

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 Moléculaire Des Complexes Métalliques*

Par : *Mohamed LOUDNI*

THEME

*Synthèse et caractérisation du ligand tripode
N₁,N₁,N₁-tris(4-(2-aminoethylimino)benzaldéhyde)
et de son complexe de Cu(II) obtenu par effet
Template*

Soutenu le 07/07/2009, devant le jury composé de :

Mr A. BOULAHOUACHE

Chargé de cours

Président

Mr Y. BAL

Professeur

Examineur

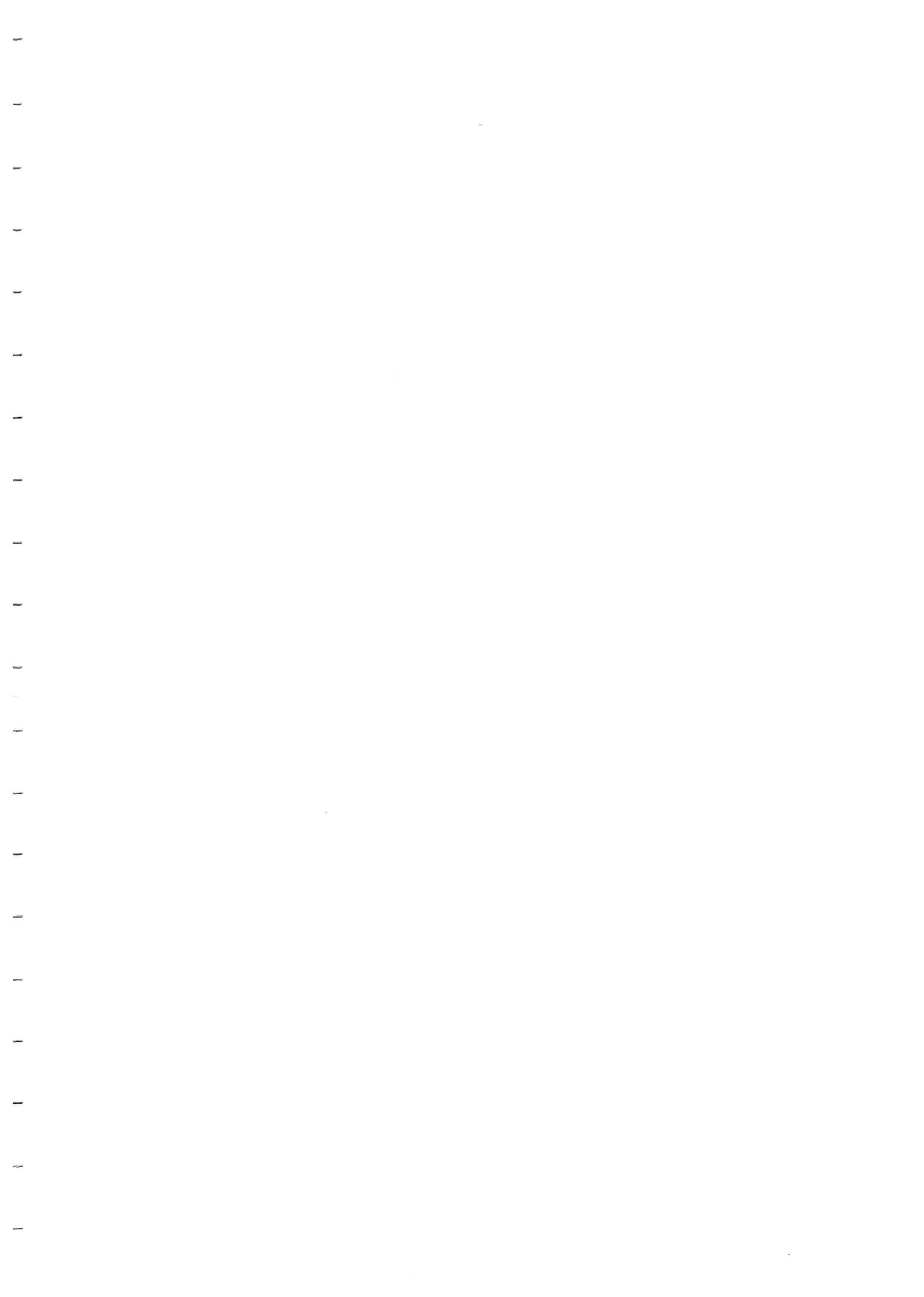
Mr R. BELAL

Professeur

Directeur de thèse

Laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire

2009



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 Moléculaire Des Complexes Métalliques*

Par : *Mohamed LOUDNI*

THEME

*Synthèse et caractérisation du ligand tripode
 N_1, N_1, N_1 -tris(4-(2-aminoethylimino)benzaldéhyde)
et de son complexe de Cu(II) obtenu par effet
Template*

Soutenu le 07/07/2009, devant le jury composé de :

Mr A. BOULAHOUACHE

Chargé de cours

Président

Mr Y. BAL

Professeur

Examineur

Mr R. BELAL

Professeur

Directeur de thèse

Laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire

2009

ملخص

لقد تم إعداد ثلاثي قوائم جديد عن طريق تكثيف ثلاثي (2-أمينوايثيل)أمين مع التريفثالدهيد. طرق صنع مختلفة تم استكشافها. وتم تمييز ثلاثي القوائم بـذخبات الامتصاص الطيفي. تفاعل النحاس الثنائي مع كل من ثلاثي (2-أمينوايثيل)أمين و التريفثالدهيد في وسط يحتوي على الميثانول و تحت تأثير فعل القالب الناتج عن النحاس أعطى معقد معوني جديد، و الذي تم تمييزه بالتليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية و تحت الصمراء.

الكلمات الأساسية : ثلاثي (2-أمينوايثيل)أمين، التريفثالدهيد، القالب، النحاس الثنائي.

Résumé

Un nouveau ligand tripode a été préparé par la condensation de la tris(2-aminoethyl)amine avec le téréphthalaldéhyde. Différentes voies de synthèse ont été explorées. Le ligand a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption vibrationnelle.

La réaction de Cu (II) avec la tris(2-aminoethyle)amine et le téréphthaladéhyde par effet template dans le méthanol a donné un nouveau complexe, qui a été caractérisé par la spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie infrarouge.

Mots Clés : Tris(2-aminoethyl)amine, téréphthalaldéhyde, template, Cu(II).

Abstract

New tripodal ligand was prepared as a condensation product of tris(2-aminoethyl)amine with terephthalaldehyde and characterized by infrared spectroscopy.

The reaction of Cu(II) with tris(2-aminoethyle)amine and terephthalaldehyde using a template effect in methanolic medium gave a new complexe which have been characterized by IR and UV-Visible spectroscopy.

Key words : Tris(2-aminoethyl)amine, terephthalaldehyde, template, Cu(II).

Remerciements

Je remercie dieu tous puissant de m'avoir donné courage et volonté pour terminer mon travail.

Ce travail qui a été réalisé au laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida, sous la direction de Monsieur R. BELAL, Maître de conférences et directeur du laboratoire.

Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour avoir dirigé mon travail avec un grand intérêt, pour avoir toujours été disponible pour discuter des problèmes rencontrés et des orientations à suivre, et pour tout les moyens qu'il a mis à ma disposition pour la réalisation de ce travail. Je le remercie vivement pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'il a pu me fournir pendant toute la durée de cette thèse. Je le remercie également pour la grande confiance qu'il m'a toujours témoignée. Avec son enthousiasme et son dynamisme, j'ai appris que la recherche est faite de plaisir, d'envie et de curiosité. De plus, je le remercie pour son investissement quotidien dans son travail.

J'adresse mes vifs remerciements 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 de présider la commission d'examen de cette thèse. Je tiens également, à lui exprimer ma respectueuse gratitude pour ses précieux conseils et encouragements.

Je remercie vivement Monsieur BAL YUCEF, Professeur à l'université de Khemis Miliana, pour l'honneur qu'il me fait d'examiner ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les chercheurs du laboratoire Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida, pour leur soutien. Particulièrement à : Mme. EL MAHDI IBTISSEM et Mme BELAL.

Enfin, je tiens à remercier mes parents, ma famille et mes amis et en particulier KADA et MOUNIR qui m'ont tous soutenue et encouragée durant la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Introduction bibliographique	
I.1 Introduction.....	3
I.2 La chimie de coordination des ligands tripodes tetrammine.....	4
I.3 Base de Schiff dérivées de la tris(2-aminoethyl)amine et du Salicylaldehyde.....	5
I.4 Structures de quelques ligands dérivés de la tris(2-aminoethyl)amine.....	6
I.5 Structures de quelques complexes dérivés de la condensation de la tris(2-aminoethyl)amine avec des aldéhydes.....	7
I-6 Quelques applications des complexes associés à des ligands tripodes.....	8
I-6-1 Principales applications des complexes de la N_1, N_1, N_1 -tris(2-(2-aminoéthylimino)méthylphénol).....	8
I-6-2 Des métallomesogens dérivés de la tren et du 4(4' octadecyloxybenzoyloxy)salicylaldehyde.....	10
Bibliographie.....	13
Chapitre II : Synthèse et Caractérisation de la N_1, N_1, N_1-tris(4-(2-aminoéthylimino)benzaldéhyde) et de la ((N-4-formylbenziliden)-N-salicylidene)éthylène-diimine	
II-1- Introduction.....	16
II-2- Synthèse et caractérisation de la N_1, N_1, N_1 -tris(4-(2-aminoéthylimino)benzaldéhyde) (trenbzal).....	16
II-2-1 Résultats et discussions.....	17
II-3- Synthèse et caractérisation de la ((N-4-formylbenzilidene)-N-salicylidene)-éthylènediimine.....	19
II-3-1- <i>Première étape</i> : Synthèse et caractérisation de l'intermédiaire salen (L2).....	19
II-3-1-1 Synthèse de la salen.....	19
II-3-1-2 Résultats et discussions.....	20

II-3-2- <i>Deuxième étape : Synthèse et caractérisation de la ((N-4-formylbenzylidene)-N-salicylidene)éthylènediimine (L3)</i>	22
II-3-2-1 Synthèse de la ((N-4-formylbenzylidene)-N-salicylidene)-éthylènediimine.....	22
II-3-2-2 Résultats et discussions.....	23
II-4 Synthèse du ligand L4 dérivant de la tris(2-aminoéthyl)amine et de o-phthalaldéhyde.....	25
II-4-1 Résultats et discussions.....	26
II-5- Conclusion.....	28
<i>Bibliographie</i>	29
<i>Chapitre III : Synthèse et Caractérisation du complexe de cuivre (II) de la Ni,Ni,Ni- tris(4-(2-aminoéthylimino)benzaldéhyde)</i>	
III-1 Introduction.....	30
III-2 Synthèse du complexe de Cu (II).....	30
III-3- Résultats et discussions.....	32
III-4- Conclusion.....	34
<i>Bibliographie</i>	35
<i>Conclusion générale</i>	36
<i>Annexe : Partie expérimentale générale</i>	37
Techniques expérimentale.....	37
Origine des produits.....	38

Abréviations utilisées

Tren : tris(2-aminoethyl)amine

Trenbzal : N₁,N₁,N₁-tris(4-(2-aminoethylimino)-methylbenzaldéhyde)

Introduction générale

Introduction générale

La chimie des complexes de métaux de transition a connu ces dernières années un développement spectaculaire du fait de ses nombreuses applications en catalyse, en chimie biomimétique, dans la modélisation des sites actifs des enzymes ainsi que dans la perspective de l'émergence de composants moléculaires adaptés au traitement de l'information.

