylamino]-1-cyclopentane-1-dithiocarboxylate



Pyrrole-2-carbaldéhyde-bis(2-hydroxybenzoylhydrazon)



Pyrrole-2,5-dicarbaldéhydebis(2-hydroxybenzoylhydrazon)

Figure I.3 : Quelques exemples de bases de Schiff [21].

En effet, il ya beaucoup de travaux qui portent sur la synthèse des complexes de métaux de transitions avec les ligands bases de Schiff qui dérivent de la tris dans les différents secteurs de la recherche [22-24].

Dans le domaine de la catalyse chimique, la recherche de nouveaux catalyseurs toujours plus efficaces est l'un des principaux axes de recherche tant du point de vue académique qu'industriel. Une grande partie des recherches s'est concentrée sur les ligands azotés et a déjà conduit à l'élaboration de systèmes extrêmement efficaces pour de nombreuses réactions. L'exemple découle du travail de Yan Sui et ses collaborateurs [25]. Ce groupe a synthétisé cinq types de complexes dioxomolybdène qui ont présenté une très

bonne activité catalytique et sélectivité lors de l'époxydation du cyclohexène avec le t-butylhydroperoxide. L'un de ces complexes est représenté sur la figure I.4.

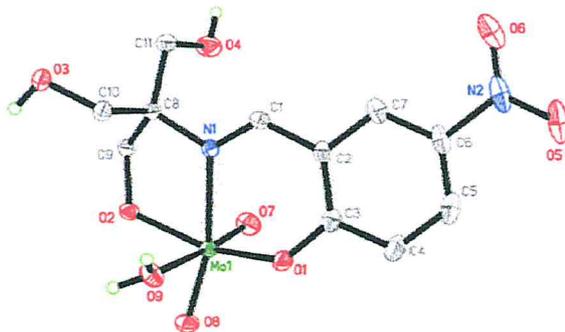


Figure I.4 : Structure du complexe de dioxomolybdène dérivant de la tris et la 2-nitrosalicylaldéhyde [25].

La chimie biomimétique présente à son tour un grand intérêt pour les scientifiques sur le plan écologique et économique du fait que ces réactions sont en général moins polluantes et relativement efficaces.

Mishlu Dey et ces collaborateurs [26] ont synthétisé des complexes de cuivre (II) tétra nucléaire, l'un d'eux est obtenu à partir de la tris(hydroxyméthyl)iminométhylphénol (figure I.5). Ces complexes ont servi comme des modèles potentiels pour les systèmes bio-inorganiques.

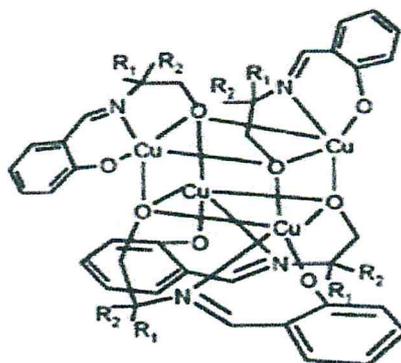
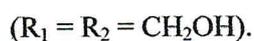
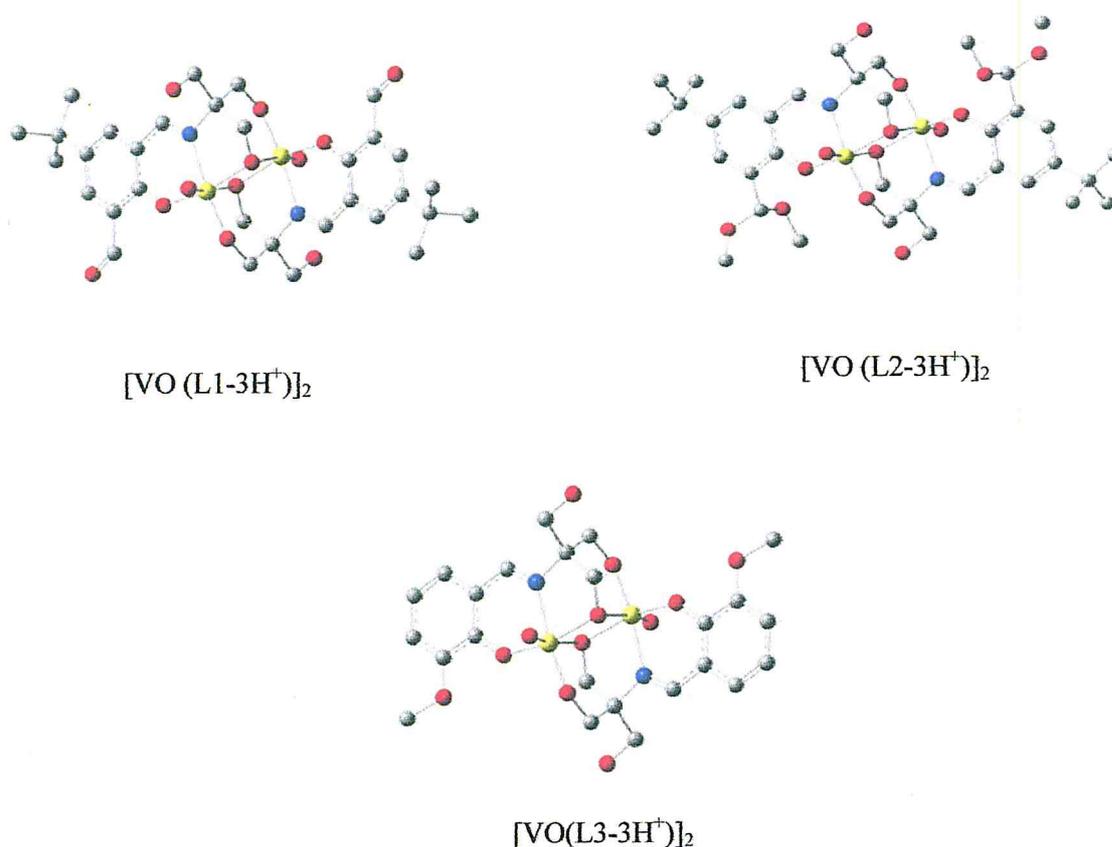


Figure I.5 : Structure du complexe tétranucléaire de cuivre (II) synthétisé par Mishlu Dey [26]



Dans le même champ, Davi Fernando [27] et son groupe ont synthétisé et caractérisé trois nouveaux complexes oxidovanadium,  $[\text{VO}(\text{L1-3H}^+)]_2$ ,  $[\text{VO}(\text{L2-3H}^+)]_2$  et  $[\text{VO}(\text{L3-3H}^+)]_2$  (figure I.6) associés à des bases de Schiff (L1,L2,L3) qui dérivent de la tris. Ces complexes peuvent avoir une tendance pour l'inhibition de certains enzymes telles que l'acétylcoline.



**Figure I.6 :** Structure des complexes d'oxidovanadium (III) synthétisé par Davi Fernando et son groupe. (Jaune :  $\text{VO}^{3+}$  ; bleu : N ; rouge : O ; gris : C et les H ont été enlevé) [27].

D'autre part, la préparation de complexes de valence mixte 3d-4f à attirer beaucoup d'attention ces dernières années en raisons de leurs applications diversifiées dans de nombreux domaines, notamment la fluorescence, l'électrochimie, les POMs et les molécules aimants. Cependant les chélateurs polydentates sont des ligands attrayants pour ces systèmes métalliques grâce aux propriétés chimiques que favorise la présence des atomes "N" et "O" dans leur structure, en particulier le ligand qui est représenté sur la figure I.7 car il possède à la fois les capacités de chélation et de pontage [28].



- Les ligands tripodes peuvent avoir un nombre élevé de site de coordination (N.C = 8-9) qui coïncide avec la coordination des terres rares souvent supérieur à six. Par conséquent l'ion lanthanide sera bien encapsulé (sphère de coordination pleine).
- La saturation de la première sphère de coordination de l'ion lanthanide permettra également d'empêcher l'approche de molécules de solvant (oscillateurs O-H, N-H et C-H) qui éteignent la luminescence des états excités par des désactivations non radiatives. Les complexes ainsi formés sont donc plus luminescents et plus stables.
- Ces ligands incluent parfois plusieurs chromophores situés à proximité de l'ion métallique capables de collecter la lumière incidente grâce à leur coefficient d'extinction molaire élevé et de la transférer efficacement à celui-ci.

Les ions Ln(III) ont de faibles coefficients d'extinctions molaires donc leur excitation nécessite l'emploi de sources très intenses comme les lasers (émission sensibilisée). En revanche les états excités du Ln (III) peuvent être peuplés de manière indirecte à l'aide d'un chromophore (ligand organique) jouant le rôle d'antenne collectrice de photons [35] (figure I.9).

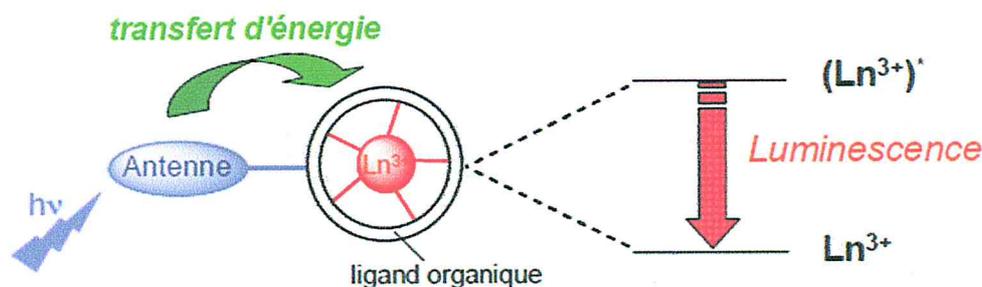


Figure I.9 : Principe de l'émission sensibilisée d'un ion Ln(III) [36].

Ce phénomène, également appelé effet d'antenne, se déroule en trois étapes et peut être décrit par un diagramme de Jablonski (figure I.10). En premier lieu, l'excitation du chromophore organique permet de peupler l'état singulet S1. Il s'ensuit un croisement intersystème (ISC) vers l'état triplet T1, favorisé par l'effet d'atome lourd de l'ion lanthanide (couplage spin-orbite) [37,38]. Enfin, le transfert d'énergie de T1 vers l'état excité de l'ion Ln(III) conduit à l'émission de luminescence.

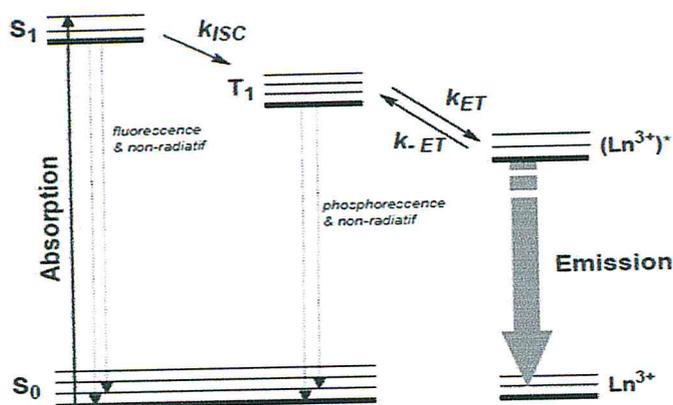


Figure I.10 : Diagramme de Jablonski représentant les processus d'Absorption, de Transferts d'Énergie et d'Émission d'un complexe de Ln(III) [36].

Cette sensibilisation des ions lanthanides est réalisée avec de nombreux ligands tripodes. Les complexes dérivés présentent souvent de meilleurs rendements quantiques car la haute denticité du ligand protège le métal des molécules de solvant. Par ailleurs, les distances L-Ln au sein de tels complexes sont souvent plus faibles, ce qui facilite le transfert énergétique L-Ln. Un exemple de ces tripodes est le ligand  $H_4$  (Phen-DTTA), représenté sur la figure I- 11, et étudié par Quici et ses collaborateurs [39].

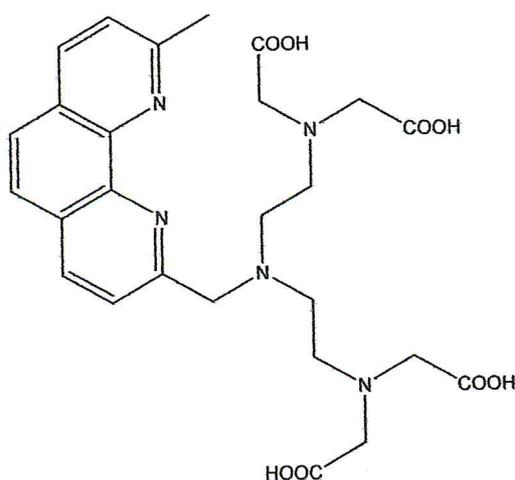


Figure I.11 : La structure du ligand tripode  $H_4$  (Phen-DTTA) [39].

Les études sur des complexes de lanthanides fait l'objet de beaucoup de publications. Par exemple les agents de contraste à base de gadolinium sont de plus en plus utilisés lors des examens d'imagerie de résonance magnétique nucléaire (IRM) à cause du caractère hautement paramagnétique de l'ion Gd(III). Il accélère la relaxation des protons des molécules d'eau avoisinantes, et permettant ainsi un meilleur contraste de l'image enregistrée [40,41]. Cependant il y a plusieurs motifs de ligands tripodes pour les complexes de Gd(III), citons à titre d'exemple le ligand H<sub>3</sub>tpaa représenté sur la figure I.12 [42]. Les complexes dérivants de ce ligand présentent des propriétés de relaxivité intéressantes [43].



Figure I.12 : Structure du ligand tripode H<sub>3</sub>tpaa [42].

Le complexe étudié est représenté sur la figure I.13 :

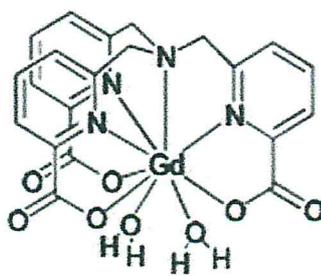
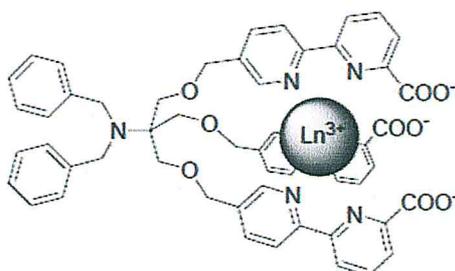


Figure I.13: Structure du complexe de Gd(III) avec le ligand picolinate tpa<sup>a-2</sup> [Gd(tpaa)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [43].

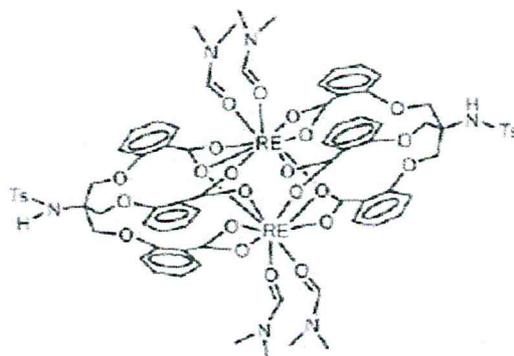
La structure discrète du tris est à la base de la construction d'édifices moléculaires plus imposants, comme des dendrimères sur support solide [44] ou des agrégats supramoléculaires [45] mais aussi de ligands destinés à la complexation de lanthanides, présentant trois fonctions acide avec un chromophore de type pyrène [46] ou une fonction de greffage de type phénylthiocyanate [47].