La chimie de coordination des composés azotés connaît un essor important en raison 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 de ligands très importante en chimie de coordination car elles ont une grande capacité à complexer les ions métalliques. Leurs complexes présentent plusieurs centres d'intérêt, en raison de la diversité de leurs structures, et de leurs propriétés électroniques et magnétiques. Durant les cinquante dernières années, il y a eu beaucoup de travaux sur les bases de Schiff et leurs complexes des métaux de transition. Ces complexes trouvent des applications dans des domaines aussi divers que la catalyse, les aimants moléculaires, la photosynthèse artificielle et la chimie biomimétique.

Les complexes de bases de Schiff et de leurs dérivées réduites sont parmi les composés qui font actuellement l'objet d'étude d'activité antifongique. Ces derniers inhibent de façon considérable la croissance de plusieurs champignons du genre *Candida* et *Aspergillus* qui causent des infections graves chez les patients immunodéprimés.

Dans ce travail, nous avons entrepris la synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands tripodes de type base de Schiff obtenus par condensation d'amine aliphatique, Tris(2-aminoethyl)amine et d'aldéhydes aromatiques, le téréphthalaldéhyde et O-phthalaldéhyde.

A notre connaissance, aucun travail traitant de la synthèse d'une base de Schiff de ce type n'a été publié à ce jour.

Nous nous sommes intéressés aussi dans ce travail de recherche à la synthèse et à la caractérisation d'un nouveau complexe de cuivre (II) en utilisant l'effet template du métal.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres.

Le chapitre I fait référence aux connaissances bibliographiques actuelles sur quelques complexes de base de Schiff dérivées de la tris(2-aminoéthyl)amine (tren) ainsi que de leurs applications.

Le chapitre II est organisé en deux parties, chacune traite de la synthèse d'un ligand.

La première partie concerne la synthèse du ligand N_1, N_1, N_1 -tris(4-(2-aminoéthylimino)-méthylbenzaldéhyde) (trenbzal). Ce composé a été synthétisé par la condensation de la tris(2-aminoéthyl)amine avec le téréphthalaldéhyde.

Nous introduisons dans la deuxième partie la synthèse du ligand ((N-4-formylbenzilidene)-N-salicylidene)éthylènediimine. Ce composé est synthétisé en deux étapes, la condensation d'éthylènediamine avec le salicylaldéhyde donne un produit qui est condensé avec le téréphthalaldéhyde.

Ces deux ligands sont caractérisés par spectroscopie infrarouge.

Le dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à la synthèse par effet template d'un nouveau complexe de cuivre(II) en faisant réagir successivement la tren et le téréphthalaldéhyde avec l'ion métallique. Ce complexe a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et la spectrophotométrie d'absorption électronique UV-Visible.

Chapitre I
Introduction bibliographique

I.1 Introduction

Les bases de Schiff doivent leur nom au chimiste Allemand Josef Schiff Hugo (1834-1915), qui les a synthétisées pour la première fois en 1864. Elles sont définies comme étant les produits qui possèdent une fonction imine ($C=N$). Elles sont obtenues à partir de la réaction d'un azote nucléophile provenant d'une amine primaire et un composé carbonyle, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau (figure I.1).

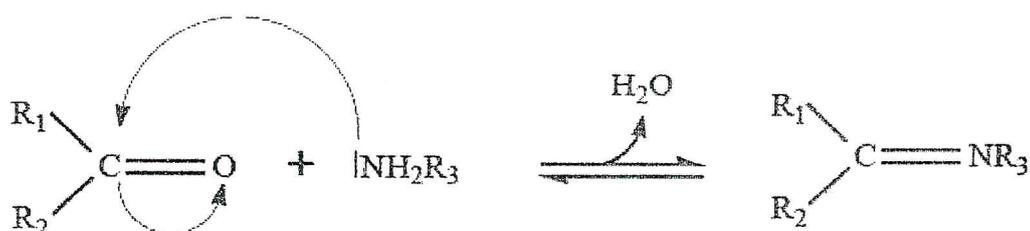


Figure I.1: Réaction générale de formation d'une base de Schiff

Elles sont très étudiées en chimie de coordination [1-4] car elles constituent une classe importante d'agents chélatants. Elles possèdent également une vaste activité biologique attribuée à leur grande capacité à complexer les ions métalliques pour former des entités susceptibles de mimer les systèmes biologiques.

Les bases de Schiff les plus étudiées, sont obtenues par condensation de salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine [5-11] selon la figure I.2 suivante :

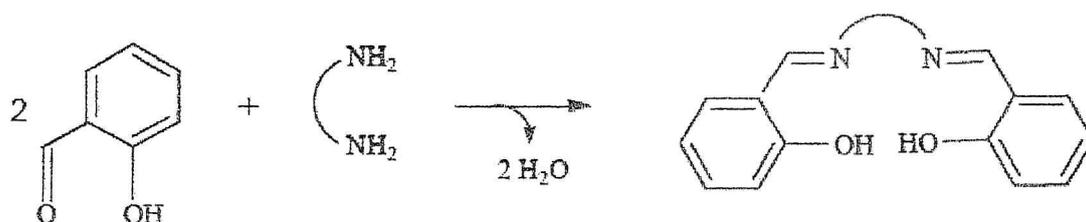


Figure I.2: Réaction de condensation de la salicylaldéhyde et d'une diamine

I.2 La chimie de coordination des ligands tripodes tetramminé

La chimie de coordination des ligands tripodes tetramminé est très vaste. Ces ligands contiennent un atome tertiaire N lié à trois bras, dont chacun contient un atome de N-donneur, via au moins un groupe méthylène sur chaque bras. La majorité de ces ligands ont été préparés uniquement au cours des 20 dernières années [12] et beaucoup de leur chimie de coordination reste à explorer.

Bien que la majorité des ligands tripodes tetraaminé ont été synthétisées en laboratoire, certains ont été trouvés dans les systèmes naturels [12]. La molécule tren a été le premier ligand tripodal tetraaminé à être synthétisé, quand Ristenpart [13] en 1896 a préparé le trihydrochlorure, sel de la réaction du 2-bromoethylphthalimide avec l'ammoniac sec, suivi de la deprotection de la forme tris(2-phthalimidoethyl)amine en utilisant HCl (Figure I.3). Cette méthode a été légèrement modifiée par Mann et le Pape en 1925 [14], qui ont également étudié la chimie de coordination du ligand avec un certain nombre de métaux.

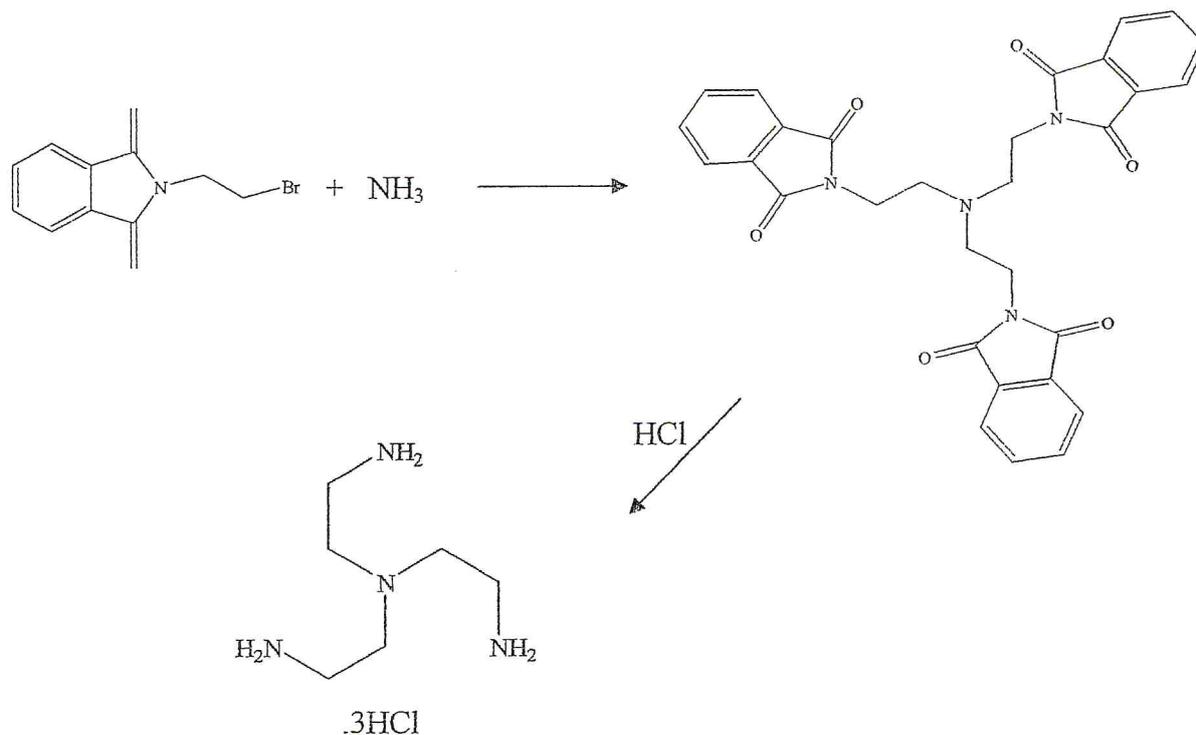


Figure I.3 : Synthèse originale de la tris(2-aminoéthyl)amine (tren) [12].

I.3 Base de Schiff dérivées de la tris(2-aminoéthyl)amine et du Salicylaldehyde

La tris(2-aminoéthyl)amine (tren) est disponible dans le commerce, et a trouvé une large application en tant que ligand dans la préparation des complexes métalliques [15-17]. Le ligand tren et une variété de N -fonctionnalisés dérivés ont été couramment employés dans la préparation de complexes métalliques de géométrie trigonale bipyramidale [18] plus élaborées. Certains auteurs ont rallongé les bras de la tren formant des ligands par substitution [19-20] ou par des réactions de condensation avec des aldéhydes [21-24].