Dans le but de concevoir de nouveaux complexes présentant une symétrie  $C_3$  et pouvant être greffés sur des composés biologiques, Nicolas Weibel [48] a synthétisé un complexe d'euprium, terbium et gadolinium (figure I.14) à partir de la tris en modifiant ses groupements hydroxyméthyl avec des bras tridentés bipyridine-carboxylate (L4) après avoir protégé la fonction amine par benzylolation. Ces bras forment la poche de chélation et la fonction amine pouvant être mise à contribution pour introduire une fonction de greffage après déprotection.



**Figure I.14 :** Structure du complexe LnL4 (Ln = Eu, Tb, Gd) [48].

Citons aussi le travail du groupe de Ya-Wen Wang [49] qui a conçu et synthétisé un nouveau ligand tripode avec ses complexes dinucléaires et polynucléaires à base de la tris. Un de ces complexes est représenté sur la figure I.15.



**Figure I.15 :** Structure du complexe dinucléaire de Ya-Wen Wang et ses collègues dans le DMF.

(RE = La(1) et Eu(2)) [49].

A notre connaissance aucun travail publié n'a traité de ligands tripodes avec l'O-phthalaldéhyde et l'isophtalaldéhyde.

Cependant il existe une littérature riche et variée traitant de cette classe de complexants du fait de leur importance dans beaucoup de domaines. Notre étude portera sur les interactions de ces ligands avec les sels métalliques de cuivre et d'euporium. Nous ferons une étude spectroscopique des complexes obtenus.

*Références  
bibliographiques*

- [1] L. Szczepura, L. Witham, K. Takeuchi, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *174*, 5–32.
- [2] D. J. Berg, S. J. Rettig, C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7, 2528.
- [3] R. M. Kirchner, C. Mealli, M. Bailey, M. Howe, L. P. Torre, L. J. Wilson, L. C. Andrews, N. J. Rose, E. C. Lingafelter, *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, *77*, 89.
- [4] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2311.
- [5] E. Brunet, O. Juanes, M. Angel, R. Blasco, S. Pereira, V. Nova, J.C.R. Ubis, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 1353–1355.
- [6] Plan test pour la tris (hydroxyméthyl) aminométhane, *Dow Chemical Company*, Michigan, **2009**, 48674.
- [7] A. Tournié, O. Majérus, G. Lefèvre, M.-N. Rager, S. Walmé, D. Caurant, Ph. Barboux, J. Col and Inter. Scien., **2013**.
- [8] R. Mukerjea, A-P. McIntyre, J-F. Robyt, *Carbo. Res.*, **2012**, *355*, 28–34.
- [9] A-N. Soriano, D-I-V. Cabahug, M-Hui Li, *J. Chem. Therm.*, **2011**, *43*, 186–189.
- [10] H-M. Albishri, H-M. Marwani, *Arab. J. chem.*, **2011**.
- [11] K-M. Choia, K. Kuroda, *Chem. Comm.*, **2011**, *47*, 10933–10935.
- [12] Z. Qi, Xi Li, D. Sun, Cun Li, T. Lu, X. Ding, X. Huang, *Bioelectrochemistry.*, **2006**, *68*, 40 – 47.
- [13] Paola Gómez-Tagle, Anatoly K. Yatsimirsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2663–2670.
- [14] *TRIS AMINO (Tris Buffer) Applications in Eye-Care Pharmaceuticals*, ANGUS Chemical Company Marketing Benchmarks (ABM51), 319-00063, 2000, pages 1 et 2.
- [15] P. Barthelemy, J-C. Maurizis, J-M. Lacombe, B. Pucci, *Bioorg. Med. Chem Lett.*, **1998**, *8*, 1559-1562.
- [16] L. Bologni, A. Sabatini, A. Vacca, *Inorg. Chem. Acta.*, **1983**, *69*, 71-75.
- [17] Y. Yan, B. Li, Qingyi He, Zhenfeng He, H. Ai, H. Wang, Z. Yin L. Wu, *Roy. Soc. Chem., Soft Matter.*, **2012**, *8*, 1593–1600.
- [18] H.S. Schiff. *Ann. Chim.*, Paris, **1864**, *113*, 118.
- [19] L. A. Saghatforoush, A. Aminkhani, S. Ershad, G. Karimnezhad, S. Ghammamy et R. Kabiri, *Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Khoy, Iran.*, **2008**.
- [20] M. Räsänen, *Inorg. Chem.*, **2007**, *82*.
- [21] Mala Nath et Pramendra K. Saini, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 7077–7121.

- [22] C.P. Rao, A. Sreedhara, P.V. Rao, M.B. Verghese, K. Rissanen, E.Kolehmainen, N.K. Lokanath, M.A. Sridhar, J.S. Prasad, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, *14*, 2383.
- [23] P.V. Rao, C.P. Rao, A. Sreedhara, E.K. Wegelius, K. Rissanen, E.Kolehmainen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, *7*, 1213.
- [24] M. Dey, C.P. Rao, P.K. Saarenketo, K. Rissanen, E. Kolehmainen, P. Guionneau, *Polyhedron.*, **2003**, *22*, 3515.
- [25] Y. Sui, X. Zeng, X. Fang, X. Fu, Y. Xiao, L. Chen, M. Li, S. Cheng, *J. Mol. Cat A: Chem.*, **2007**, *270*, 61–67.
- [26] M. Dey, C-P. Rao, P-K. Saarenketo , K. Rissanen, *Inorg. Chem. Comm.*, **2002**, *5*, 380–383.
- [27] D-F. Back, C-R. Kopp, G. Manzoni de Oliveira, P-C. Piquini, *Polyhedron.*, **2012**, *36*, 21–29.
- [28] H. Ke, L. Zhao, Y. Guo, J. Tang, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 2314–2319.
- [29] H. Ke, L. Zhao, Y. Guo, J. Tang, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 9760–9765.
- [30] H-X-Y. Lan, H-Y Li, L. Jiang, T-B Lu, Christopher E. Anson, Annie K. Powell, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 4737–4739.
- [31] D. Liu, Q. Zhou, Y. Chen, F. Yang, Y. Yu, Z. Shi, S. Feng, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 5504–5508.
- [32] G.Wu, I. J. Hewitt, S.Mameri, Y. Lan, R. Cl'erac, C. E. Anson, S. Qiu, A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7229.
- [33] H. Ke, G-F. Xu, L. Zhao, J. Tang, X.-Y. Zhang and H.-J. Zhang, *Chem. –Eur. J.*, **2009**, *15*, 10335.
- [34] H. Ke, L. Zhao, G-F. Xu, Y.-N. Guo, J. Tang, X.-Y. Zhang et H.-J. Zhang, *Dalton Trans.*, **2009**, 10609.
- [35] Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J.-M, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *123*, 201.
- [36] C. Deneil. thèse de doctorat, Université de Liege , **2008**, France.
- [37] Tobita, S, *J.Phys.Chem.*, **1985**, *89*, 5649-5654.
- [38] Tobita, S.; Arakawa, M.; Tanaka, I, *J.Phys.Chem.*, **1984**, *88*, 2697-2702.
- [39] C. Marchal. thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier, **2008**, Grenoble.
- [40] Caravan, P.; Ellison, J. J.; McMurry, T. J.; Lauffer, R. B, *Chem.Rev.*, **1999**, *99*, 2293-2352.

- [41] Aime, S.; Botta, M.; Fasano, M.; Terreno, E, *Chem.Soc.Rev.*, **1998**, 27, 19-29.
- [42] A. Nonate. thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier, **2007**, Grenoble.
- [43] Y. Bretonnière, M. Mazzanti, J. Pécaut, F. A. Dunand, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40,6737.
- [44] Fromont, C.; Bradley, M, *Chem. Comm.*, **2000**, 283.
- [45] Seto, C. T.; Mathias, J. P.; Whitesides, G. M, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1321.
- [46] Sohna Sohna, J.-E.; Fages, F, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 1381.
- [47] Dupraz, A.; Guy, P.; Dupuy, C, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 1237.
- [48] N. Weibel. thèse de doctorat, Université de Louis Pasteur, **2005**, Strasbourg.
- [49] Y-W. Wang, Y-L. Zhang, W. Dou, A-J. Zhang, W-Wu Qin, W-S, Liu, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 9013–9021.

## **CHAPITRE II**

# ***Synthèse et caractérisation de ligands bases de Schiff dérivants de la tris (hydroxyméthyl)amino méthane***

## II.1. Introduction :

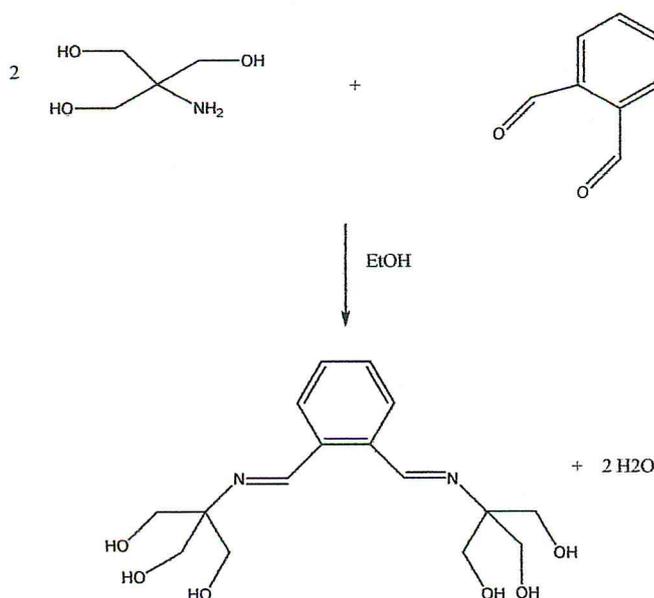
Il y a plusieurs voies réactionnelles de synthèse des bases de Schiff [1,2-9]. La plus courante utilise la réaction de condensation d'amine, et d'aldéhyde, ou de cétone catalysée par un acide. Il s'agit de l'addition du nucléophile azoté de l'amine au carbone insaturé d'un groupement carbonyle qui passe par un intermédiaire instable (carbinolamine). La réaction étant réversible [2,10].

Cette réaction dépend de plusieurs facteurs : la nature du nucléophile et le composé carbonyle ainsi que les facteurs physiques tels que : le pH de la solution, la température et la solubilité du produit dans le milieu [11].

Dans ce chapitre notre intérêt s'est porté sur la synthèse de trois nouveaux ligands chélates de type base de Schiff par condensation de la tris(hydroxyméthyl)aminométhane avec les aldéhydes suivants : O-phthalaldéhyde, isophthalaldéhyde, et l'acide 3-formylbenzoïque.

## II.2. Synthèse et caractérisation de la 1,2-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène « tribenz » L1:

La synthèse du ligand tribenz peut être envisagée selon le schéma synthétique présenté à la figure II.1. Ce ligand a été synthétisé en une étape à partir de la condensation de l'ortho-phthalaldéhyde avec la tris (hydroxyméthyl)aminométhane. L'éthanol a été utilisé comme solvant.



**Figure II.1:** Synthèse de la 1,2-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène (L1)

### *Mode opératoire*

Dans un ballon monocol de 250 ml, équipé d'un réfrigérant, on introduit 3,61 g (29,82 mmol) de la tris (hydroxyméthyl)aminométhane et 2,00 g (14,92 mmol) d'ortho-phtalaldéhyde le tout dans 70 ml d'éthanol. Le mélange est porté au reflux et maintenu sous agitation pendant 17 heures. Après 1 heure de réaction des cristaux à l'allure d'aiguilles blanches apparaissent. Ils sont récupérés par filtration en fin de réaction après refroidissement à température ambiante. (m = 1,65 g ; n = 4,85 mmol ; Rendement = 32 % ; Point de fusion T= 125°C).

Le filtrat est concentré en évaporant une partie du solvant jusqu' à un volume égal à la moitié du volume initial. On obtient une poudre blanche cristalline dont le spectre IR est différent de la forme cristalline. (m = 1,61 g ; n = 4,73 mmol ; Rendement = 31% ; Point de fusion T = 127°C).

Le suivi de la réaction a été réalisé par spectrophotométrie infrarouge. La figure II.6 montre la disparition de la bande d'absorption à 1686 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=O du groupement aldéhyde et l'apparition d'une bande localisée à 1637 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=N de l'imine.

#### **II.2.1 Résultats et discussions :**

La synthèse a permis d'obtenir deux formes isomères de ce ligand l'une sera notée tribenz P et l'autre sous forme de cristaux à l'allure d'aiguilles sera notée tribenz C. La figure II.7 montre les principales différences spectroscopiques existants dans les isomères C et P.

Les deux isomères ont été caractérisés par spectrophotométrie d'absorption infrarouge et celle d'absorption dans l'ultraviolet – visible.

Le spectre IR de la (tribenz C) est représenté sur la figure II.2, les principales bandes de vibration sont regroupées dans le tableau I.

Dans le domaine des grandes énergies, on observe sur le spectre FTIR de la tribenz C deux bandes de forte intensité à 3406 cm<sup>-1</sup> et 3352 cm<sup>-1</sup> et une bande moyennement intense à 3291 cm<sup>-1</sup> dues aux vibrations d'élongation du groupement alcool primaire [12]. Les vibrations d'élongation asymétriques ( $\gamma_{as}$  CH<sub>2</sub>) et symétriques ( $\gamma_s$  CH<sub>2</sub>) du groupement

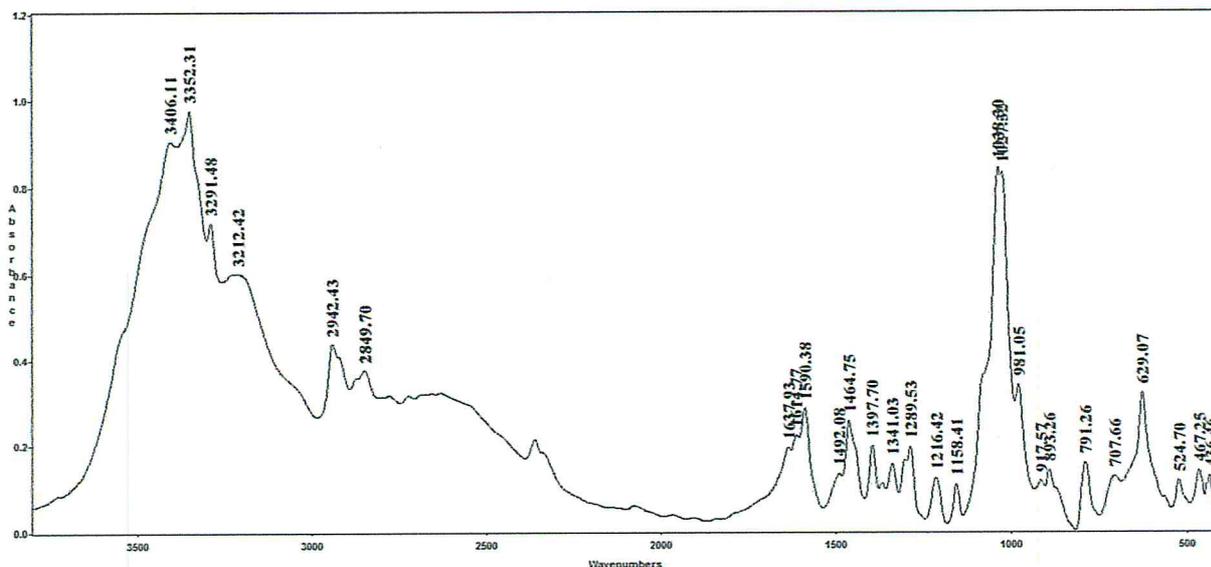
méthylène, de faibles intensités, apparaissent respectivement vers  $2942\text{ cm}^{-1}$  et  $2849\text{ cm}^{-1}$  [13].