Parmi les bases de Schiff dérivant du ligand tren, la N_1,N_1,N_1 -tris(2-(2-aminoéthylimino)méthylphénol)(1) et la N_1,N_1,N_1 -tris(3-(2-aminoéthylimino)méthylphénol) (2) ont été synthétisées par analogie avec la longue liste des ligands de type bases de Schiff dérivés de l'éthylènediamine et des aldéhydes aromatiques. De nombreux autres ligands tripodal peuvent être préparés en utilisant des variations sur les protocoles simples. La synthèse de deux dérivés de la tren est donnée ici :

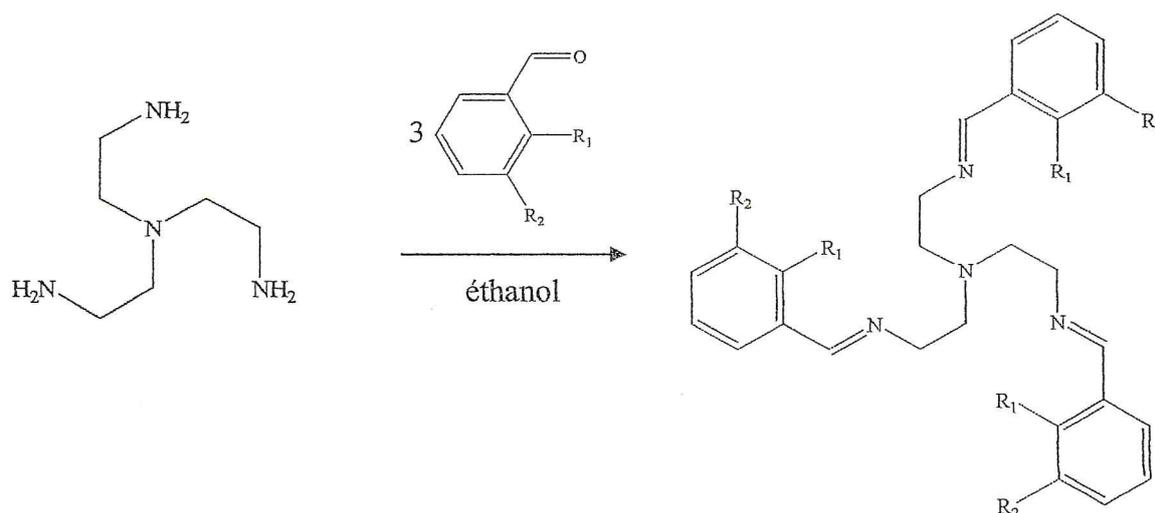


Figure I.4: Synthèse de N_1,N_1,N_1 -tris(2-(2-aminoéthylimino)méthylphénol) (1, $R_1 = OH$, $R_2 = H$) et de N_1,N_1,N_1 -tris(3-(2-aminoéthylimino)méthylphénol) (2, $R_1 = H$, $R_2 = OH$) [25].

Vigato et Tamburini [37] ont déterminé la structure d'un ligand tripode incluant des résidus d'éther couronne (Figure I.7).

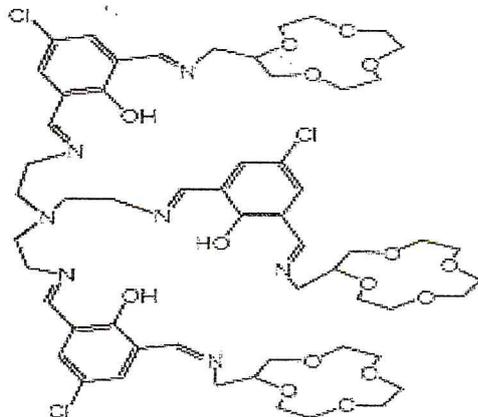


Figure I.7: Structure d'un ligand de 2, 6-diformyl- 4-chlorophenol, tris-(2-aminoethyl)amine et de la 2-aminoethyl-12-crown-4 ou 2-aminomethyl-15-crown-5 [37].

I.5 Structures de quelques complexes dérivés de la condensation de la tris(2-aminoethyl)amine avec des aldéhydes

L'auteur Genevieve et ses collaborateurs [38], ont décrit la synthèse et la caractérisation des complexes du Fe(II) et du Fe(III). Ils ont montré que ces complexes peuvent servir comme modèles pour mimer les systèmes biologiques [38].

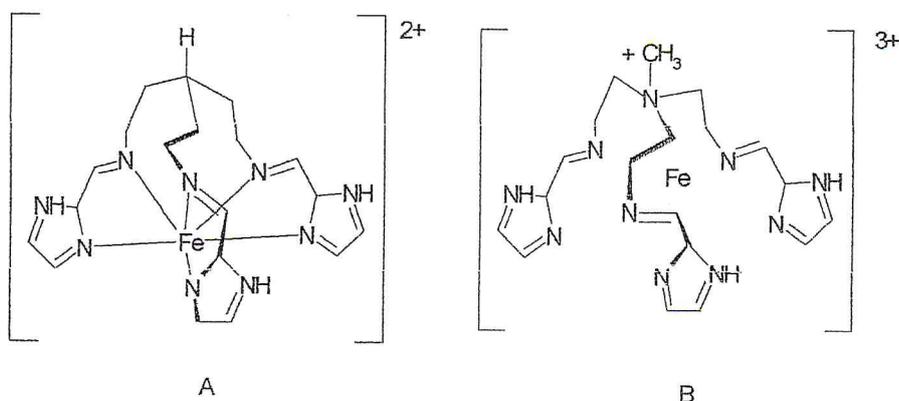


Figure I.8 : Structure de deux complexes de fer dérivés de 2-imidazolecarboxaldehyde et de la tris(2-aminoethyl)amine [38].

Un autre exemple de complexe tripode (Figure I.9) celui décrit par Maldonado Calvo [39]. Ce complexe est utilisé comme un modèle dans l'hydratation de CO_2 par l'enzyme carbonic anhydrase en plus leurs applications possibles dans le domaine pharmaceutique et biologique.

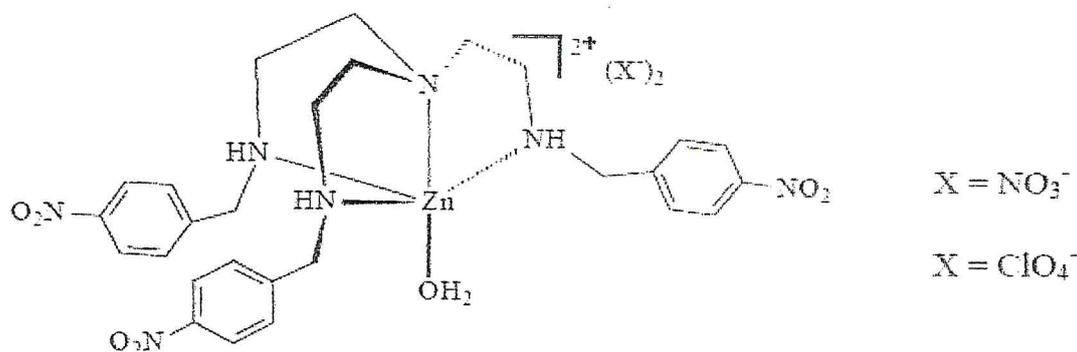


Figure I.9: Structure d'un complexe de *tris*((2-(2-(4-nitrobenzyl)phenylamino)ethyl)amine [39].

I-6 Quelques applications des complexes associés à des ligands tripodes

I-6-1 Principales applications des complexes de la $\text{N}_1, \text{N}_1, \text{N}_1$ -Tris (2-(2-aminoéthylimino)méthylphénol)

La $\text{N}_1, \text{N}_1, \text{N}_1$ -tris(2-(2-aminoéthylimino)méthylphénol) a été utilisé pour former des complexes avec une variété de métaux, notamment des lanthanides, qui peuvent atteindre un niveau élevé de coordination [26-27]. Les dérivés méthoxy de ce ligand ont été utilisés pour complexer deux ions lanthanides simultanément, qui possèdent des propriétés magnétiques inhabituelles. La structure est illustrée dans la Figure I.10 [28]. Les complexes de Tc d'un tel ligand sont utilisés en médecine nucléaire.

Les composés réduits sous forme de ligands dérivés de la tren ont été également utilisé dans une méthode relativement générale, comme chélateurs des ions lanthanides.

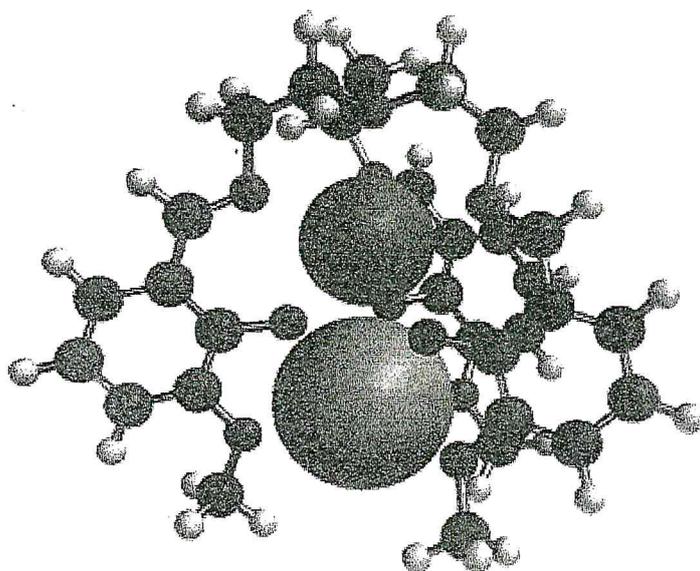


Figure I.10 : Complexes bimétalliques (gadolinium et neodyme) de la N1, N1, N1-tris(2-(2-aminoéthylimino)méthylphénol) [25].

De nombreux ligands obtenus par condensation de la tren et des aldéhydes substitués ont été obtenus ces dernières années [29]. Quelques exemples sont donnés dans la figure I.11 suivante :

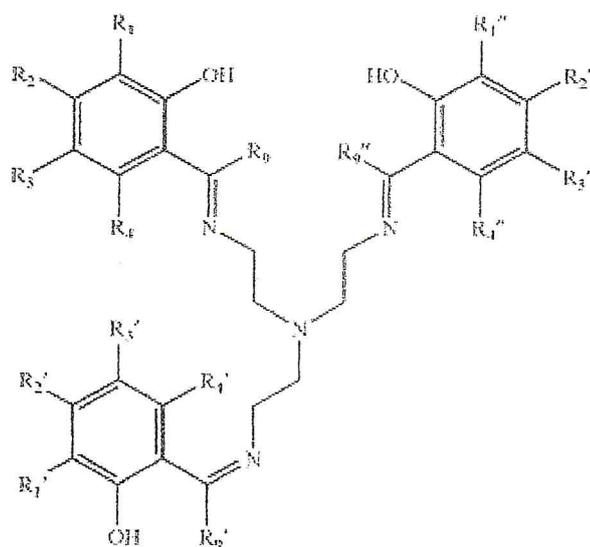


Figure I.11 : Structure générale de ligands dérivant de la tren et d'aldéhydes aromatiques [29].

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_1', R_2', R_3', R_4', R_1'' \dots \dots \dots : H, CH_3, OR, \dots \dots \dots etc.$

Il a été constaté que certains complexes de métaux, notamment du Mn (III) et du Fe (III), de la Ni₁Ni₁Ni₁-tris(2-(2-aminoéthylimino)méthylphénol) substitué sont doués des propriétés catalytiques intéressantes dans la mesure où ils renforcent l'action de composés peroxydes. Les complexes métalliques de ce ligand associés à des composés peroxydes en solution aqueuse ont trouvé de nombreuses applications [30-35]:

- Elimination des taches sur les matériaux textiles lors d'un processus de lavage.
- La prévention de la migration des colorants pendant le lavage des matières textiles.
- Le nettoyage des surfaces dures, en particulier les céramiques.
- Associe à des solutions de nettoyage, elles ont un effet antibactérien.
- Permettent de supprimer les encres d'impression des vieux papiers imprimés.