La bande localisée à  $1637.93\text{ cm}^{-1}$ , d'intensité moyenne, correspond à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{N}$  du groupement azométhine [14].

Les deux bandes à  $1614\text{ cm}^{-1}$  et  $1590\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons  $\text{C}=\text{C}$  du cycle aromatique [14]. Les signaux enregistrés dans la région  $1492\text{ cm}^{-1}$  et  $1464\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations de déformation du groupement méthylène [13].

Les bandes à  $1397\text{ cm}^{-1}$  et  $1216\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement à la vibration de déformation de la liaison  $\text{O}-\text{H}$  [13] et à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}-\text{N}$  [15]. Les bandes de forte intensité qui apparaissent à  $1038\text{ cm}^{-1}$  et  $1027\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison  $\text{C}-\text{O}$  d'alcool primaire [16].

Vers le domaine des faibles énergies on observe dans les régions  $791 - 629\text{ cm}^{-1}$  et  $467 - 430\text{ cm}^{-1}$  des bandes d'intensités variables qui sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation de la liaison  $\text{C}-\text{H}$  aromatique [13] et aux vibrations de déformation angulaire de la liaison  $\text{C}-\text{C}$  du cycle aromatique [14].

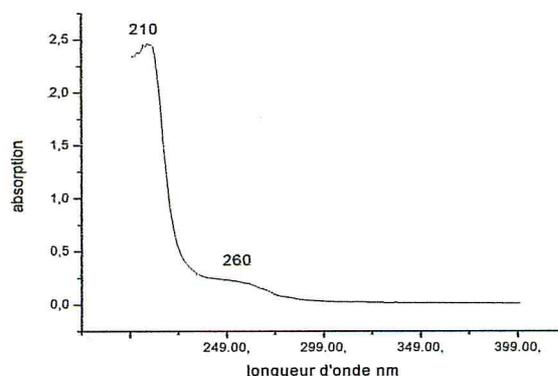


**Figure II.2 :** Spectre FTIR de la tribenz C obtenu en pastille KBr.

Tableau I : Principales fréquences de vibration de la tribenz C

| Attributions                       | $\nu(\text{cm}^{-1})$      |
|------------------------------------|----------------------------|
| $\nu$ (O-H) alcool primaire        | 3406                       |
|                                    | 3352                       |
|                                    | 3291                       |
| $\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> )      | 2942                       |
|                                    | $\nu_s$ (CH <sub>2</sub> ) |
| $\nu$ (C=N) imine                  | 1637                       |
| $\nu$ (C=C) du cycle aromatique    | 1614                       |
|                                    | 1590                       |
| $\delta$ (CH <sub>2</sub> )        | 1492                       |
|                                    | 1464                       |
| $\delta$ (O-H) alcool primaire     | 1397                       |
| $\nu$ (C-N)                        | 1216                       |
| $\nu$ (C-O) alcool primaire        | 1038                       |
|                                    | 1027                       |
| $\delta$ (C-H) du cycle aromatique | 791                        |
|                                    | 629                        |
| $\delta$ (C-C)                     | 467                        |
|                                    | 436                        |

Le spectre électronique d'absorption dans l'UV-Visible du ligand tribenz C est représenté sur la figure II.3. Les bandes caractéristiques sont :  $\lambda=210$  nm ( $\epsilon = 240$  l/cm.mol),  $\lambda=260$  nm ( $\epsilon = 35$  l/cm.mol), la première correspond aux transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  du groupement azométhine et celle de la liaison C=C du cycle aromatique, la deuxième (à 260 nm) correspond à la transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la liaison C=C du cycle [16].



**Figure II.3 :** Spectre UV-visible de la tribenz C dans l'eau.

Le spectre IR du ligand isomère tribenz P est représenté sur la figure II.4, les bandes caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.

Les principales bandes de vibration sont :

Dans la région  $3546 - 3348 \text{ cm}^{-1}$  on observe des bandes de faibles intensités, dues aux vibrations d'élongation du groupement alcool primaire [12]. On observe aussi, une bande de faible intensité à  $3018 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison C-H du cycle aromatique [13,14,16]. Les vibrations d'élongation asymétrique ( $\gamma_{as} \text{ CH}_2$ ) et symétrique ( $\gamma_s \text{ CH}_2$ ) du groupement méthylène apparaissent respectivement vers  $2975 \text{ cm}^{-1}$  et  $2854 \text{ cm}^{-1}$  [17].

*La bande située à  $1638, 55 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison  $C = N$  du groupement azométhine [14], celle à  $1618 \text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation de la liaison  $C = C$  du noyau aromatique [14]. Les signaux enregistrés à  $1471 \text{ cm}^{-1}$  et  $1447 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations de déformation du groupement méthylène [14].*

La bande à  $1367 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de la liaison O-H [13] et celle à  $1244 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-N [15]. Les deux bandes à  $1071 \text{ cm}^{-1}$  de forte intensité, et à  $1027 \text{ cm}^{-1}$  d'intensité moyenne, correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison C-O de l'alcool primaire [16].

Dans la région  $862 - 628 \text{ cm}^{-1}$  apparaissent plusieurs bandes, d'intensités variables, dues aux vibrations de déformation C-H du cycle aromatique [13].

## Chapitre II: Synthèse et caractérisation de ligands bases de Schiff dérivants de la tris (hydroxyméthyl)aminométhane

Les bandes qui apparaissent à 480 - 417  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison C-C du cycle aromatique [14].

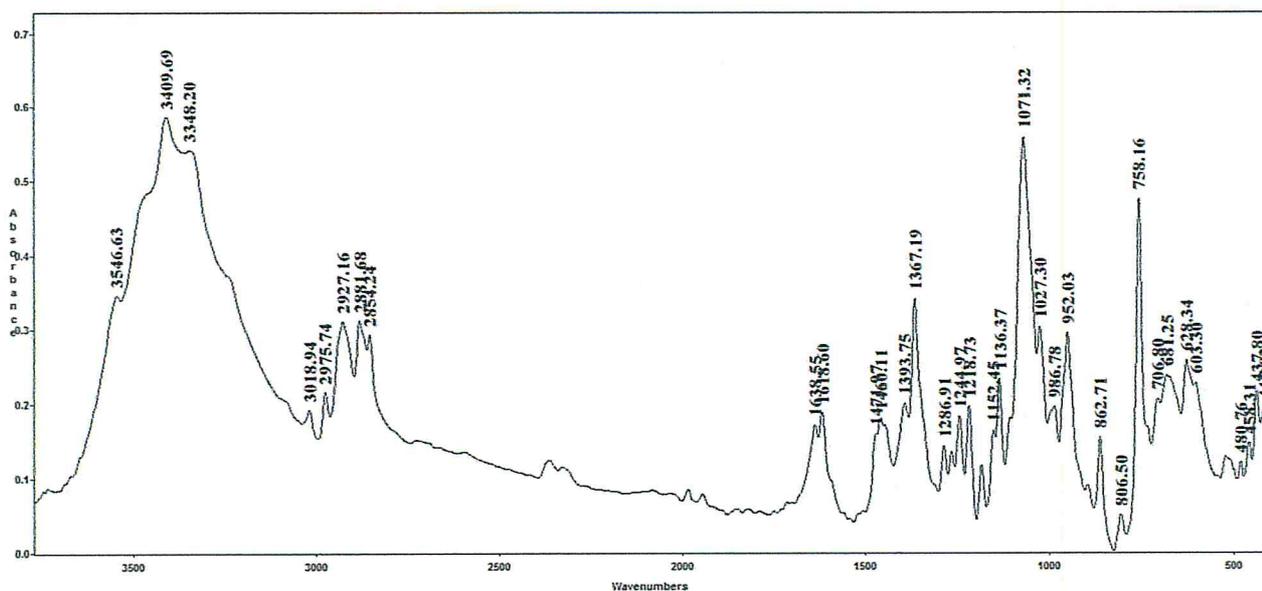


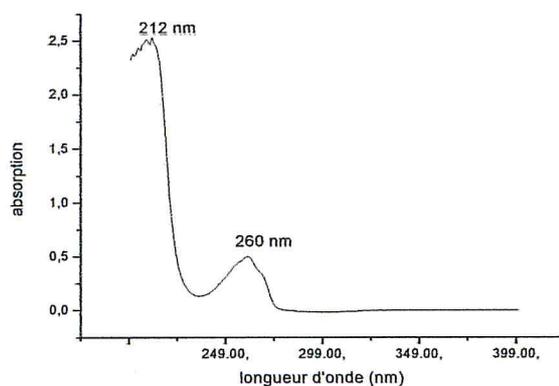
Figure II.4 : Spectre FTIR de la tribenz P obtenu en pastille KBr.

Tableau II : Principales fréquences de vibration de la tribenz P

| Attributions                    | $\nu(\text{cm}^{-1})$ |
|---------------------------------|-----------------------|
| $\nu$ (O-H) alcool primaire     | 3564                  |
|                                 | 3409                  |
|                                 | 3348                  |
| $\nu$ (C-H) du cycle aromatique | 3018                  |
| $\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> )   | 2975                  |
| $\nu_s$ (CH <sub>2</sub> )      | 2854                  |
| $\nu$ (C=N) imine               | 1638                  |
| $\nu$ (C=C) du cycle aromatique | 1618                  |
| $\delta$ (CH <sub>2</sub> )     | 1471                  |
|                                 | 1447                  |
| $\delta$ (O-H) alcool primaire  | 1367                  |
| $\nu$ (C-N)                     | 1244                  |

|   |              |
|---|--------------|
| $\nu$ (C-O) alcool primaire             | 1071<br>1027 |
| $\delta$ (C-H) aromatique, 4H adjacents | 758          |
| $\delta$ (C-C)                          | 480<br>417   |

Le spectre électronique d'absorption dans l'UV-Visible du ligand tribenz P est représenté sur la figure II.5. Les bandes caractéristiques sont :  $\lambda = 212$  nm ( $\epsilon = 248$  l/cm.mol),  $\lambda = 260$  nm ( $\epsilon = 50$  l/cm.mol), la première correspond aux transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  du groupement azométhine et celle de la liaison C=C du cycle aromatique, la deuxième (à 260 nm) correspond à la transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la liaison C=C du cycle [16].



**Figure II.5 :** Spectre UV-visible de la tribenz P dans le l'eau.

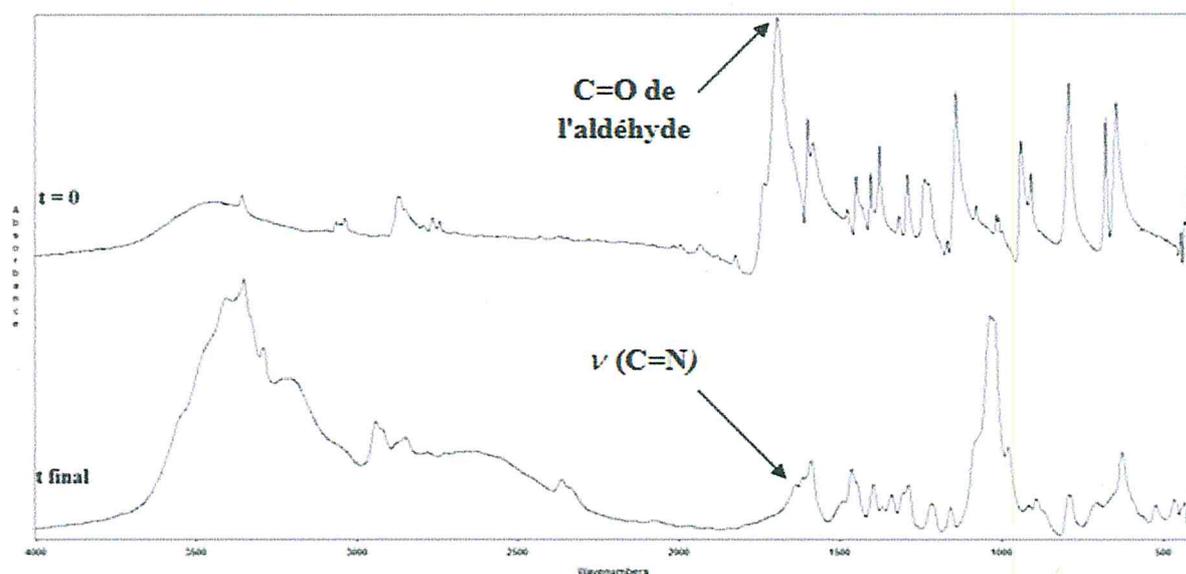


Figure II.6 : Spectre FTIR au début ( $t_0$ ) et à la fin de la réaction de la tribenz

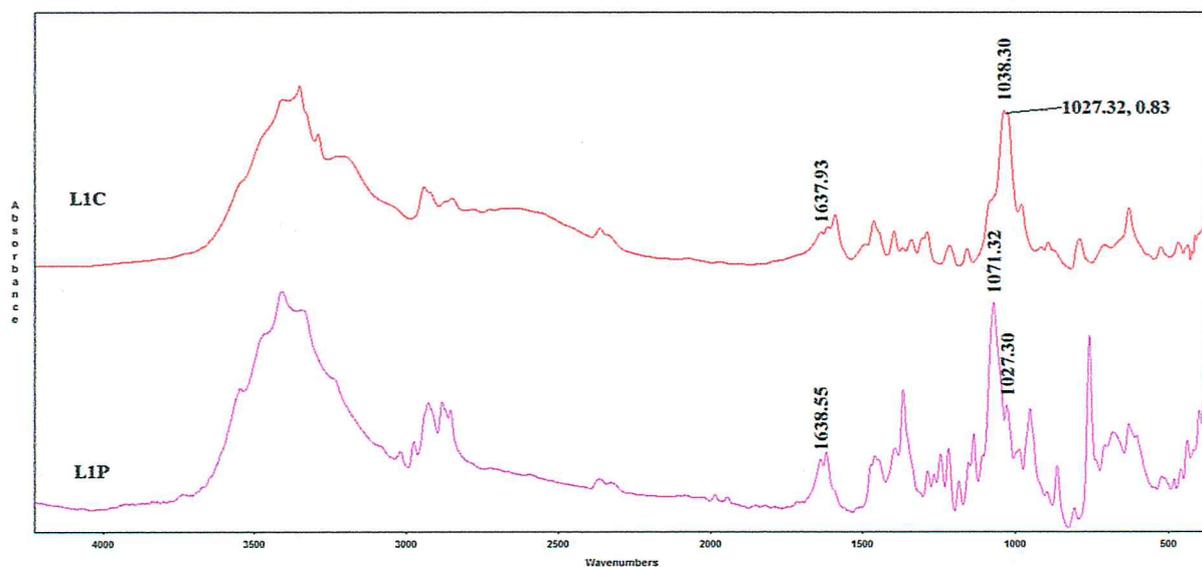
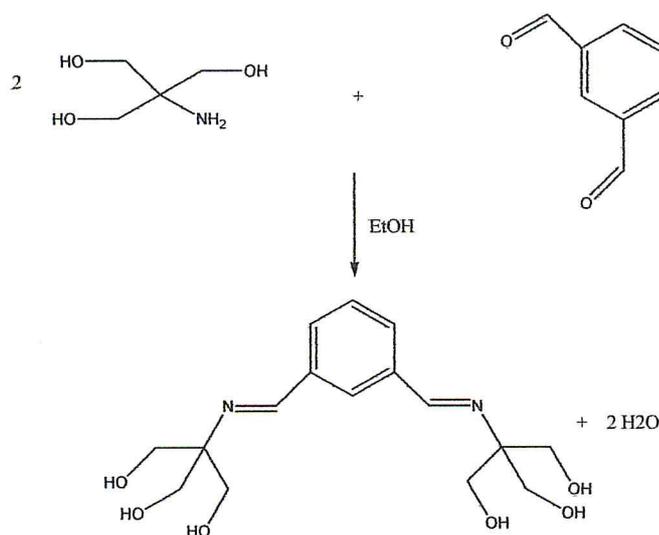


Figure II.7 : Spectre FTIR de la réaction de la tribenz : isomère C et P.