I-6-2 Des métallomesogènes dérivés de la tren et du 4(4'octadécyloxybenzoyloxy)salicylaldehyde

Au cours des dernières décennies, la recherche de cristaux liquides ou metallo-mesogènes a été l'un des domaines parmi les plus actifs en chimie moléculaire des cristaux liquides figure I.12 [40]. Deux facteurs ont influencé ce fait: tout d'abord, la possibilité d'obtenir des composés mésomorphes possédant des géométries qui sont interdites pour les structures organiques purs, c'est-à-dire carré plan, octaédrique, ... etc. Deuxièmement, la perspective de trouver de nouvelles applications technologiques induites par la présence d'ions métalliques, telles que la couleur, la polarisabilité, le magnétisme, ... etc. [41- 42].

En outre, le développement du bilame mesogènes constitue une étape supplémentaire dans le domaine des matériaux magnétiques et conducteurs, puisque ces composés peuvent être paramagnétique et/ou possède des états d'oxydation mixtes [42-44].

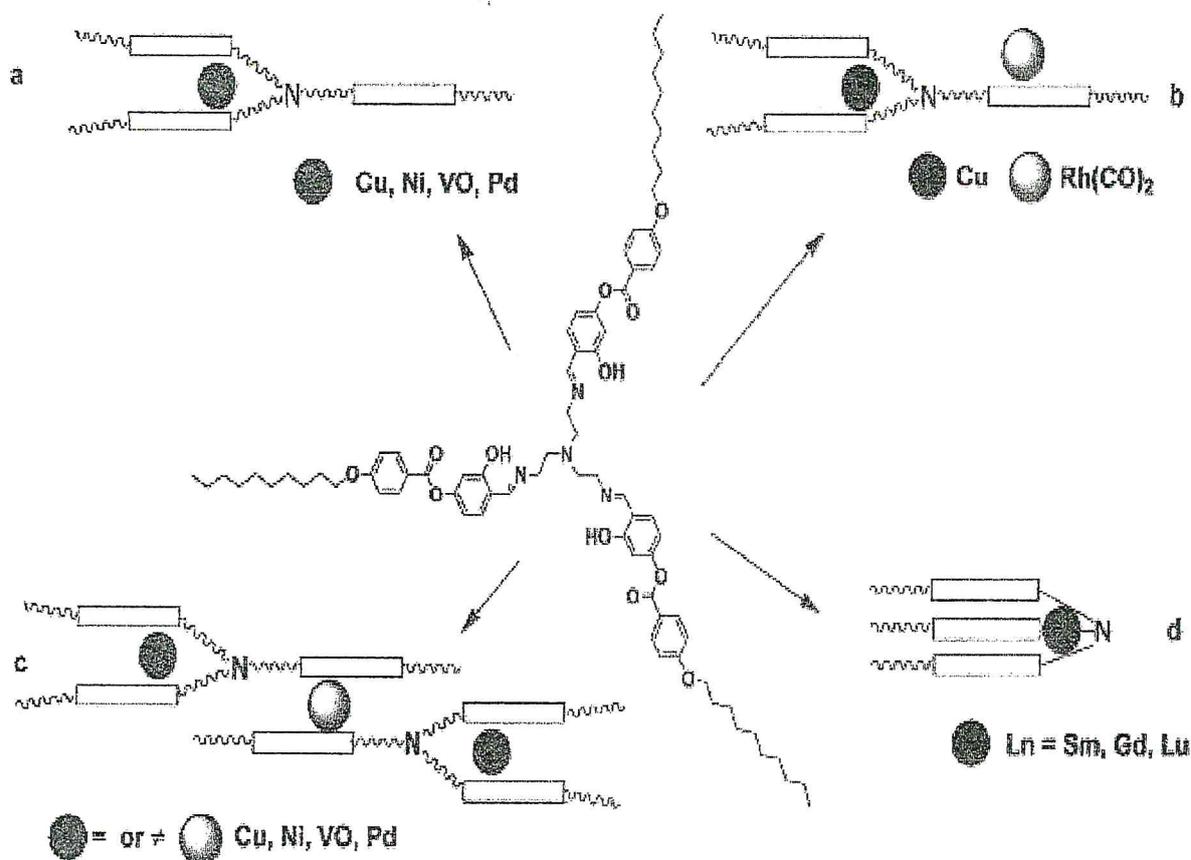


Figure I.12 : Représentation de la transition métallique et des complexes du lanthanide [45].

Ce ligand, de symétrie D_{3h} offre une variété de possibilités en fonction de la nature du métal (Fig.I.12). Contrairement à la plupart des bases de Schiff qui sont des ligands bidentatés, ce ligand dispose de trois sites de coordination (résultant de trois O^- et trois N) et permet de former des complexes de coordination impliquant un, deux ou trois de ces sites. En raison de l'effet de la coordination des métaux, la géométrie de la structure des composés peut être modifiée, en favorisant dans certains cas, un arrangement lamellaire des molécules. Comme on peut le voir sur la Fig.I.12, la coordination avec les métaux divalents et trivalents pourrait induire une disposition mesogenic des trois sous unités des complexes.

Ce ligand associé à des ions métalliques ouvre des possibilités supplémentaires qui sont très intéressantes du point de vue de leurs propriétés physiques. Par ailleurs, il est possible d'obtenir de nouveaux complexes à l'aide du centre de coordination qui reste libre. De cette façon, nous pouvons introduire un autre métal, sans modifier sensiblement la géométrie du complexe. Les métaux qui favorisent les interactions magnétiques peuvent être intégrés, tels que le Cu (II) ou VO (IV) [45].

Bibliographie

Bibliographie

1. R. H. Holm, *Progress in Inorganic Chemistry*, **1966**, 7, 83-214.
2. J.A. Mc Cleverty and T.J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II, from Biology to Nanotechnology*, **2004**, Vol.1, Pergamon Press : Oxford.
3. S. Belaid, *Thèse de Doctorat*, **2008**, USTHB, Alger.
4. J. Costamagna, J. Ltorre, A. Alvarado and G. Mena, *Coord Chem Rev*, **1992**, 119, 67-88.
5. A.H. Kianfar and S. Mohebbi, *J Iran. Chem Soc*, **2007**, 4, No. 2, 215-220.
6. D.M.C. Ribeiro da Silva Maria, Jorge M. Gonçalves, Ana L.R. Silva, Adelina M.R.O.A. Silva, Paula C.F.C. Oliveira, Manuel A.V. Ribeiro da Silva, *Thermochimica Acta*, **2004**, 420, 67-71.
7. M. R. Paris and D. Aymes, *Bull Soc Chim. Fr*, **1976**, 9-10, 1431-1444.
8. B. N. Ghose and K. M. Laasisi, *Synth React Inorg. Met Org Chem*, **1986**, 16 : 8, 1121-1133.
9. R. Boca, H. Elias, W. Haase, M. Hüber, R. Klement, L. Müller, H. Paulus, I. Svoboda and M. Valko, *Inorg Chim Acta*, **1998**, 278, 127-135.
10. M. R. Paris and D. Aymes, *Bull Soc Chim. Fr*, **1976**, 9-10, 1431-1444.
11. F. Z. Chiboub Fellah, *Thèse de Doctorat*, **2008**, UPS – Toulouse-France et l'Université Aboubaker Belkaid -Tlemcen – Algérie.
12. G. Blackman Allan, *Polyhedron*, **2005**, 24, 1-39.
13. E. Ristenpart, *Berichte*, **1896**, 29, 2526.
14. F.G. Mann, W.J. Pope, *Proc Roy Soc, London*, **1925**, 109A.
15. R. W. Govan, N. Hay, *Transition Met Chem*, **1998**, 23, 721.
16. M. Stochel, Pawelec, G. van Eldik, *Dalton Trans*, **2004**, 292.
17. X. D. Lajmi, A. R. Canary, J. W, *Chem Commun*, **1998**, 2701.
18. A. G, Blackman, *Polyhedron*, **2005**, 24, 1.

19. G. Taton, D. Lastcoueres, Barre, D. Vincent, J. M. J. Am, *Chem Soc*, **2004**, 126, 7764.
20. G. E. Popa, Greco, A. I. Schrock, *Organometallics*, **1998**, 17, 5591.
21. E. C. Johnson, Brown, B. Palavicini, S. Kucera, B. E. Casella, L. Tolman, W. B, *Dalton Trans*, **2007**, 3035.
22. J. L. Fuller, Coyle, A. McKee, V. Nelson, *J Acta Crystallogr*, **2006**, 62, 472.
23. A. A. Menge, Naiini, W. Verkade, J. G, *Inorg Chem*, **1991**, 30, 5009.
24. Ann Almesåker, Janet L. Scott, Leone Spiccia, Christopher R. Strauss, *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50, 1847–1850.
25. J. Cragg Peter, John Wiley and Sons, *A Practical Guide to Supramolecular Chemistry*, **2005**, 1-34.
26. J.P. Costes, A. Dupuis, G. Commenges, S. Lagrave and J.-P. Laurent, *Inorg Chim Acta*, **1999**, 285, 49.
27. M. R. A. Pillai, K. Kothari, B. Mathew, N. K. Pilkwal, S. Jurisson, *Nucl Med Biol*, **1999**, 26, 233.
28. J.P. Costes and F. Nicodème, *Chem Eur J*, **2002**, 8, 3442.
29. F. Bachmann, J. Dannacher, M. Hazenkamp, G. Schlingloff, G. Richter, H. Dbaly, R. H. Traber, **2004**, *United States Patent* 6800775.
30. Cook et al, *Chem Soc, Dalton Trans, Inorg Chem*, **1976**, 14, 1369-1375.
31. S. Chandra et al. J, *Chem Soc, Dalton Trans*, **1993**, 863-869.
32. P. Caravan et al. J. Am, *Chem Soc*, **1995**, 117, 11230-11238.
33. S. Liu et al. J. Am, *Chem Soc*, **1992**, 114, 6081-6087.
34. K. Ramesh et al. J, *Chem Soc, Dalton Trans*, **1991**, 3259-3262.
35. A. Malek et al, *Synth React Inorg, Met Org Chem*, **1979**, 9(2), 145-155.
36. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr, Sect A Fundam, Crystallogr*, **2008**, 64, 112-122.
37. P. Alessandro Vigato, S. Tamburini, *Coord Chem Rev*, **2004**, 248, 1717–2128.

-
38. M. Genevieve, *White Comprehensive Paper The Catholic University of America Washington*, **2008**.
 39. J. Antonio Maldonado Calvo, *Thèse de Doctorat*, **2005**, *Albert-Ludwigs-Universität Alhama de Granada Spanien*.
 40. A. M. Giroud-Godquin and P. M. Maitlis, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 375.
 41. C. K. Lai and Y. F. Len, *Liq. Cryst.*, **1998**, 25, 689.
 42. C. K. Lai, A. G. Serrete and T. M. Swager, *J. Am. Chem Soc*, **1992**, 114, 7948.
 43. P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remon and J. L. Serrano, *Angew Chem, Int Ed Engl*, **1989**, 28, 1065.
 44. C. K. Lai, R. Liu and K. C. Kao, *J Chem Soc, Dalton Trans*, **1998**, 1857.
 45. M. Mercedes, Ana Omenat, Joaquin Barbera', Fernando Duran and José Luis Serrano. *Journal of Mat Chem. Quimica Organica, Facultad de Ciencias-ICMA, Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009-Zaragoza, Spain- 2004*.

Chapitre II

Synthèse et Caractérisation de la
 N_1, N_1, N_1 -tris(4-(2-aminoethyl-
imino)benzaldéhyde)
et de
la ((N-4-formylbenziliden)-N-
salicylidene)éthylènediimine

II-1- Introduction

Il existe plusieurs voies de synthèse des bases de Schiff [1-3]. La plus commune est une réaction de condensation d'amine et d'aldéhyde ou de cétone catalysée par un acide. La première étape dans cette réaction est l'attaque nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur carbone du carbonyle, il se forme un intermédiaire instable (carbinolamine). La réaction étant réversible [2,4].

Beaucoup de facteurs influent sur la réaction de condensation, par exemple le pH de la solution ainsi que les effets stériques et électroniques des composés carbonylés et amines. En général, les aldéhydes réagissent plus rapidement que les cétones dans les réactions de condensation pour former des bases de Schiff car le centre réagissant dans d'aldéhyde est stériquement moins gêné que celui de la cétone.

II-2- Synthèse et caractérisation de la N_1,N_1,N_1 -tris(4-(2-aminoethylimino)benzaldéhyde) (trenbzal)

La synthèse du ligand trenbzal 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 la tris(2-aminoethyl)amine avec un excès de téréphthalaldéhyde. Le méthanol a été utilisé comme solvant.

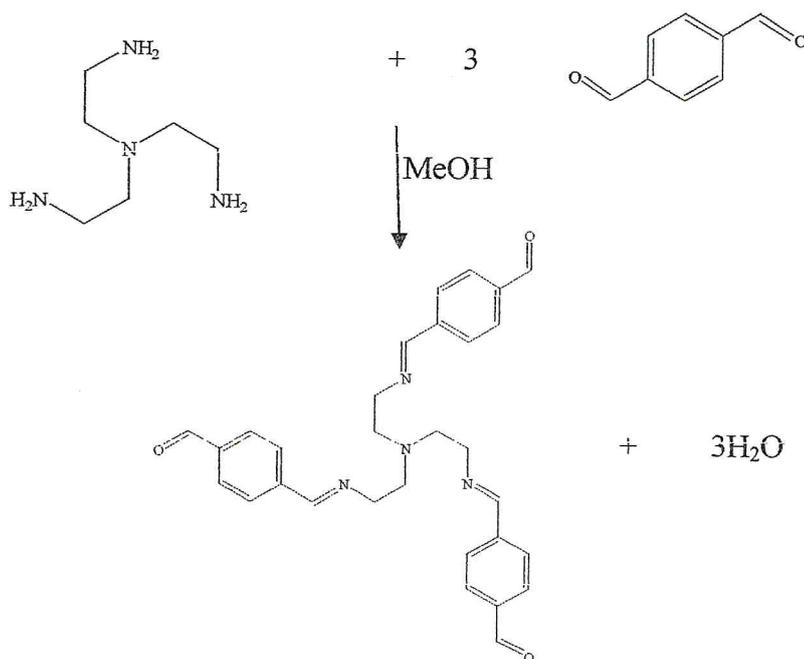


Figure II.1: Synthèse de la N_1,N_1,N_1 -tris(4-(2-aminoethylimino)-benzaldéhyde)

Mode opératoire

A une solution contenant 8 g (59.64 mmol) de téréphthalaldéhyde, soit un excès, dans 40 ml de méthanol, maintenue sous agitation et chauffage, sont rajoutées, goutte à goutte, 1.2 ml (8 mmol) de tren en solution dans 10 ml de méthanol. Le mélange réactionnel se colore instantanément en jaune clair. Il est agité et chauffé à reflux pendant 7 heures. La couleur de la solution est alors jaune-orange. Après refroidissement à température ambiante, on n'observe aucun précipité. Le solvant est alors évaporé et le résidu jaune obtenu est repris dans 25 ml d'éthanol froid. Le téréphthalaldéhyde étant peu soluble dans l'éthanol il précipite en partie et est éliminé par filtration. Le filtrat est concentré jusqu'à un volume égal à la moitié du volume initial et refroidi à température ambiante, ce qui permet d'obtenir un précipité blanc caractéristique du téréphthalaldéhyde. Cette opération qui consiste en une concentration de la solution, en évaporant une partie de l'éthanol, précipitation et filtration, cette opération est répétée 5 fois. Le produit est alors recristallisé dans l'éthanol, filtré sur verre fritté, lavé à l'éthanol puis séché sous vide. On obtient le ligand **L1** sous forme d'une masse orange légèrement collante ($m = 0.635$ g ; $n = 1.285$ mmol ; Rendement = 16 %).

II-2-1 Résultats et discussions

Le ligand obtenu à l'état solide, a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption infrarouge. Le spectre IR de la N_1, N_1, N_1 -tris(4-(2-aminoethylimino)benzaldéhyde) est représenté sur la figure II.2, les principales bandes de vibration sont regroupées dans le tableau I.

On observe sur le spectre du ligand **L1** dans le domaine des grandes énergies, à 3048 cm^{-1} , une bande de faible intensité due aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du cycle aromatique [5-7]. Les vibrations d'élongation asymétriques ($\nu_{as}\text{CH}_2$) et symétriques ($\nu_s\text{CH}_2$) du groupement méthylène, de faibles intensités, apparaissent respectivement vers 2905 cm^{-1} et 2840 cm^{-1} [6].

On observe également *une bande intense située vers 1693 cm^{-1} et due au groupement carbonyle*. La bande localisée à 1640.31 cm^{-1} , de forte intensité, correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=N du groupement azométhine [7]. Ces données sont en accord avec la structure proposée pour ce ligand.

Les signaux enregistrés dans la région $1569\text{--}1507\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique [7]. Les bandes enregistrées dans la région

1299-1016 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation C-N. Dans la région 816–653 cm^{-1} apparaissent plusieurs bandes, d'intensités variables, dues aux vibrations de déformation C-H du cycle aromatique [7]. Vers le domaine des faibles énergies on observe deux bandes qui sont attribuées aux vibrations de déformation angulaire de la liaison C-C, la première forte, à 505 cm^{-1} et la seconde de faible intensité, à 459 cm^{-1} [6-7].

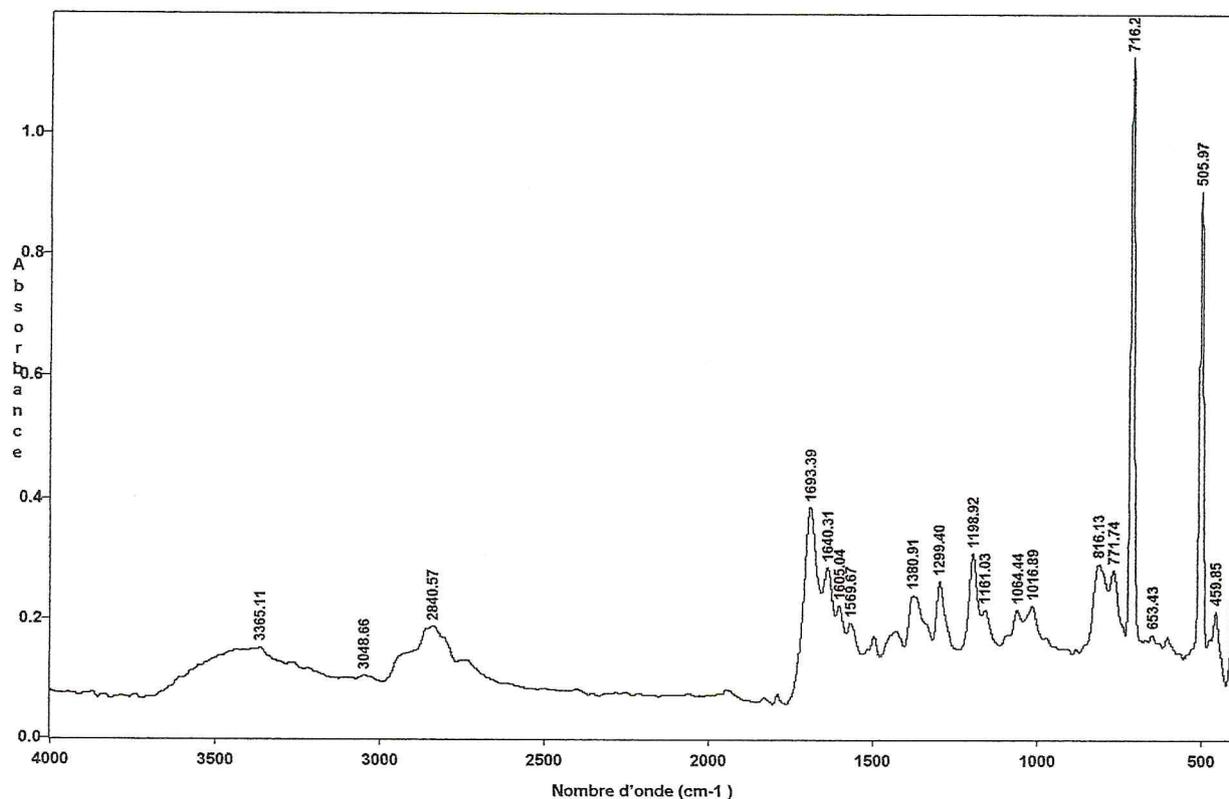


Figure II.2 : Spectre FTIR de la trenbzal obtenu en pastille KBr.

Tableau I : Principales bandes IR de la trenbzal.

Attributions	ν (C-H) du cycle aromatique	ν_{as} (CH_2) vs (CH_2)	ν (C=O)	ν (C=N) imine	ν (C=C)	δ (C-H) aromatique
ν (cm^{-1})	3048	2905 2840	1693	1640	1569	816 771 716 653

II-3- Synthèse et caractérisation de la ((N-4-formylbenzilidene)-N-salicylidene)éthylènediimine

Ce ligand a été synthétisé en deux étapes, à partir de la condensation d'éthylènediamine en excès avec le salicylaldéhyde, le produit obtenu (salen, L₂) est ensuite traité avec un excès de téréphthalaldéhyde.

II-3-1- Première étape : Synthèse et caractérisation de l'intermédiaire salen (L₂)

II-3-1-1 Synthèse de la salen

Nous avons réalisé la synthèse du ligand salen par condensation du salicylaldéhyde avec l'éthylènediamine en excès (10 équivalents) dans le méthanol.