### II.3. Synthèse et caractérisation de la 1,3-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène « isobenz » L2 :

Ce ligand a été synthétisé en une étape à partir de la condensation de l'isophtaldéhyde et la tris (hydroxyméthyl)aminométhane. L'éthanol a été utilisé comme solvant.

Le bilan réactionnel est schématisé en-dessous :



**Figure II.8 :** Bilan réactionnel de la synthèse de la 1,3-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène (L2)

### Mode opératoire

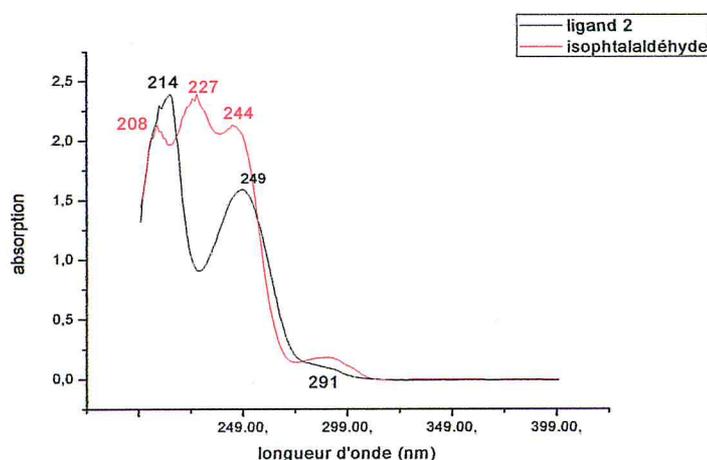
Dans un ballon monocolle de 250 ml contenant 3,61 g (29,82 mmol) de tris (hydroxyméthyl)aminométhane, on a introduit 2,00 g d'isophthalaldéhyde (14,92 mmol) puis 70 ml d'éthanol absolu. Le mélange réactionnel est agité et maintenu sous reflux pendant 29 heures. La solution a pris une couleur jaune après 1,5 h de chauffage. Au refroidissement à température ambiante le solvant est évaporé et il en résulte un liquide visqueux légèrement jaune translucide. Un lavage avec 10 ml de chloroforme a été réalisé durant la nuit. Après décantation des deux phases, le chloroforme contenant les restes de l'isophthalaldéhyde est pipeté. Cette opération est répétée trois fois. Après évaporation des restes du chloroforme on a obtenu un gel légèrement jaune. (m = 3,18 g ; n = 9,35 mmol ; rendement = 62% ; indice de réfraction = 1,57 à T=28° C).

### II.3.1. Résultats et discussions :

La formation du ligand 2 a été suivie en observant la disparition de la bande à 227 nm correspondant aux transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  du groupement carbonyle conjugués avec

celle du cycle aromatique. Les spectres UV-Visible de L2 et de l'aldéhyde de départ sont donnés par la figure II.9.

Le ligand L2 a été caractérisé par spectrophotométrie électronique d'absorption dans l'ultraviolet - visible et celle de vibration dans l'infrarouge. Le spectre électronique d'absorption de ce ligand est caractérisé par deux bandes et un épaulement, les bandes à 214 nm ( $\epsilon = 239$  l/cm.mol) et à 249 nm ( $\epsilon = 159$  l/cm.mol) correspondent aux transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  du groupement azométhine et de la liaison C=C du noyau aromatique. L'épaulement à 291nm correspond à la transition électronique  $n \rightarrow \pi^*$  de la fonction imine [16].



**Figure II.9 :** Spectre UV-visible de L2 avec l'isophtalaldéhyde dans le méthanol.

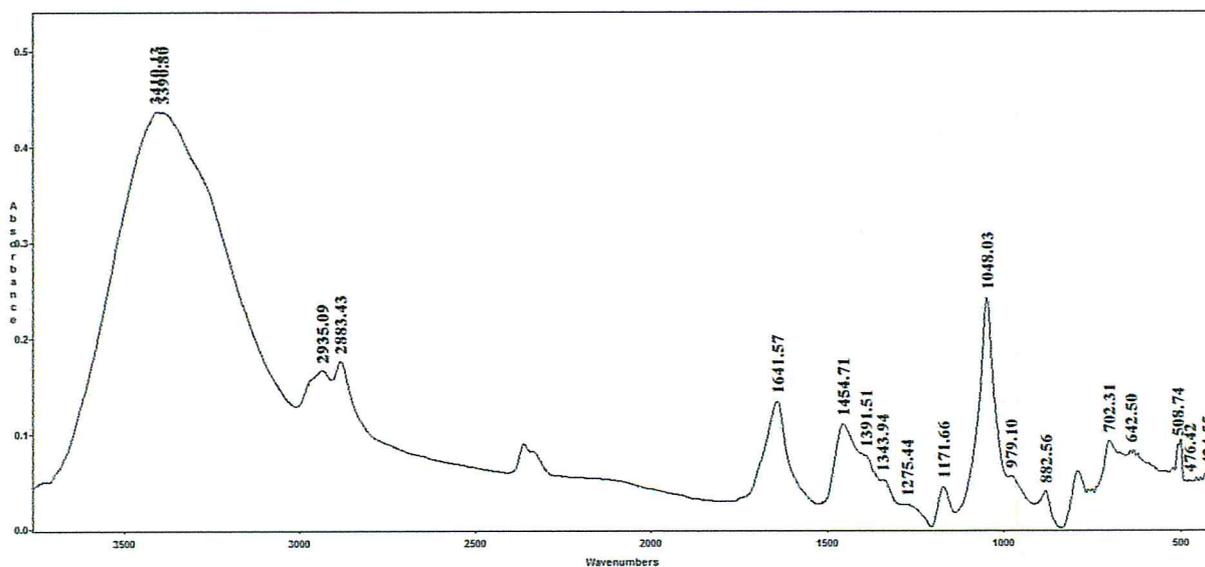
Le spectre IR de ce ligand est représenté sur la figure II.10. Les principales bandes de vibration sont regroupées dans le tableau III.

Dans le domaine des grandes énergies, on observe une bande large d'intensité moyenne à  $3390$  et  $3410$   $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration d'élongation de la liaison O-H [14]. Les vibrations d'élongation asymétriques ( $\gamma_{\text{as}} \text{CH}_2$ ) et symétriques ( $\gamma_{\text{s}} \text{CH}_2$ ) du groupement méthylène, de faibles intensités, apparaissent respectivement vers  $2935$   $\text{cm}^{-1}$  et  $2883$   $\text{cm}^{-1}$  [13].

La bande localisée à  $1641.57\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=N du groupement azométhine [14].

Une bande d'intensité moyenne est enregistrée à  $1454\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation du groupement méthylène [14]. Deux bandes à  $1391\text{ cm}^{-1}$  et  $1275\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement à la vibration de déformation de la liaison O-H [13] et à la vibration d'élongation de la liaison C-N [15].

La bande située à  $1048\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O de l'alcool primaire [16]. Les bandes qui apparaissent dans la région  $882 - 642\text{ cm}^{-1}$  d'intensités variables, sont dues aux vibrations de déformation de la liaison C-H du cycle aromatique [13]. Dans la région  $476 - 424\text{ cm}^{-1}$  sont observées les vibrations de déformation de la liaison C-C du cycle aromatique [14].



**Figure II.10 :** Spectre FTIR de l'isobenz obtenu en pastille KBr.

**Tableau III :** Principales fréquences de vibration de L2

| Attributions                | $\nu(\text{cm}^{-1})$ |
|-----------------------------|-----------------------|
| $\nu$ (O-H) alcool primaire | 3410                  |
|                             | 3390                  |

|   |             |
|---|-------------|
| $\nu_{as}(\text{CH}_2)$                       | 2935        |
| $\nu_s(\text{CH}_2)$                          | 2883        |
| $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine                | <b>1641</b> |
| $\delta(\text{CH}_2)$                         | 1454        |
| $\delta(\text{O-H})$ alcool primaire          | 1391        |
| $\nu(\text{C-N})$                             | 1275        |
| $\nu(\text{C-O})$ alcool primaire             | 1048        |
| $\delta(\text{C-H})$ aromatique, 3H adjacents | 791         |
| $\delta(\text{C-C})$                          | 476         |
|   | 424         |

#### II.4. Synthèse et caractérisation de la 3-(tris(hydroxyméthyle)iminométhyl)benzoate de sodium « trisbs » L3 :

Le ligand L3 est obtenu par condensation de la tris (hydroxyméthyle)aminométhane et l'acide isophthal-aldéhyde en présence de la soude dans l'éthanol.

Le bilan réactionnel est illustré par le schéma suivant :

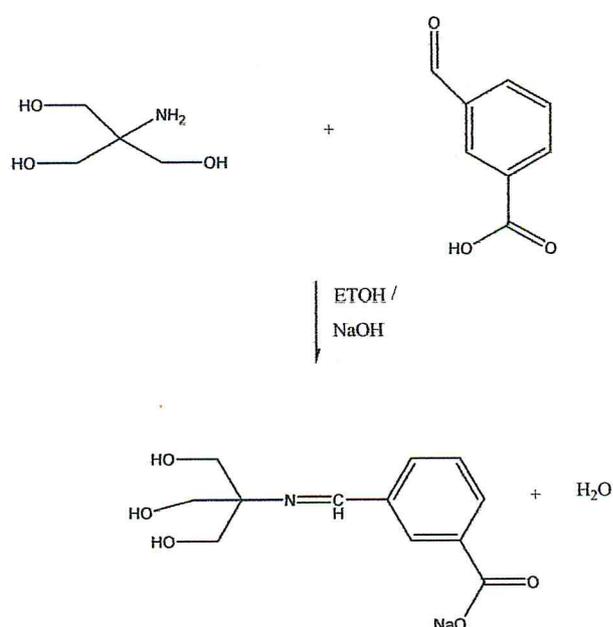


Figure II.11 : Schéma réactionnel montrant la synthèse de la 3-(tris(hydroxyméthyle)iminométhyl)benzoate de sodium (L3)

### *Mode opératoire*

A une solution contenant 1,6 g (13,2 mmol) de tris et 0,52 g (13,2 mmol) de soude dans 25 ml d'éthanol maintenue sous agitation et chauffage, sont rajoutées 2,00 g de l'acide 3-formylbenzoïque dissout dans 45 ml d'éthanol. Dès l'addition de ce dernier un solide blanc apparait. Le mélange est porté au reflux pendant 20 heures. Après refroidissement, l'éthanol est éliminé par évaporation à sec. Le ligand 3 est obtenu sous forme d'un solide blanc ( $m = 1,18$  g ;  $n = 4,29$  mmol ; Rendement = 32% ; Point de fusion  $T = 89^\circ$  C).

#### **II.4.1. Résultats et discussions :**

Le produit de la synthèse précédente, un solide blanc, a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption infrarouge.

Le spectre IR de ce ligand est représenté sur la figure II.12. Les principales bandes de vibration sont regroupées dans le tableau IV.

On observe une large bande à  $3347\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H [14]. Les vibrations d'élongation asymétrique ( $\gamma_{as}$  CH<sub>2</sub>) et symétrique ( $\gamma_s$  CH<sub>2</sub>) du groupement méthylène apparaissent respectivement vers  $2937\text{ cm}^{-1}$  et  $2881\text{ cm}^{-1}$  [16].

On note la présence d'un épaulement vers  $1688\text{ cm}^{-1}$  qui est du à la vibration d'élongation de la liaison C=O de l'aldéhyde qui n'a pas réagit [13,14]. La bande qui apparait à  $1648\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=N du groupement azométhine [14].

A  $1607\text{ cm}^{-1}$  on observe une bande qui est due à la vibration d'élongation de la liaison C = C du noyau aromatique [16]. Les bandes à  $1562\text{ cm}^{-1}$ , et  $1388\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des ions carboxylates [16,18]. Les signaux enregistrés à  $1466\text{ cm}^{-1}$  et  $1435\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations de déformation du groupement méthylène [14].

Deux bandes à  $1282\text{ cm}^{-1}$  et à  $1224\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement à la vibration de déformation de la liaison O-H [13] et à la vibration d'élongation de la liaison C-N [15].

Une bande d'intensité moyenne à  $1049\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-O [16]. La bande à  $771\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de la liaison C-H du cycle aromatique [14].

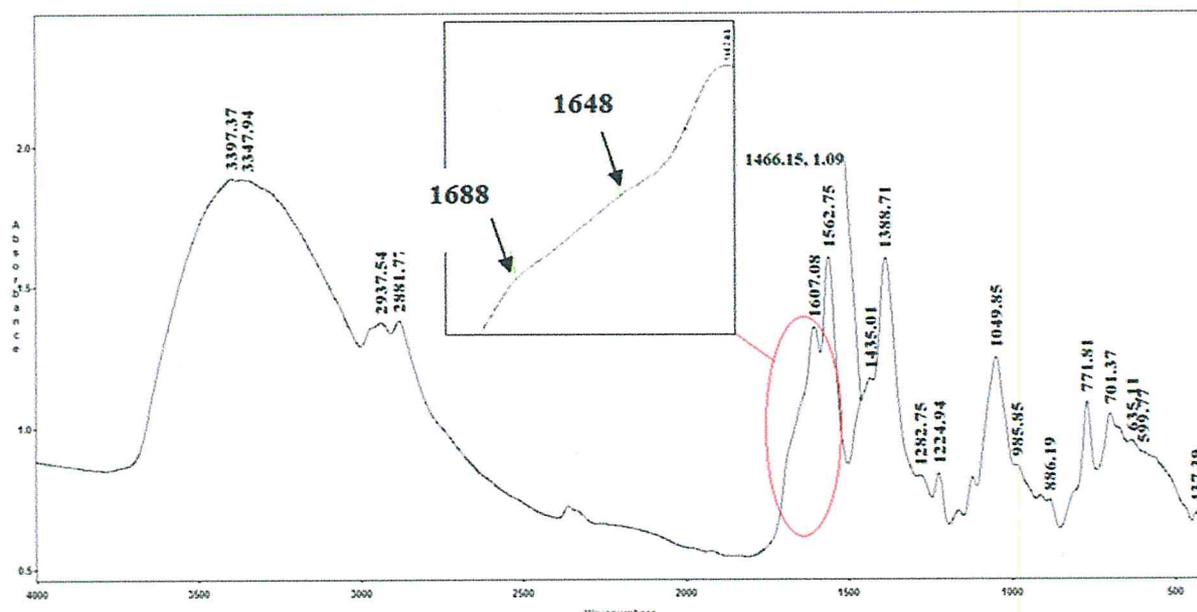


Figure II.12 : Spectre FTIR de la trisbs et agrandissement de la zone 1607-1690  $\text{cm}^{-1}$  obtenu en pastille KBr.

Tableau IV : Principales fréquences de vibration de L3

| Attributions                               | $\nu(\text{cm}^{-1})$ |
|--|-----------------------|
| $\nu$ (O-H) alcool primaire                | 3347                  |
| $\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> )              | 2937                  |
| $\nu_s$ (CH <sub>2</sub> )                 | 2881                  |
| $\nu$ (C=O) aldéhyde                       | 1688                  |
| $\nu$ (C=N) imine                          | 1648                  |
| $\nu$ (C=C) du cycle aromatique            | 1607                  |
| $\nu_{as}$ (COO <sup>-</sup> ) sel d'acide | 1562                  |
| $\nu_s$ (COO <sup>-</sup> )                | 1388                  |
| $\delta$ (CH <sub>2</sub> )                | 1466                  |
|  | 1435                  |
| $\delta$ (O-H) alcool primaire             | 1282                  |
| $\nu$ (C-N)                                | 1224                  |
| $\nu$ (C-O) alcool primaire                | 1049                  |
| $\delta$ (C-H) aromatique, 3H adjacents    | 771                   |

## **II.5. Conclusion :**

Le travail décrit dans ce chapitre a pour objectif la synthèse et la caractérisation de ligands de type base de Schiff obtenus par condensation d'une amine aliphatique, la tris(hydroxyméthyl) aminométhane et d'aldéhydes aromatiques tels que, l'O-phthalaldéhyde, l'isophtalaldéhyde et l'acide 3-formylbenzoïque.

Dans le cas des ligands 1,2-(tris (hydroxyméthyl) iminométhyl) benzène (ligand1) et 1,3-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène (ligand2) qui dérivent de l' O-phthalaldéhyde et l'isophtalaldéhyde respectivement, les données analytiques limitées à la spectrophotométrie FTIR et UV-Visible sont en accord avec les structures proposées pour ces molécules.

Dans le cas de la 3-(tris (hydroxyméthyle) iminométhyl) benzoate de sodium (ligand3) les résultats fournis par la spectroscopie IR montrent en particulier à travers la bande de l'imine que le ligand a été bien obtenu. Toutefois il semble que le produit contient encore des restes de l'aldéhyde de départ. Cette impureté limite son utilisation dans la synthèse de complexes métalliques.

Dans l'ensemble, les synthèses de ces ligands ont donné des rendements satisfaisants.

*Références*  
*bibliographiques*

- [1] Cozzi, P. G, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, 410 - 421.
- [2] Layer, R. W., *Chem. Rev.*, (*Washington, DC, U.K.*) **1963**, *63*, 489-510.
- [3] Duffaut, N.; Dupin, J. P, *Bull. Soc. Chim., Fr.* **1966**, 3205-3210.
- [4] Kafka, S.; Kappe, T., *Monatsh. Chem.*, **1997**, *128*, 1019- 1031.
- [5] Eisch, J. J.; Sanchez, R, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 1848-1852.
- [6] Drew, E. W.; Ritchie, P. D, *Chem. Ind., (London)* **1952**, 1104.
- [7] Reddelien, G. *Ber. Dt. Chem. Ges.*, **1914**, *46*, 2712-2717.
- [8] Walia, J. S.; Heindl, L.; Lader, H.; Walia, P. S. *Chem. Ind., (London)* **1968**, 155.
- [9] Cho, B.R.; Oh, Y. C.; Lee, S. H.; Park, Y. J. *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 5656-5658.
- [10] R. J. Fessenden, J. S, *Organic Chemistry, 6th edition, Brooks/Cole Publishing Company, USA*, **1998**, 563-564.
- [11] Jack K. Clegg, Jack Harrowfield, Yang Kim, Young Hoon Lee, Jean-Marie Lehn, Woo Taik Lim et Pierre Thuéryg, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 4335-4357
- [12] Yan, S.; Xirui Z.; Xiaoni F.; Xiangkai F.; Yi'an X.; Li Chen, Menghua Li , Shu Cheng , *J. Mol. Cat A:Chem.*, **2007**, *270*, 61-67
- [13] M. Hess, H. Meier et B. Zeeh, *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, Masson, Paris*, **1997**.
- [14] G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies*, John Wiley and Sons, Chichester, *New York*, **1980**.
- [15] Davi F.; Cristieli R.; Gelson Manzoni.O, Paulo Cesar P, *Polyhedron.*, **2012**, *36*, 21-29
- [16] M. Silverstein, G.C.Basler et T.C.Marill, *Identification spectrométrique des composés organiques, le Boeck et Larcier*, 5<sup>ème</sup> ED. Paris, **1998**.
- [17] A. Choudhury, B. Geetha, N. R. Sangeetha, V. Kavita, Susila et S. Lal, *Coord. Chem.*, **1999**, *48*, 87- 95.
- [18] B. Manindranath, G. T. Musie, D. R. Powell, *Inorg. Chem. Comm*, **2008**, *11*, 293-299.

**CHAPITRE III**

***Synthèse et  
caractérisation de  
complexes de cuivre et  
d'euporium associés à  
des ligands de type  
bases de Schiff***

### **III. 1 .Introduction :**

Les bases de Schiff ont joué un grand rôle dans le développement de la chimie de coordination [1], notamment celles qui possèdent des groupements "O" et "N" donneurs [2], grâce à leurs propriétés chimiques et physiques attrayantes et du fait qu'ils sont faciles à synthétiser. Cela a permis le développement d'une large variété d'application dans les différents domaines de la chimie.

Les complexes de métaux de transitions associés à ces ligands peuvent être doués d'une activité antibactérienne, antifongique [3,4] et antivirale [5], en particulier ceux du cuivre qui servent également de modèles pour mimer les systèmes biologiques contenant ce métal.

Ils sont utilisés comme catalyseurs, comme agents protecteurs de corrosion [6] ou matériaux actifs dans les PHOLED (Phosphorescent Light Emitting Devices) [7], mais aussi dans le cas des lanthanides dans des dispositifs luminescents [1].

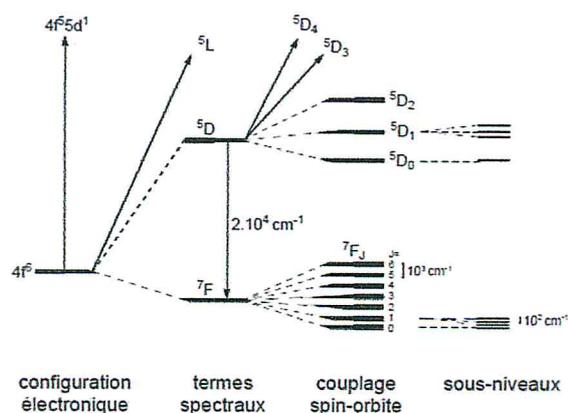
L'intérêt pour certains métaux du groupe des lanthanides a été grandissant depuis quelques décennies. Au-delà de leur utilité dans la chimie en tant que agents de déplacement chimique en RMN [8,9] et leurs applications thérapeutiques [10] ces ions sont employés dans de nombreux domaines où est exploité leur propriété de luminescence tout à fait unique (bandes d'émission fines, longue durée de vie,...) [11] .

L'euprium fait partie de ces éléments, ses complexes trivalent forment en général des matériaux luminescents. Citons à titre d'exemple son utilisation comme sonde luminescente dans les systèmes biologiques [12-14] et dans les composants des OLED (Organic Light Emitting devices) qui constitue une nouvelle et récente technologie dans le domaine des écrans plats [15,16].

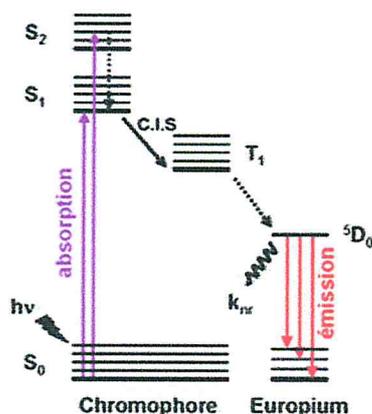
La luminescence des complexes d'euprium provient de la transition du premier état excité ( $^5D$ ) vers l'état fondamental ( $^7F$ ). La dégénérescence de ces derniers est levée par le couplage spin-orbite en différents groupes nommés  $^5D_J$  (où  $J = 0-4$ ) et  $^7F_J$  (où  $J = 0-6$ ) respectivement (figure III.1). L'énergie absorbée par le ligand est transférée au métal (effet d'antenne) [17].

Du fait des applications potentielles des complexes de lanthanides luminescents, les scientifiques tendent maintenant à concevoir des ligands adéquats, qui assurent une

meilleure encapsulation du métal, afin de faciliter le processus de transfert de l'énergie ligand-métal (figure III.2).



**Figure III.1 : Diagramme d'énergie d' $\text{Eu}^{+3}$  [18]**



**Figure III.2 : Transfert d'énergie entre le ligand (chromophore) et l'ion Euporium [19]**

Ce chapitre expose la synthèse et la caractérisation des complexes de cuivre et d'euporium avec la 1,2-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène (tribenz), et celles du ligand 1,3-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène (isobenz), associé à l'euporium.

### III.2. Synthèse et caractérisation du complexe de Cu (II) de la 1,2-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène (tribenz) «Cu(II)-L1» :

Lors de la synthèse de la tribenz (L1) on a obtenu deux ligands isomères notés P et C. Cela a permis de synthétiser deux complexes de cuivre avec ce ligand.

#### III.2.1. Synthèse et caractérisation de $[Cu(\text{tribenz } C)]Cl_2$ «Cu(II)-L1c» :

Ce complexe a été préparé à l'air libre en utilisant le chlorure de cuivre anhydre ( $CuCl_2$ ) et le ligand tribenz C dans l'éthanol.

Le bilan réactionnel est le suivant :

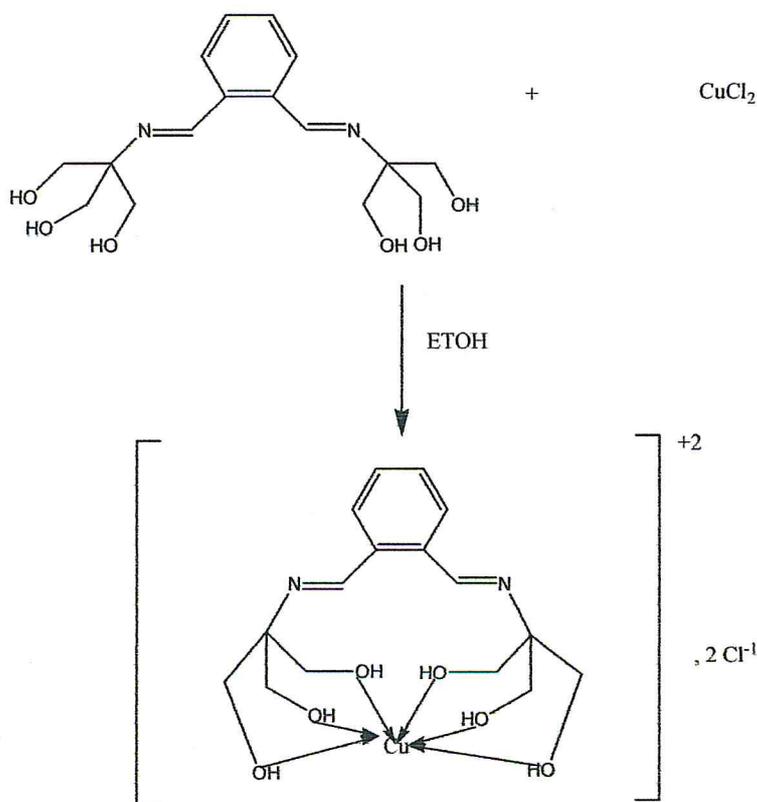


Figure III.3 : Synthèse du complexe de Cu (II) de la 1,2-(tris (hydroxyméthyl)iminométhyl) benzène C (tribenz C)

#### Mode opératoire

Dans un ballon monocolé de 100 ml, on a introduit 0,5g (1,47 mmol) de la tribenz C dans 10 ml d'éthanol. Le mélange est agité et chauffé jusqu'à dissolution totale du solide. A la solution obtenue on a rajouté une solution verte de 0,19 g (1,47 mmol) de  $CuCl_2$

anhydre dans l'éthanol. Immédiatement un précipité bleu apparaît, le mélange est porté au reflux pendant 1 heure. Après filtration on a obtenu une poudre de couleur bleue de masse égale à 0,30 g. Le rendement est de 43% et le point de fusion est égal à 187°C.

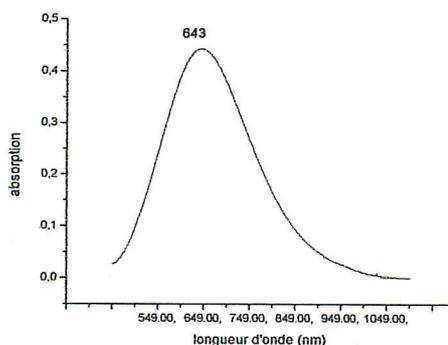
### III.2.1.1. Résultats et discussions :

Le complexe bleu obtenu a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption électronique ultraviolet-visible et spectroscopie d'absorption vibrationnelle dans l'infrarouge.

Les spectres électroniques d'absorption représentés sur les figures (III.4) et (III.5) indiquent clairement la formation du complexe  $[\text{Cu}(\text{tribenz C})] \text{Cl}_2$ .

Dans le visible (figure III.4) on a observé une bande intra-configurationnelle d-d vers 643 nm ( $\epsilon = 376 \text{ l/cm.mol}$ ) indiquant la formation d'un complexe à champ plus élevé que dans le cas du complexe formé par les ions  $\text{Cu(II)}$  dans l'éthanol.

Le spectre dans l'UV (figure III.5) montre une bande vers 237 nm ( $\epsilon = 2372 \text{ l/cm.mol}$ ) caractéristique du groupement azométhine ainsi qu'un épaulement à 273 nm correspondant aux transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle aromatique. Ces bandes sont déplacées par effet de conjugaison des liaisons du cycle et celle de l'imine [1].



**Figure III.4 :** Spectre électronique dans le visible du complexe  $[\text{Cu}(\text{tribenz C})] \text{Cl}_2$  dans l'eau.