Le bilan de la réaction de condensation est le suivant :

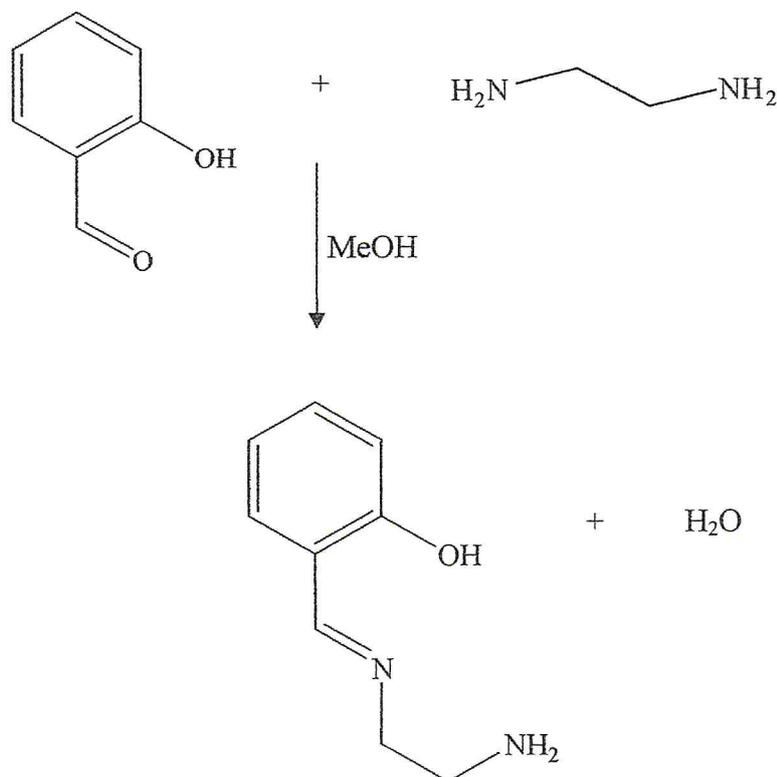


Figure II.3: Synthèse de la salen.

Mode opératoire

Dans un ballon monocol de 250 ml, équipé d'un réfrigérant, on a introduit une solution d'éthylènediamine (19,03 ml; 285 mmol ; 10 équivalents) dans 30 ml de méthanol. La solution de salicyaldéhyde (3 ml ; 250 mmol) dans 30 ml de méthanol est alors ajoutée goutte à goutte. La couleur de cette solution est jaune. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 heures. On laisse refroidir à température ambiante. Le solvant et l'excès d'éthylènediamine sont évaporés et le résidu jaune obtenu est repris dans 5ml de chloroforme. Des cristaux jaunes sont obtenus après l'ajout de 10 ml d'étherdiéthylique. Ce précipité est isolé par filtration et séché sous vide. (m = 2,73 g ; n = 15,16 mmol ; Rendement = 58 %).

II-3-1-2 Résultats et discussions

Ce ligand obtenu à l'état solide, a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption infrarouge. Le spectre IR de la salen est représenté sur la figure II.4. Les principales bandes de vibration de notre ligand sont regroupées dans le tableau II.

Nous avons principalement les vibrations suivantes :

Dans le domaine des grandes énergies, on observe une bande large d'intensité moyenne, à 3445 cm^{-1} due au vibration d'élongation de la liaison O-H [7]. On observe aussi sur le spectre à 3052 cm^{-1} , une bande de faible intensité due aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du cycle aromatique d'aldéhyde [5-7]. Les vibrations d'élongation asymétriques ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) et symétriques ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) du groupement méthylène, de faibles intensités, apparaissent respectivement vers 2928 cm^{-1} et 2899 cm^{-1} [6].

On note la disparition de *la bande du groupement carbonyle caractéristique du salicyaldéhyde*. La bande localisée à 1634.91 cm^{-1} de forte intensité correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=N du groupement azométhine [7].

Les signaux enregistrés dans la région $1576\text{--}1457\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique [7]. Les bandes enregistrées dans la région $1282\text{--}1019\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de déformation C-N. Dans la région $856\text{--}645\text{ cm}^{-1}$ apparaissent plusieurs bandes, d'intensités variables, dues aux vibrations de déformation C-H du cycle aromatique [5-7].

Ces résultats, sont en accord avec la structure proposée pour ce ligand (voir Fig II.3).

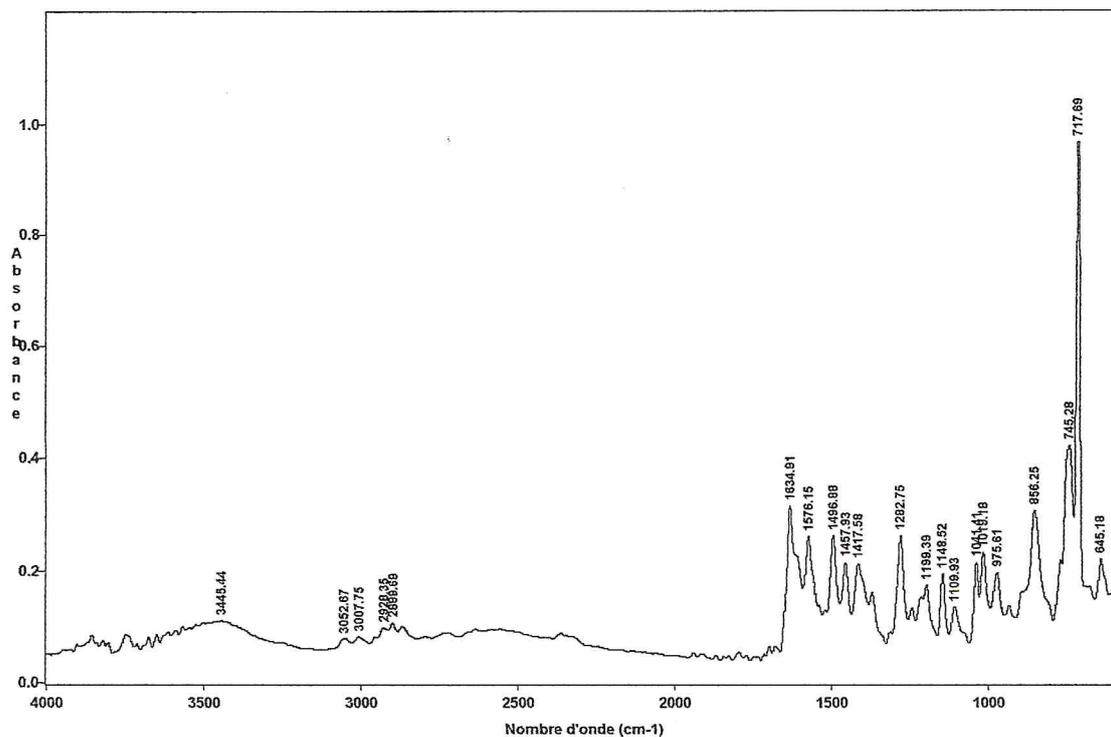


Figure II.4: Spectre FTIR de la salen obtenu en pastille KBr.

Tableau II : Principales bandes IR de la salen (L2)

Attributions	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-H})$ du cycle aromatique	$\nu(\text{C=N})$ <i>imine</i>	$\nu(\text{C=C})$	$\delta(\text{C-H})$ aromatique
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3445	3052	1634	1576	856 745 717 645

II-3-2 Deuxième étape : Synthèse et caractérisation de la ((N-4-formylbenzylidene)-N-salicylidene)éthylènediimine (L₃)

II-3-2-1 Synthèse de la ((N-4-formylbenzylidene)-N-salicylidene)-éthylènediimine

La synthèse du ligand L₃ peut être envisagée selon le schéma synthétique présenté à la Figure II.5. Ce ligand a été synthétisé à partir de la condensation du ligand L₂ avec le téréphthalaldéhyde dans l'éthanol. Le téréphthalaldéhyde est utilisé en large excès afin d'éviter les réactions d'oligomérisation.

Le bilan de la réaction est donné dans la figure II.5 suivante :

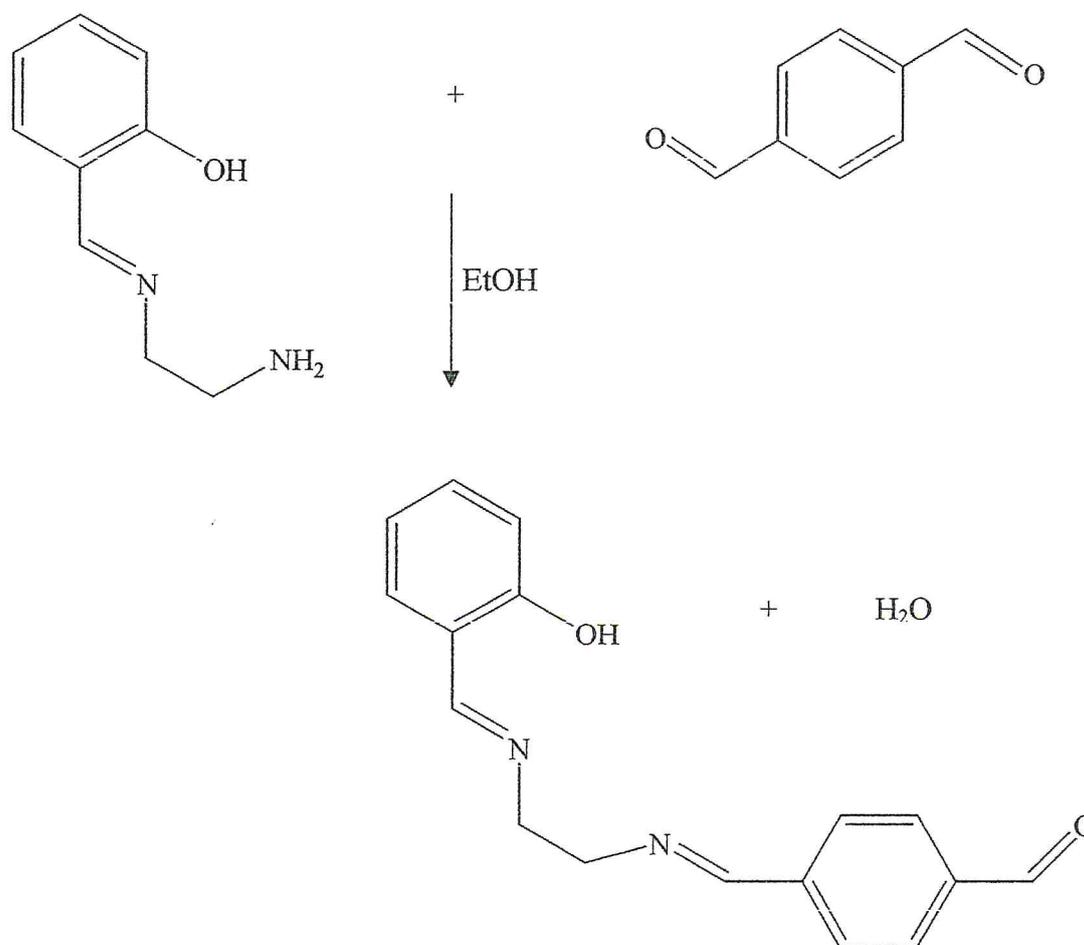


Figure II.5: Synthèse de la ((N-4-formylbenzylidene)-N-salicylidene)éthylènediimine (L₃)

Mode opératoire

1 g (6.09 mmol) du produit résultant de la première étape sont dissous dans 30 ml et rajoutées, goutte à goutte, à une solution contenant 5 équivalents (4.08 g ; 30.45 mmol) de téréphthalaldéhyde dans 10 ml d'éthanol, maintenue sous agitation et chauffage. Le mélange réactionnel est agité et maintenu sous reflux pendant 6 heures. La couleur de la solution est alors jaune. Après refroidissement à température ambiante, la solution est concentrée jusqu'à la moitié du volume initial. Après la décantation on a l'apparition d'un précipité blanc (téréphthalaldéhyde). Ce dernier est séparé par filtration sur un fritté. Le filtrat est évaporé à sec, le résidu obtenu est mis dans 10 ml de cyclohexane, ou il est partiellement soluble et maintenu sous agitation et chauffage pendant 5 minutes. La solution est filtrée à chaud, sachant que le téréphthalaldéhyde est soluble dans le cyclohexane chaud. Cette opération est répétée 3 fois. Le produit est alors recristallisé dans l'éthanol, lavé à l'éthanol puis placé au dessiccateur sous vide. On obtient le ligand L3 sous forme d'une poudre jaune ($m = 0.35$ g ; Rendement = 20 %).

II-3-2-2 Résultats et discussions

Ce ligand obtenu à l'état solide, a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption infrarouge. Le spectre IR de la ((*N-4-formylbenzilidene*)-*N-salicylidene*)-éthylènediimine est représenté sur la figure II.6. Les principales bandes de vibration de notre base de Schiff sont regroupées dans le tableau III.

Dans le domaine des grandes énergies, on observe une bande large d'intensité moyenne à 3363 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison O-H [7]. On observe aussi sur le spectre à 3051 cm^{-1} , une bande de faible intensité due aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du cycle aromatique d'aldéhyde [5-7]. 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 2864 cm^{-1} et 2803 cm^{-1} [6].

On note l'apparition d'une bande à 2755 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison C-H du groupement carbonyle. On a aussi, l'apparition d'une bande à 1693 cm^{-1} due au groupement carbonyle. La bande localisée à 1634.91 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=N du groupement azométhine qui reste stable [7].

Les signaux enregistrés dans la région 1577–1458 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique [7]. Les bandes enregistrées dans la région 1299-1011 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation C-N. Dans la région 814-716 cm^{-1} apparaissent plusieurs bandes, d'intensités variables, dues aux vibrations de déformation C-H du cycle aromatique [6].

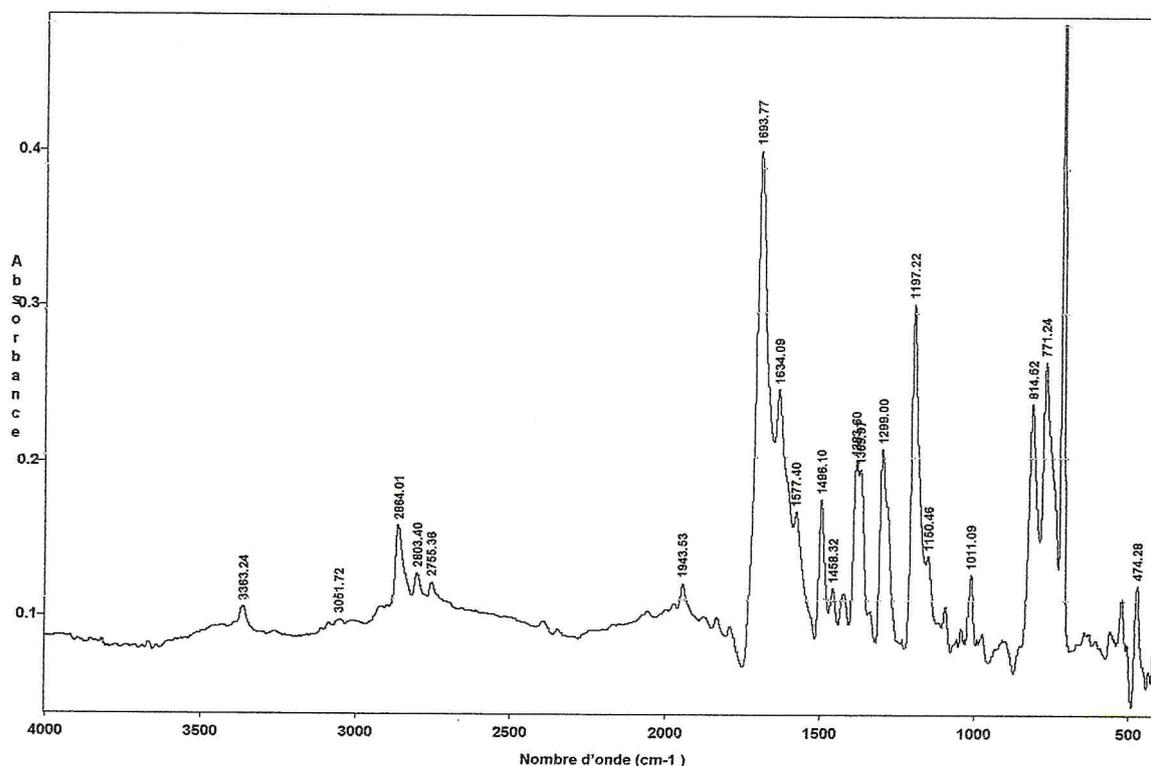


Figure II.6: Spectre FTIR de ((N-4-formylbenzilidene)-N-salicylidene)éthylènediimine (*L3*) obtenu en pastille KBr.

Tableau III : Principales bandes IR de la ((N-4-formylbenzilidene)-N-salicylidene)-éthylènediimine (*L3*)

Attributions	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-H})$ du cycle aromatique	$\nu(\text{C-H})$ du carbonyle	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$ imine	$\nu(\text{C=C})$	$\delta(\text{C-H})$ aromatique
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3363	3051	2755	1693	1634	1577	814 771 716

II-4 Synthèse du ligand L4 dérivant de la tris(2-aminoéthyl)amine et de o-phthalaldéhyde

Nous présentons dans cette partie un essai de synthèse d'un nouveau ligand de type base de Schiff dérivant de la condensation de la tetraamine tren et de o-phthalaldéhyde. Ce dernier remplace le téréphthalaldéhyde dans la synthèse du ligand (L1).

Cette synthèse peut être envisagée selon le schéma synthétique présenté à la Figure II.7. suivante :

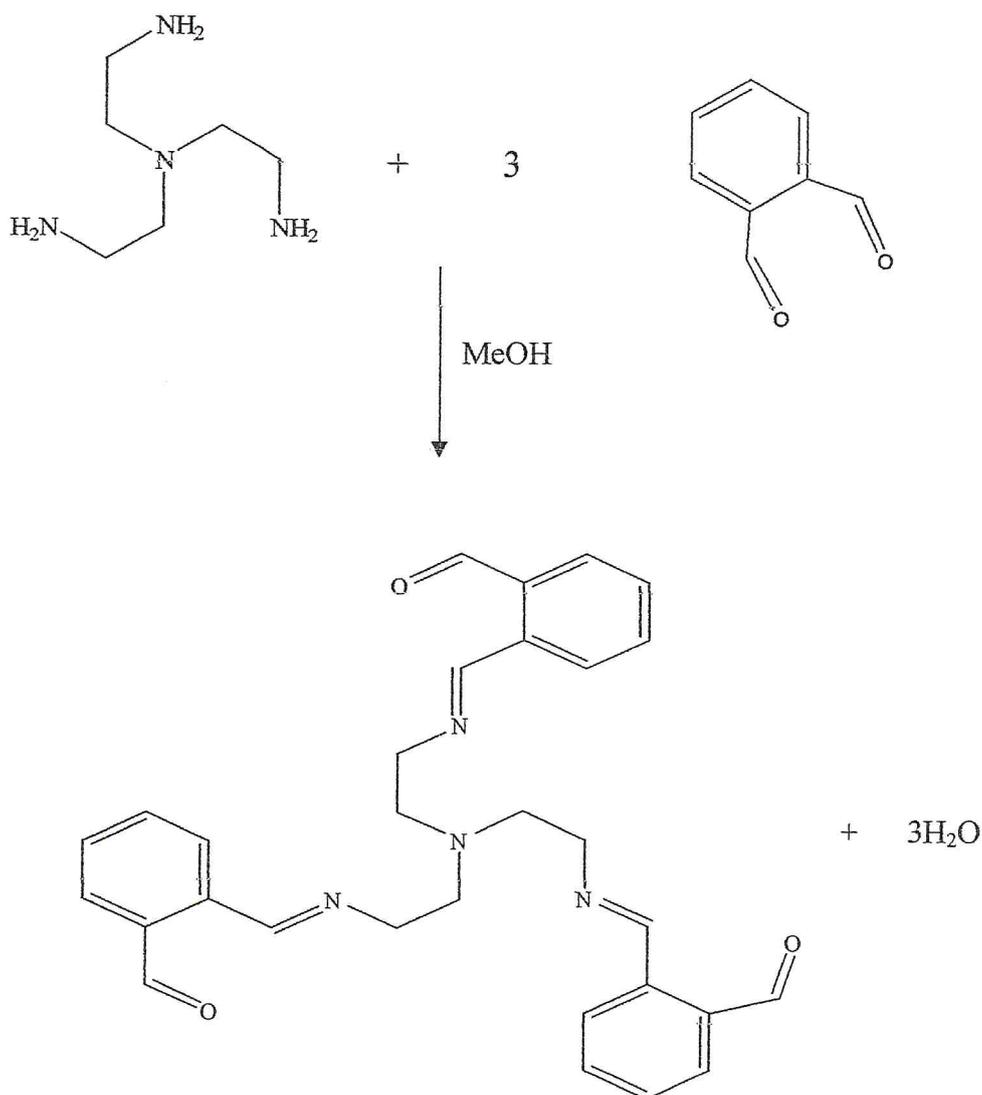


Figure II.7: Synthèse de la N₁,N₁,N₁-tris(2-(2-aminoéthylimino)benzaldéhyde) (L₄)

Mode opératoire

A une solution légèrement jaune contenant 4 g (29.82 mmol; 3 éq) de O-phthalaldéhyde dans 40 ml de méthanol, maintenue sous agitation et chauffage, sont rajoutées, goutte à goutte, 1.49 ml (9.94 mmol) de tren en solution dans 10 ml de ce même solvant. Dès l'addition de la tren, un solide marron précipite. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant trois heures pour compléter la réaction. Après refroidissement, le précipité marron obtenu est filtré. Le solide obtenu est dissout dans le chloroforme ou une partie est restée insoluble. Les spectres infrarouge des deux composés soluble (m=1.15 g) et insoluble (m=2.42 g) sont donnés dans les figures « II.8 et II.9 » successivement. Le filtrat rouge est évaporé à sec, sa masse est de 1.96 g, son spectre IR est donné dans la figure II.10

II-4-1 Résultats et discussions

On note l'absence de la bande caractéristique du groupement azométhine, dans les trois spectres (voir Fig : II.8, II.9, II.10), car on a des réactions secondaires d'oligomérisation qui n'ont pas permis pour le moment d'obtenir le produit désiré.