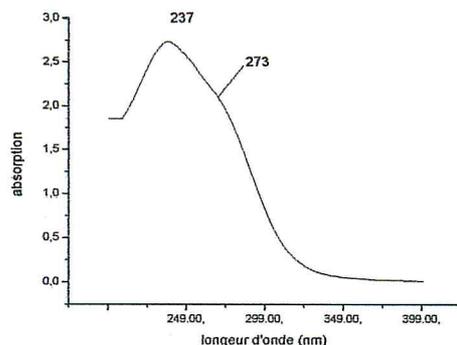


Figure III.5 : Spectre électronique dans l'UV du complexe  $[Cu(\text{tribenz C})]Cl_2$  dans l'eau.

Le spectre infrarouge du complexe Cu(II)-L1c (figure III.6) présente des changements des bandes d'absorption en comparaison avec celles du ligand libre.

L'absorption du groupement imine s'est déplacée vers les basses fréquences à  $1626\text{ cm}^{-1}$  du fait que la molécule est figée. Les fréquences de vibration de la liaison C-O passent respectivement de  $1027\text{ cm}^{-1}$  et  $1038\text{ cm}^{-1}$  à  $1044\text{ cm}^{-1}$  et  $1071\text{ cm}^{-1}$  avec diminution de leur intensité. La fréquence attribuée à la vibration de déformation de la liaison O-H décroît de  $1397\text{ cm}^{-1}$  à  $1377\text{ cm}^{-1}$ . Cela suggère que ces derniers sont liés à l'ion métallique.

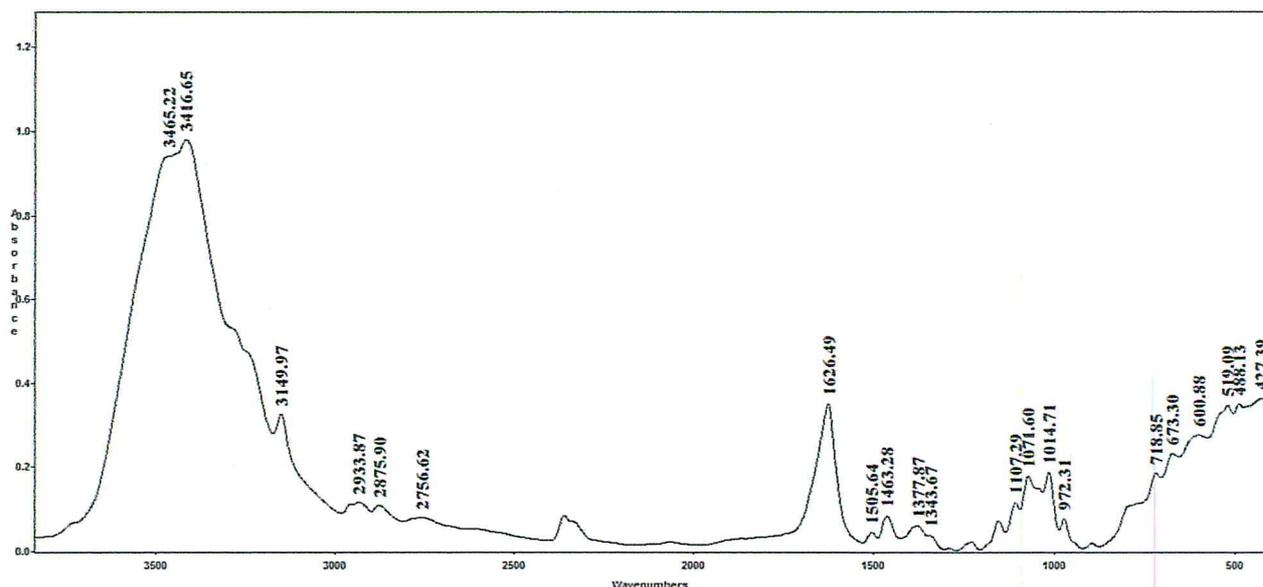


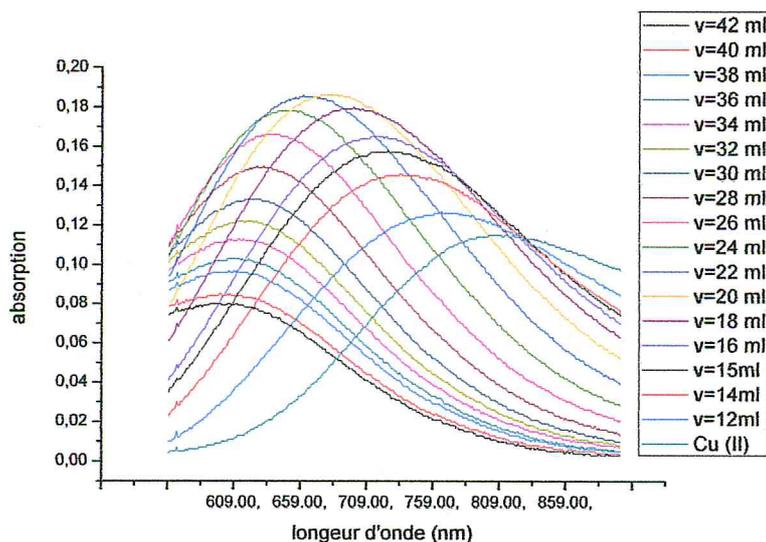
Figure III.6: Spectre FTIR du complexe  $[Cu(\text{tribenz C})]Cl_2$  en pastille KBr.

Un des moyens de déterminer la stœchiométrie d'un complexe consiste à faire un dosage de l'ion métallique par le ligand ou l'inverse en utilisant la méthode des rapports molaires. Le suivi est réalisé par spectroscopie d'absorption électronique UV-visible. Les détails du mode opératoire sont fournis en annexe.

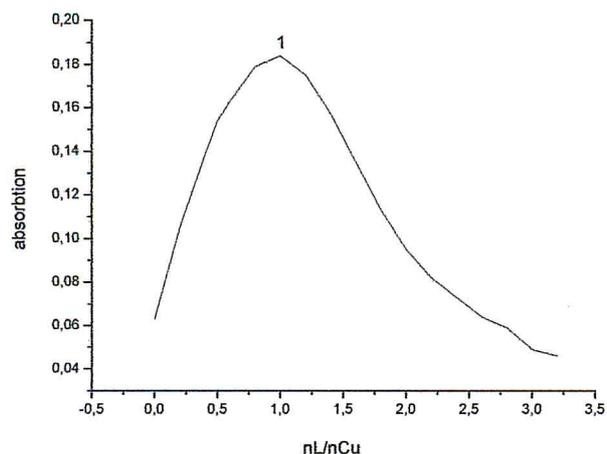
On observe sur la courbe de dosage à 700 nm (figure III.8) un seul maximum correspondant à un rapport molaire ligand/Cu (II) de 1/1. Cela indique la formation d'un complexe stable de stœchiométrie  $[\text{Cu}(\text{tribenz C})]^{+2}, 2\text{Cl}^{-1}$

| nL/nCu | Complexe  |
|--------|---|
| 1      | $[\text{Cu}(\text{tribenz C})]^{+2}, 2\text{Cl}^{-1}$ |

La structure proposée est donc en adéquation avec ces résultats. Cependant le complexe Cu(II)-L1c peut avoir une autre structure qui coïncide aussi avec ces données analytiques.



**Figure III.7:** Spectre d'absorption électronique dans le visible du dosage d'une solution ( $M=0.01M$ ) de Cu(II) par addition successive d'une solution ( $0.01M$ ) du ligand.

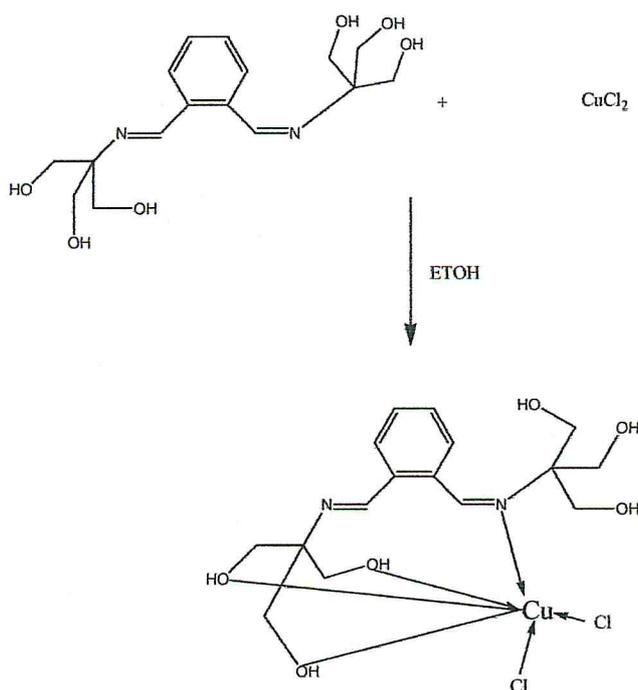


**Figure III.8 :** Courbe de dosage  $Abs = f(nL/nCu)$  à la longueur d'onde  $\lambda = 700 \text{ nm}$

### III.2.2. Synthèse et caractérisation de $[Cu(\text{tribenz } P)Cl_2]$ «Cu(II)-L1p» :

Ce complexe a été préparé à l'air libre en utilisant le chlorure de cuivre anhydre ( $CuCl_2$ ) et le ligand tribenz P dans l'éthanol.

Le bilan réactionnel est le suivant :



**Figure III.9 :** Synthèse du complexe de Cu (II) de la (tribenz P)

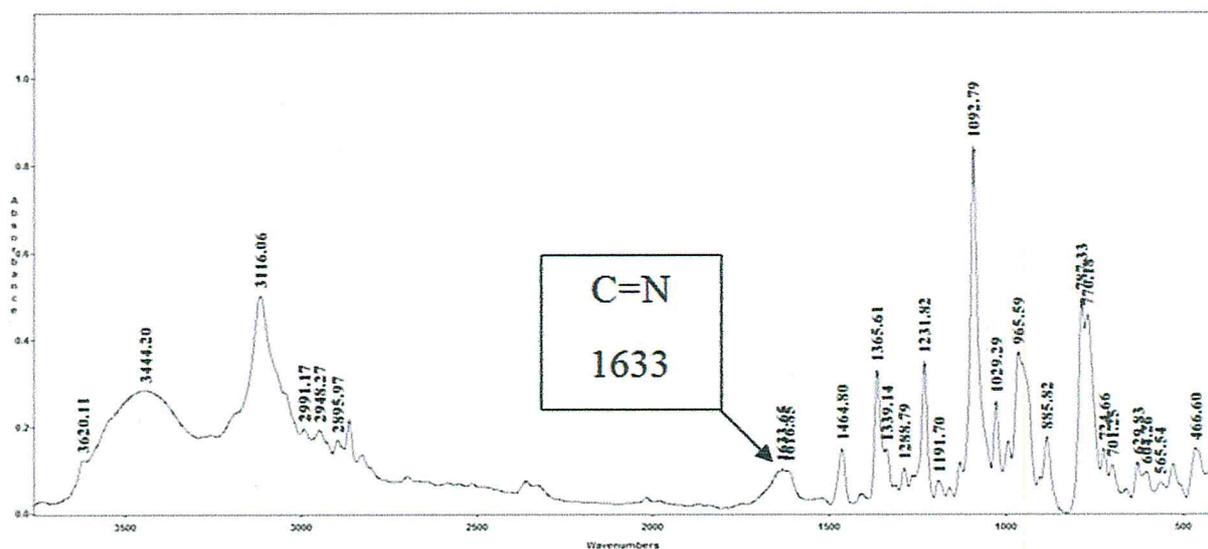
*Mode opératoire*

A une solution de 0,5 g (1,47 mmol) de la tribenz P obtenu à chaud dans 10 ml d'éthanol on a rajouté une solution verte de 0,19 g (1,47 mmol) de  $\text{CuCl}_2$  anhydre dans 10 ml d'éthanol. Dès l'addition de cette dernière un précipité vert apparaît, le mélange est porté au reflux pendant 1 heure. Après filtration on a obtenu une poudre verte de masse égale à 0,36 g avec un rendement de 52%. Le point de fusion est égal à  $177^\circ\text{C}$ .

**III.2.2.1. Résultats et discussions :**

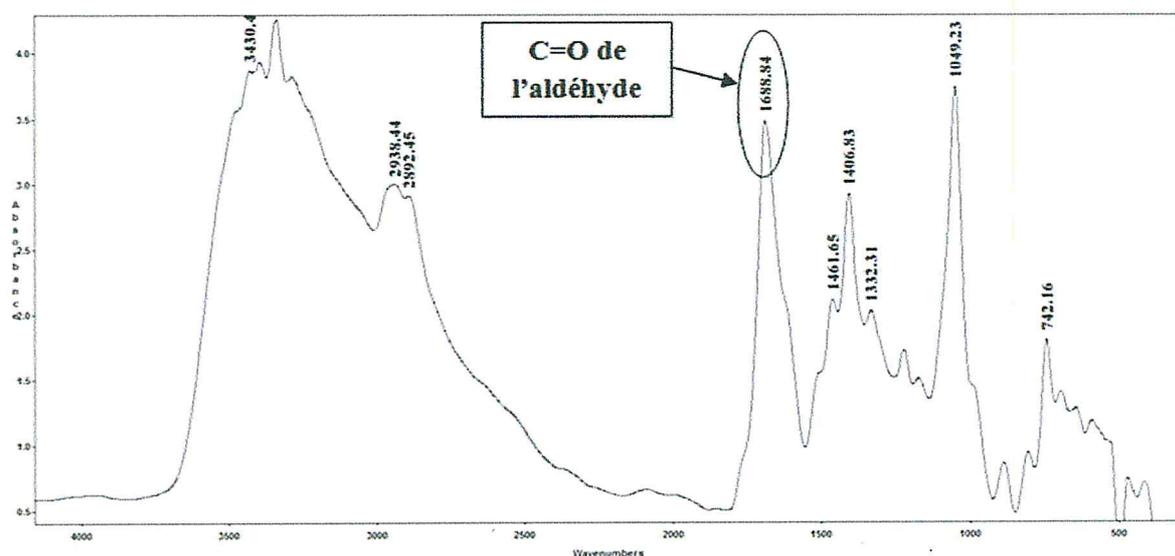
Le complexe obtenu est un solide vert. Il a été caractérisé par spectroscopie d'absorption vibrationnelle dans l'infrarouge. Son filtrat a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption électronique ultraviolet-visible et spectroscopie d'absorption vibrationnelle dans l'infrarouge.

Le spectre infrarouge du complexe Cu (II)-L1p (figure III.10) présente des bandes caractéristiques par rapport à celles du ligand correspondant. L'absorption du groupement imine est déplacée vers les basses fréquences ( $1633\text{ cm}^{-1}$ ), indiquant que l'atome d'azote du groupe imine est coordonné avec l'ion métallique [20]. La coordination du métal avec l'hydroxyle est confirmée par le fait que la fréquence de vibration de la liaison C-O devient intense et s'est déplacée vers  $1092\text{ cm}^{-1}$ .

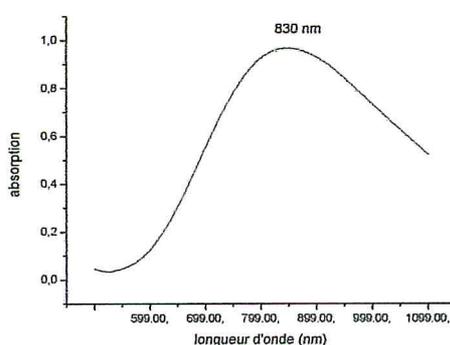


**Figure III.10 :** Spectre FTIR du complexe  $[\text{Cu}(\text{tribenz P})\text{Cl}_2]$  en pastille KBr.

La synthèse du complexe [Cu (tribenz P) Cl<sub>2</sub>] a donné un rendement moyen de l'ordre de 50 %, il était intéressant d'investiguer davantage au niveau du filtrat. Après évaporation du solvant le spectre infrarouge du filtrat (figure III.11) du solide résultant présente une bande intense vers 1688 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la liaison C=O de l'aldéhyde de départ. Il semble que la liaison C=N de l'imine a été hydrolysée. De même, le spectre électronique d'absorption dans le visible du filtrat (figure III.12) présente une bande à 830 nm qui est due aux transitions d-d caractéristiques de l'ion cuivre (II) en milieu alcoolique.



**Figure III.11 :** Spectre FTIR du filtrat en pastille KBr.

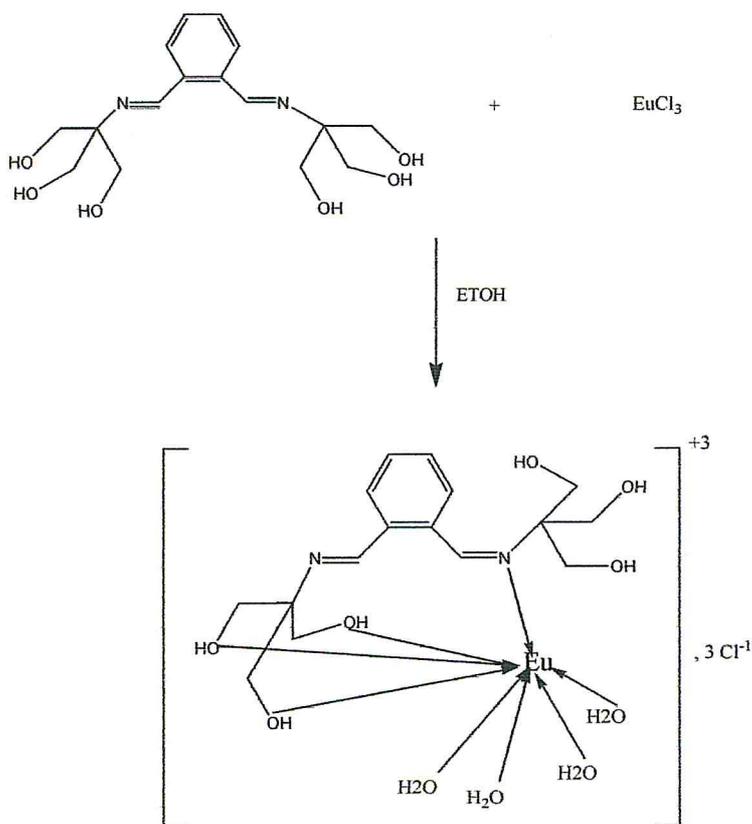


**Figure III.12:** Spectre électronique dans le visible du filtrat dans l'éthanol.

### III.3. Synthèse et caractérisation du complexe d'Eu (III) de la 1,2-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène C «Eu (III)-L1c»:

Ce complexe a été préparé à l'air libre en utilisant le chlorure d'Euporium hexahydraté ( $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) et le ligand tribenz C dans l'éthanol.

Le bilan réactionnel proposé est le suivant



**Figure III.13 :** Synthèse du complexe d'Eu (III) de la tribenz C

*Mode opératoire :*

A une solution de 0,5 g (1,47 mmol) de la tribenz C obtenu à chaud dans 10 ml d'éthanol on a rajouté une solution de 0,53 g (1,47 mmol) d' $\text{EuCl}_3$  hexahydraté dans 10 ml d'éthanol. Dès que les solutions sont mises en contact, un précipité blanc apparaît, le mélange est porté au reflux pendant 1 heure. Après filtration on obtient une poudre

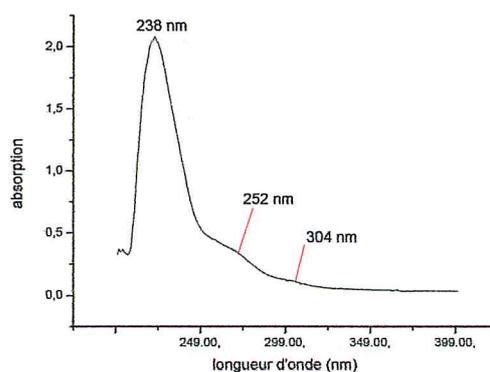
blanche de masse égale à 0,54 g. Le rendement est de 55% et son point de fusion est égal à 215 ° C.

Cette poudre blanche est insoluble dans les solvants organiques usuels tels que le méthanol, l'éthanol, le chloroforme, et l'éther diéthylique, mais elle est moyennement soluble dans l'eau.

### III.3.1 Résultats et discussions :

Le complexe obtenu est un solide blanc. Il a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption électronique ultraviolet-visible et spectroscopie vibrationnelle dans l'infrarouge.

Le spectre électronique d'absorption du complexe de Eu (III)-L1c (figure III.14) présente une bande à 238 nm ( $\epsilon = 2170$  l/cm.mol) et un épaulement à 252 nm. Ces absorptions sont dues respectivement aux transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  du groupement azométhine et celle de la liaison C=C du cycle aromatique. Ainsi un épaulement très faible à 304 nm caractéristique des transitions du métal.



**Figure III.14 :** Spectre électronique dans l'UV du complexe  $[Eu(\text{tribenz } C)(H_2O)_4]Cl_3$  dans l'eau.

Le spectre FTIR du complexe Eu (III)-L1c représenté sur la figure (III-15) présente des changements d'absorption des bandes en comparaison avec celles du ligand libre. L'absorption du groupement imine est déplacée vers les basses fréquences ( $1631\text{ cm}^{-1}$ ) indiquant que l'atome d'azote de ce groupement est coordonné avec l'ion métallique. La coordination du métal avec l'hydroxyle est confirmée par le déplacement de la fréquence de vibration de la liaison C-O vers  $1058\text{ cm}^{-1}$ .

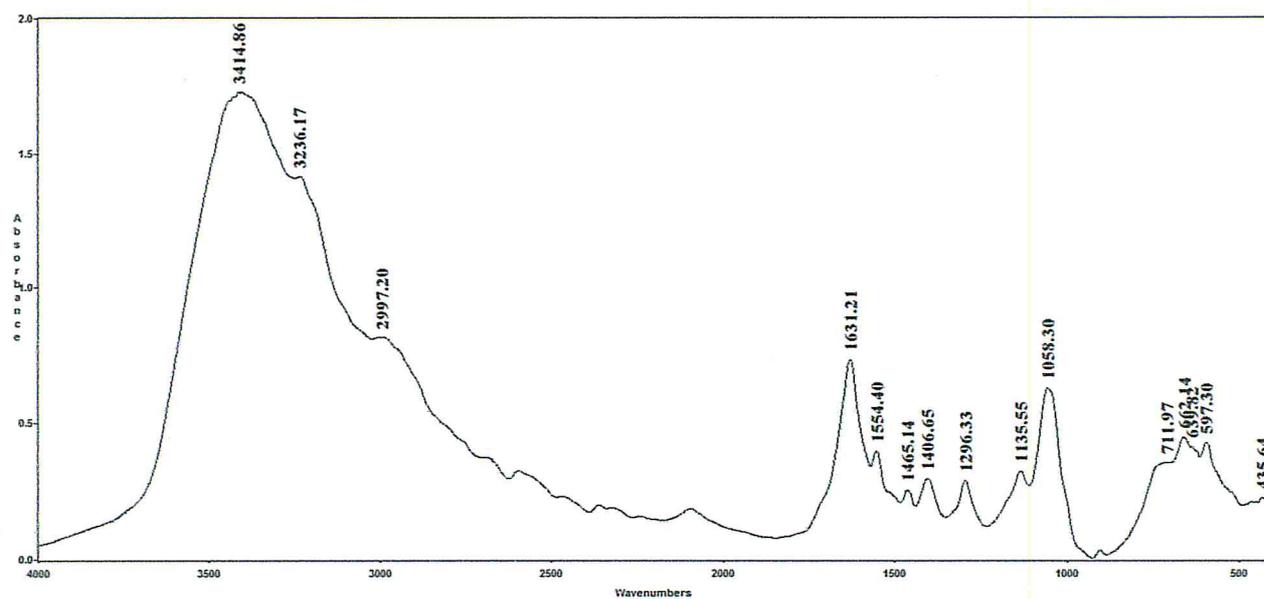
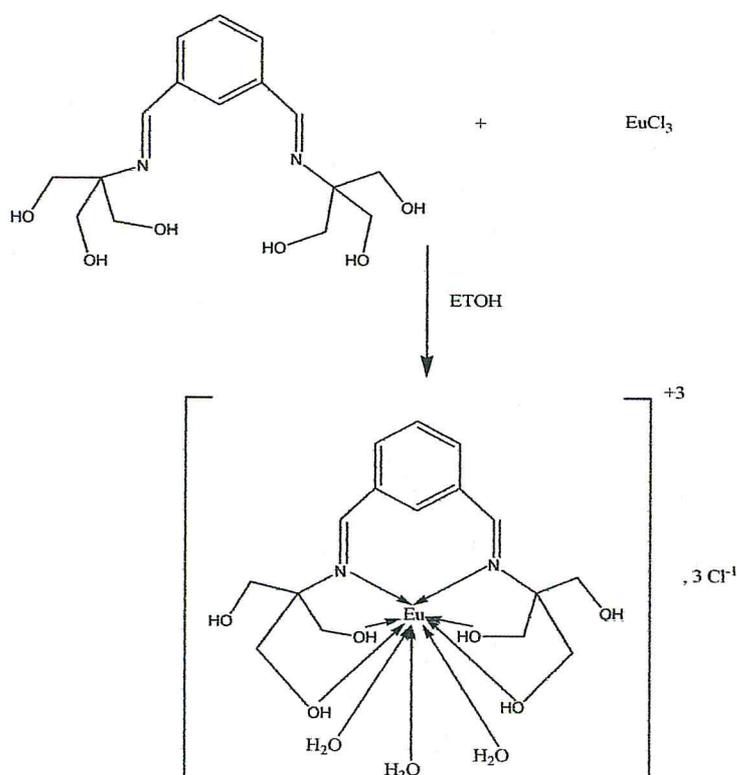


Figure III.15: Spectre FTIR du complexe  $[Eu(\text{tribenz C})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$  en pastille KBr.

### III.4. Synthèse et caractérisation du complexe d'Eu (III) de la 1,3-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène (Isobenz) «Eu (III)-L2»:

Ce complexe a été préparé à l'air libre en utilisant le chlorure d'Euporium hexahydraté ( $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) et le ligand 1,3-(tris(hydroxyméthyl)iminométhyl)benzène dans l'éthanol.

Le bilan réactionnel proposé est le suivant :



**Figure III.16 :** Synthèse du complexe d'Eu (III) associé au ligand isobenz

#### *Mode opératoire :*

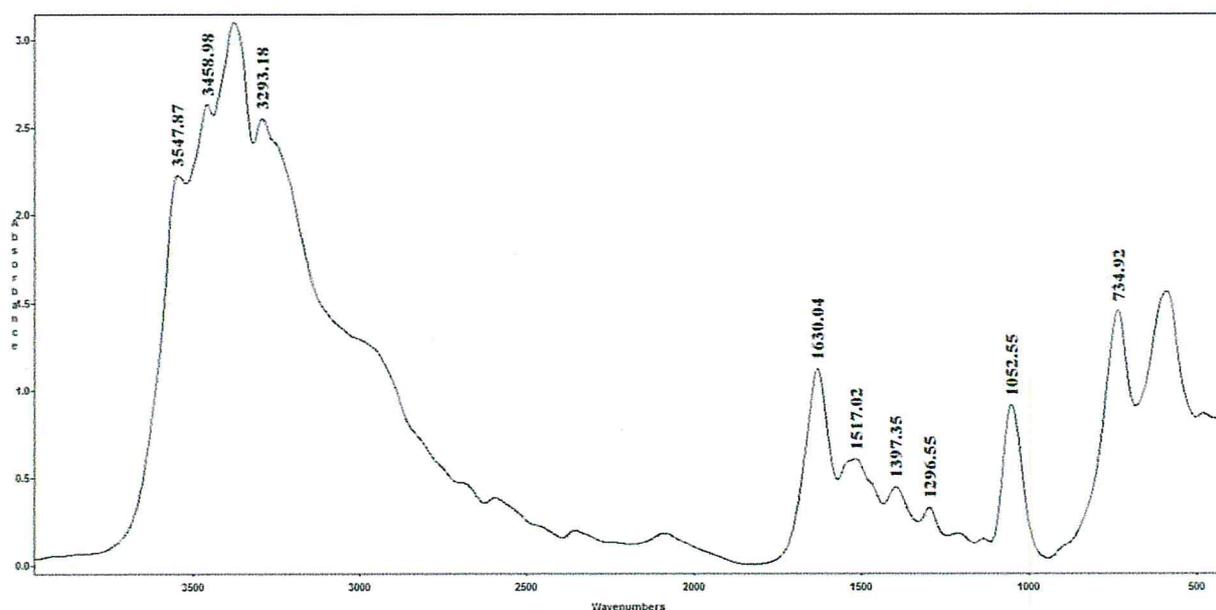
A une solution de 1,00 g (2,94 mmol) de la tribenz C obtenu à chaud dans 10 ml d'éthanol on a rajouté une solution de 1,07 g (2,94 mmol) d' $\text{EuCl}_3$  hexahydraté dans 20 ml d'éthanol. Dès que les solutions sont mises en contact un précipité blanc apparaît, le mélange est porté au reflux pendant 1 heure. Après filtration on a obtenu une poudre blanche de masse égale à 0,79 g et un rendement de 40%, le point de fusion est  $T = 240^\circ \text{C}$ .

### III.4.1 Résultats et discussions :

Le complexe obtenu est un solide blanc. Il a été caractérisé par spectroscopie d'absorption vibrationnelle dans l'infrarouge.

Le spectre FTIR du complexe Eu (III)-L2 représenté sur la figure (III-17) présente des changements d'absorption des bandes en comparaison avec celles du ligand libre.

L'absorption du groupement imine est déplacée vers les basses fréquences ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ) indiquant que l'atome d'azote de ce groupement est coordonné avec l'ion métallique. La coordination du métal avec l'hydroxyle est confirmée par le déplacement de la fréquence de vibration de la liaison C-O vers  $1052\text{ cm}^{-1}$  avec diminution de son intensité. Ainsi que la fréquence attribuée à la vibration de déformation de la liaison O-H croit de  $1391\text{ cm}^{-1}$  à  $1397\text{ cm}^{-1}$ . De même, les bandes à  $3547\text{ cm}^{-1}$  et  $3458\text{ cm}^{-1}$  indiquent la coordination des molécules d'eau.



**Figure III.17 :** Spectre FTIR du complexe  $[Eu(isobenz)(H_2O)_3]Cl_3$  en pastille KBr.

### **III.5. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes de cuivre et d'euporium avec des ligands de type base de Schiff. Ces derniers dérivent de la tris (hydroxyméthyl)aminométhane par condensation de la fonction amine avec un aldéhyde. La caractérisation incomplète avec les techniques spectroscopiques disponibles tels que celles de vibration et électronique a permis de suggérer une structure en adéquation avec ces données analytiques.

Dans le cas du complexe de cuivre Cu-L1c l'analyse du spectre FITR a montré que la coordination du métal avec le ligand s'est faite au niveau des groupements hydroxyles du fait du déplacement des bandes caractéristiques de la liaison C-O et la liaison O-H. Le spectre électronique UV-Visible montre une bande d-d moyenne qui caractérise en général la géométrie octaédrique autour de l'ion Cu(II).

Le spectre infrarouge du complexe Cu-L1p indique clairement le déplacement de la bande caractéristique du groupement azométhine vers les basses fréquences de l'ordre de  $5\text{ cm}^{-1}$ . Cela indique dans la formation de ce complexe que, le métal est lié à l'azote de l'imine.

Dans le cas des complexes de l'euporium, les données tirées des spectres FTIR indiquent que l'ion Eu (III) n'a pas été encapsulé mais a formé des liaisons avec l'imine et les groupements hydroxyles d'une part et avec des molécules d'eau ou des ions chlorures d'autre part.

*Références*  
*bibliographiques*

- [1] G. Ceyhan, M. Köse , M. Tümer , İ. Demirtaş , A. Şahin Yağlıoğlu , V. McKee, *J. of. lum.*, **2013**, *143* , 623–634.
- [2] M. Dey , C. Rao, P. Saarenketo, K. Rissanen, E. Kolehmainen, P. Guionneau, *Polyhedron.*, **2003**, *22*, 3515–3521.
- [3] S-M Abdallah, G-G. Mohamed, M-A. Zayed, M-S. AbouEl-Ela, *Spectrochim. Acta A.*, **2009** , *73*, 833.
- [4] M-S. Karthikeyan ,D-J.Parsad, B-Poojary, K-S. Bhat, B-S. Holla, N-S. Kumari, *Bioorg. Med.Chem.*, **2006**, *14*, 7482.
- [5] P. Tarasconi, S. Capacchi, G. Pelosi, M. Corina, R. Albertini, A. Bonati, P-P. Dall'Aglio, P.Lunghi, S.Pinelli, *Bioorg.Med.Chem.*, **8**, **2000**, 157.
- [6] M. Räisänen, thèse de doctorat, Université de Helsinki, **2007**, Finland.
- [7] J. Zhang, F. Zhao, X. Zhu, W. Wong, Dongge Ma. Et Wai-Yeung Wong, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 16448.
- [8] Sherry, A. D.; Gerald, C. F. G. C. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences*; Elsevier: Amsterdam, **1989**; Chapter 4, pp 93-126.
- [9] Forsberg, J. H. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*; North-Holland Elsevier: Amsterdam, **1998**; Chapter 153, pp 1-68.
- [10] Fricker, S. P, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 524-533.
- [11] Xu-Sheng Gao, Jin-Tang, *Inorg. Chem. Acta.* **2012**, *386*, 1-7.
- [12] Faulkner, S.; Matthews, J. L. *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Elsevier: Amsterdam, **2003**; Chapter 9.21, pp 913-944.
- [13] Bunzli, J. C. G. *Metal ions in biological systems*; Marcel Dekker: New York, **2004**; Chapter 2, pp 39-75.
- [14] Yuan, J. L.; Wang, G. L. *Trends in Analytical Chemistry* **2006**, *25*, 490-500.
- [15] de Bettencourt-Dias, A, *Dalton Trans.*, **2007**, 2229-2241.
- [16] Kido, J.; Okamoto, Y. *Chem.Rev.* **2002**, *102*, 2357-2368.
- [17] A. Ruiz-Medina , E. J. Llorent-Martnez , P. Ortega-Barrales & M. L. Fernandez-de Crdova. *Applied Spectroscopy Reviews*, **46**: **2011**, *7*, 561-580.
- [18] C. Deneil. thèse de doctorat, Université de Liege , **2008**, France.

## ***Bibliographie***

---

- [19] [http://fr.wikipedia.org/wiki/transfert d'énergie entre molécules fluorescentes](http://fr.wikipedia.org/wiki/transfert_d'energie_entre_molecules_fluorescentes).
- [20] K. Ambroziak, R. Pelech, E. Milchert, T. Dziembowska, Z. Rozwadowski. *J. Mol. Chem. A: Chem.*, **2004**, *211*, 9.

***CONCLUSION  
GENERALE***

*Conclusion générale*

Les études réalisées lors de ce travail de mémoire de fin d'études ont eu pour objectif essentiel l'ingénierie de nouveaux ligands tripodes de type bases de Schiff dérivants de la tris (hydroxyméthyl) aminométhane et d'aldéhydes aromatiques, l'O-phthalaldéhyde, l'isophtalaldéhyde et l'acide 3-formylbenzoïque. L'objectif poursuivi était de synthétiser et de caractériser de nouveaux complexes de cuivre (II) et d'Europium (III) à partir de ces ligands.

Dans le second chapitre, les synthèses de la tribenz (L1) qui a donné deux isomères, tribenz C et tribenz P, la isobenz (L2) et la trisbs (L3) ont été réalisées avec succès, avec des rendement de l'ordre de 32 %, 31 %, 62 %, 32% respectivement.

Les spectres infrarouges de L1 et L2 indiquent clairement l'apparition de la bande caractéristique du groupement azométhine. Dans le cas de L3 la présence de cette dernière n'était pas nette en plus il contenait des restes de l'aldéhyde de départ ce qui a limité son utilisation dans la synthèse de complexes métalliques. La formation de L2 a été aussi vérifié par le spectre UV-Visible où on a observé la disparition de la bande à  $\lambda=227$  nm caractéristique du groupement carbonyle de l'isophtalaldéhyde.

Toutefois, il est nécessaire de compléter par une analyse RMN du proton pour confirmer les structures des ligands.

Le troisième et dernier chapitre traite de la synthèse des complexes. Dans le cas du complexe de la tribenz C avec le cuivre (II) la réaction a donné un rendement acceptable. L'analyse du spectre infrarouge a montré que les groupements hydroxyles sont coordonnés avec le métal en raison du déplacement des bandes caractéristiques de la liaison C-O et la liaison O-H . Le spectre UV-Visible montre la présence d'une bande d-d à 643 nm. L'allure du spectre est caractéristique de la géométrie octaédrique.

Pour le complexe de la tribenz P avec le cuivre (II) la réaction à donner un rendement moyen. Le spectre infrarouge que le métal est lié à l'azote de l'imine du fait du déplacement de la bande caractéristique du groupement azométhine vers les basses fréquences.

## *Conclusion générale*

---

La réaction de complexation de la tribenz C et l'isobenz avec l'Europium (III) a donné des rendements de l'ordre de 55% et 40% respectivement. En comparant les spectres infrarouges des complexes avec celles des ligands on a confirmé la coordination des ligands avec le métal. Ces données sont compatibles avec les structures que nous avons proposées pour les complexes. En revanche des investigations analytiques supplémentaires sont nécessaires pour valider les structures proposées.

# ANNEXE

## **Partie expérimentale générale**

### **1. TECHNIQUES UTILISEES:**

#### **1.1. Spectroscopie UV-VIS**

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le méthanol, l'eau et l'éthanol à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV -1201 SHIMADZU relié à un micro ordinateur. Les cellules sont en quartz de 1cm d'épaisseur.

#### **1.2. Spectroscopie infrarouge**

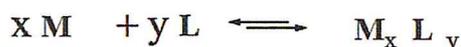
Les spectres IR du ligand et leurs complexes ont été enregistrés de 4000 à 400 cm-1 avec un spectrophotomètre de type JASCO série (4100) FTIR en pastilles de KBr.

### **2. METHODE DES RAPPORTS MOLAIRES :**

La méthode des rapports molaires permet de déterminer la stœchiométrie des complexes en solution à partir des différentes données spectrophotométriques.

#### **2.1. Principe général :**

Pour déterminer la stœchiométrie du complexe formé entre le ligand L et le cation métallique M selon l'équilibre suivant :



On réalise une gamme de solutions de concentration constante en ion métallique et de concentration variable en ligand. Expérimentalement, on ajoute une quantité croissante de ligand à une quantité fixe en ion métallique. On réalise des solutions dont le rapport molaire  $nL/nCu$  varie de 0 à une valeur supérieure à celle correspondant à la stœchiométrie du complexe.

Pour obtenir la composition du complexe, on trace la courbe de variation de l'absorbance en fonction du rapport molaire. L'absorbance est prise à la longueur d'onde ( $\lambda_{max}$ ) où l'absorbance est maximale soit pour le complexe soit pour le ligand. La courbe ainsi tracée peut avoir différentes formes :

- Dans le cas de la formation d'un complexe unique possédant une constante de complexation élevée, la courbe  $A(\lambda_{max})$  en fonction de rapport molaire (Figure 1)

est composée de deux droites dont le point d'intersection donne directement le rapport  $nL/nCu = y/x$  du complexe (stœchiométrie).

- Pour un complexe unique ayant une constante de complexation plus faible, on observe une variation graduelle de la pente (Figure 1), jusqu'à l'obtention d'un plateau pour des rapports élevés, l'absorbance ne variant plus. Dans ce cas, la stœchiométrie du complexe correspond au rapport trouvé à l'intersection des tangentes à la courbe.
- Si plusieurs complexes se sont formés et que leurs constantes sont assez distinctes pour éviter le recouvrement des équilibres, la courbe est alors constituée de plusieurs segments de droite (Figure 1)

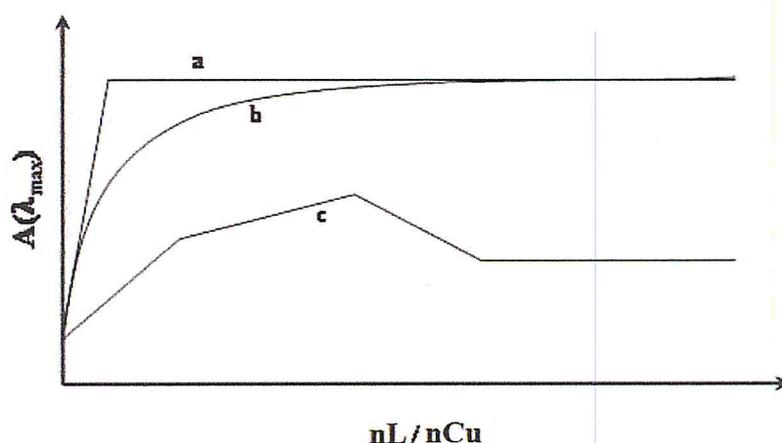


Figure 1 : Evolution de l'absorbance à  $\lambda_{max}$  en fonction du rapport molaire  $nL/nCu$  . a : formation d'un complexe unique de constante d'équilibre élevée, b : formation d'un complexe unique de constante d'équilibre plus faible et c : formation successive de trois complexes d'absorbances différentes et de constantes d'équilibre distinctes.

## 2.2. Mode opératoire utilisé :

On a utilisé le dosage comme une méthode analytique quantitative pour la détermination de la composition stœchiométrique du complexe de Cu (II)-L1, cette méthode consiste à :

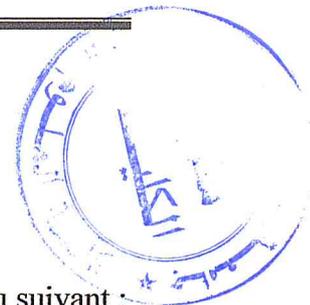
- On prépare deux solutions, une à 0.01M de Cu (II) dans une fiole de 100 ml et l'autre à 0.01 M de ligand (L1) dans une fiole de 100 ml.
- Après on enregistre le spectre de la solution initiale de Cu (II) sur un spectrophotomètre UV.VISIBILE dans les limites : 500-1100.
- A 10 ml de la solution initiale de Cu (II) sont rajoutés 32 ml de la solution de L1 par quantité de 2 ml et à chaque fois le spectre électronique d'absorption est enregistré dans le visible (figure III.7).

## Annexe

- On regroupe les données de dosage : absorption, volume, rapport molaire, dans un tableau (tableau I), ces données sont prises à la longueur d'onde de 700 nm (tableau I).
- On trace la courbe absorption = f (rapport du nombre de mole). (Figure III.8)
- On détermine à partir de la courbe de dosage la composition stœchiométrique.

**Tableau (1) :** Les données de dosage de Cu (II) par le ligand L1 : absorption, volume, rapport molaire, à  $\lambda=700$  nm.

| nL/nCu | Abs à $\lambda=700$ nm | Volume (ml) |
|--------|------------------------|-------------|
| 0      | 0,063                  | 10          |
| 0.2    | 0,105                  | 12          |
| 0.4    | 0,138                  | 14          |
| 0.5    | 0,154                  | 15          |
| 0.6    | 0,163                  | 16          |
| 0.8    | 0,179                  | 18          |
| 1      | 0,184                  | 20          |
| 1.2    | 0,175                  | 22          |
| 1.4    | 0,157                  | 24          |
| 1.6    | 0,135                  | 26          |
| 1.8    | 0,113                  | 28          |
| 2      | 0,095                  | 30          |
| 2.2    | 0,082                  | 32          |
| 2.4    | 0,073                  | 34          |
| 2.6    | 0,064                  | 36          |
| 2.8    | 0,059                  | 38          |
| 3      | 0,049                  | 40          |
| 3.2    | 0,046                  | 42          |



### 3. REACTIFS ET SOLVANTS :

#### 3.1. Réactifs

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

**Tableau (2) : Les différents réactifs utilisés pour la synthèse**

| Réactifs                        | Masse molaire<br>(g /mole) | Origine        |
|---------------------------------|----------------------------|----------------|
| Tris(hydroxyméthyl)aminométhane | 121.14                     | SIGMA-ALODRICH |
| L'O-phtalaldéhyde               | 134                        | SIGMA-ALODRICH |
| L'isophtalaldéhyde              | 134,134                    | SIGMA-ALODRICH |
| L'acide 3-formylbenzoïque       | 150,13                     | SIGMA-ALODRICH |
| Soude                           | 40                         | PANREAC        |
| CuCl <sub>2</sub> di-hydraté    | 170.45                     | RIEDEL-DEHAËN  |
| EuCl <sub>3</sub> hexahydraté   | 366,41                     | SIGMA-ALODRICH |

#### 3.2. Solvants

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

**Tableau (3) : Origine des solvants utilisés**

| Solvants          | Température<br>d'ébullition (°C) | Origine        | Remarque |
|-------------------|----------------------------------|----------------|----------|
| Ethanol           | 79                               | SIGMA-ALODRICH |          |
| Méthanol          | 65                               | PANREAC        |          |
| Chloroforme       | 61                               | SIGMA-ALODRICH |          |
| Ether diéthylique | 35                               | SIGMA-ALODRICH |          |