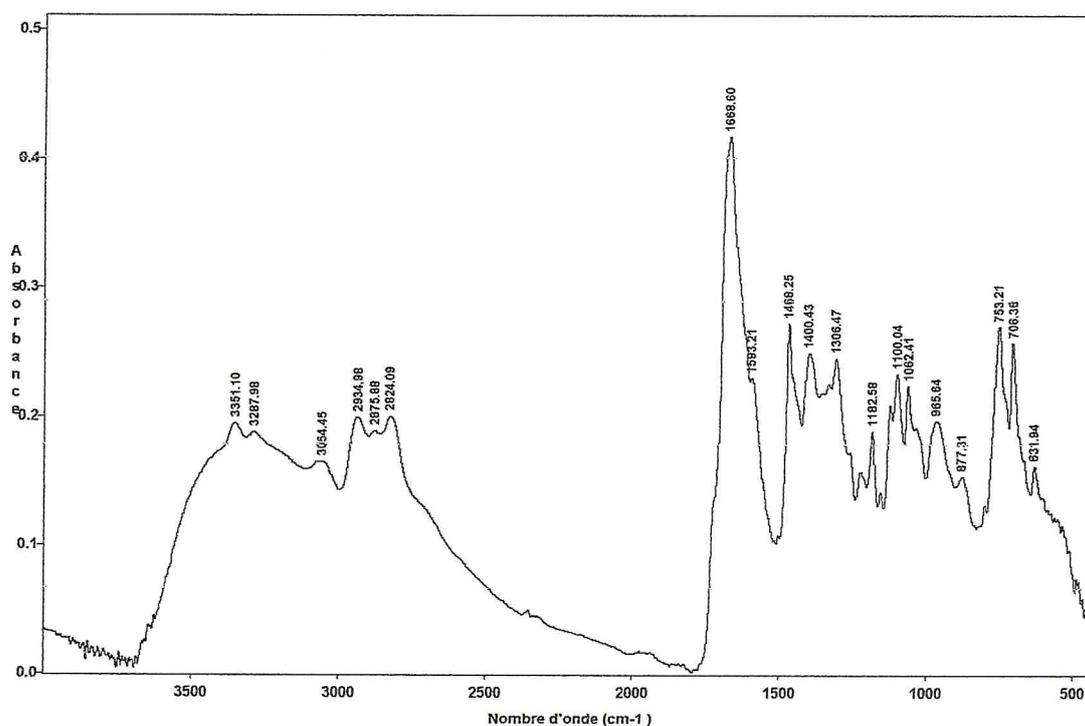


Figure II.8 : Spectre FTIR de composé soluble obtenu en pastille KBr.

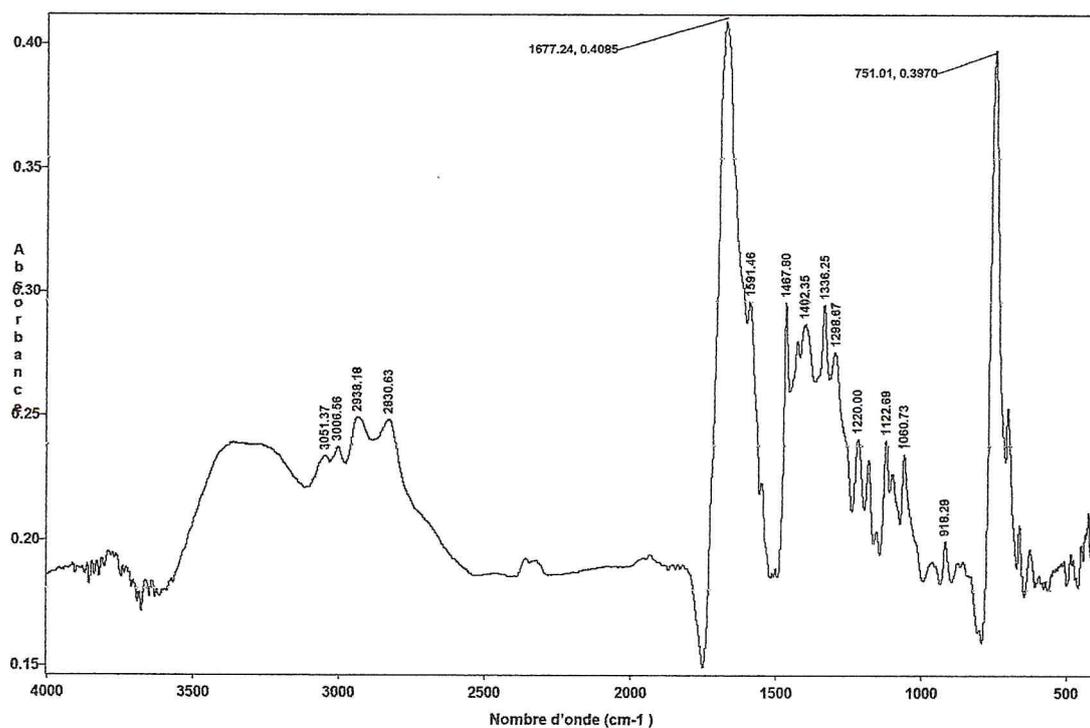


Figure II.9 : Spectre FTIR de composé insoluble obtenu en pastille KBr.

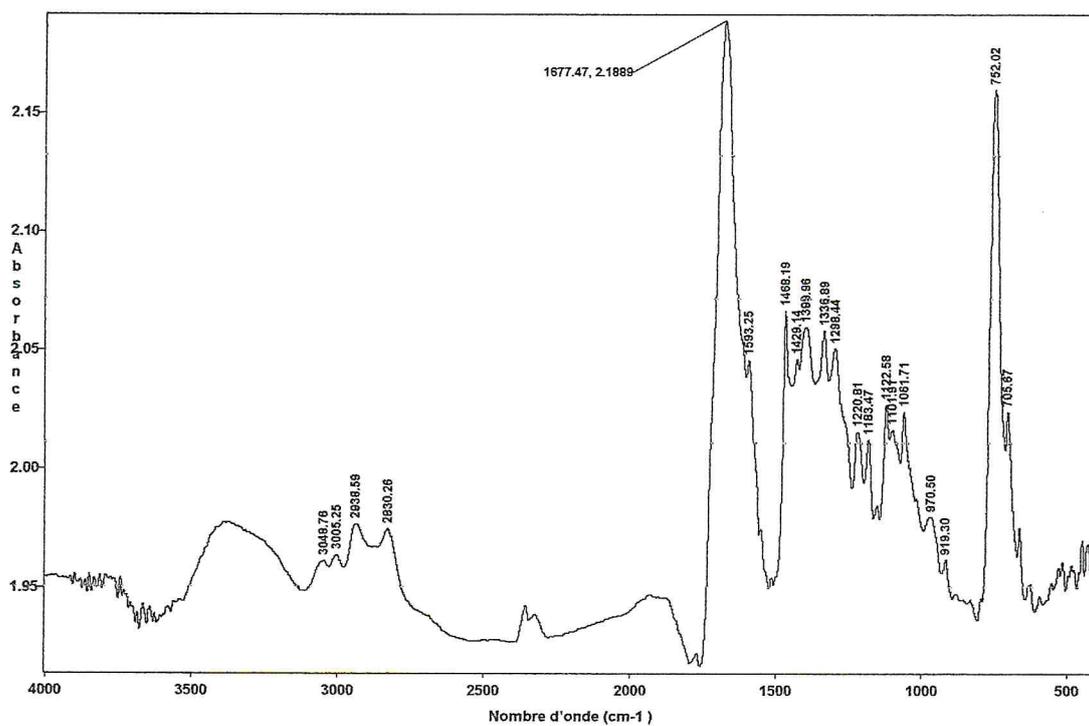


Figure II.10 : Spectre FTIR de filtrat rouge obtenu en pastille KBr.

II-5- Conclusion

Le travail décrit dans ce chapitre a pour but principal la synthèse et la caractérisation de ligands tripodes de type base de Schiff obtenus par condensation d'une amine aliphatique, la tris(2-aminoethyl)amine, et d'aldéhydes aromatiques, le téréphthalaldéhyde et o-phthalaldéhyde.

Dans le cas du dérivé du téréphthalaldéhyde les résultats préliminaires limités à la spectrophotométrie FTIR sont en accord avec la structure proposée pour le ligand *N₁,N₁,N₁-tris(4-(2-aminoethylimino)benzaldéhyde)*.

Dans le cas de l'o-phthalaldéhyde les réactions secondaires d'oligomérisation n'ont pas permis, pour le moment, d'obtenir le produit désiré pur.

Le ligand *((N-4-formylbezilidene)-N-salicylidene)éthylènediimine* dérivant de la tren, salicylaldéhyde et téréphthalaldéhyde a été synthétisé et caractérisé par FTIR. Le spectre IR est en accord avec la structure proposée.

Bibliographie

Bibliographie

1. P. G. Cozzi, *Chem Soc Rev*, **2004**, *33*, 410-421.
2. R. W. Layer, *Chem Rev, Washington, DC, UK*, **1963**, *63*, 489-510.
3. B.R. Oh, Cho, Y. C. Lee, S. H. Park, Y. J., *J Org Chem*, **1996**, *61*, 5656-5658.
4. R. J. Fessenden, J. S., *Organic Chemistry, 6th edition, Brooks/Cole Publishing Company, USA*, **1998**, 563-564.
5. R. M. Silverstein, G. C. Basler et T. C. Morill, Boeck et Larcier, *Identification spectrométrique de composés organiques, Boeck et Larcier, 5eme Ed, Paris*, **1998**.
6. M. Hess, H. Meier et B. Zeeh, *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, Masson, Paris*, **1997**.
7. G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies*, John Wiley and Sons, Chichester, *New York*, **1980**.

Chapitre III

Synthèse et Caractérisation du complexe de cuivre (II) de la N_1, N_1, N_1 -tris(4-(2-aminoethylimino)- benzaldéhyde)

III-1 Introduction

Le cuivre à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie, il est nécessaire au bon fonctionnement des enzymes ayant un rôle dans la protection contre certaines substances toxiques tel que les radicaux libres. Il rentre également dans la composition de plusieurs enzymes, et joue un rôle dans la synthèse de l'hémoglobine. Il intervient aussi dans la synthèse des cytochromes présents dans la cellule et ayant un rôle essentiel dans la respiration cellulaire [1]. Sa présence dans l'enzyme superoxyde dismutase lui confère des propriétés anti-inflammatoires intéressantes, il participe au processus de défense de l'organisme dans les états infectieux et est également impliqué dans la défense immunitaire et à la production d'anticorps.

Les complexes de cuivre ont montré des propriétés pharmacologiques très intéressantes notamment, anticancéreuses [2], antibactérienne [3] et antifongique [4], ils servent également de modèles pour mimer les systèmes biologiques du cuivre.

Nous présentons dans ce chapitre, la synthèse par effet template et la caractérisation d'un complexe de cuivre (II) associé à un ligand de type base de Schiff dérivant de la condensation de la tren et le téréphthalaldéhyde.

III-2 Synthèse du complexe de Cu (II)

La réaction de formation du complexe est effectuée à l'air libre. Selon le rapport Cu(II)/tren on peut soit obtenir un complexe de base de Schiff à structure ouverte ou un cryptant incluant deux ions Cu(II).

Le bilan de la réaction de complexation dans le cas de la première hypothèse est donné par :

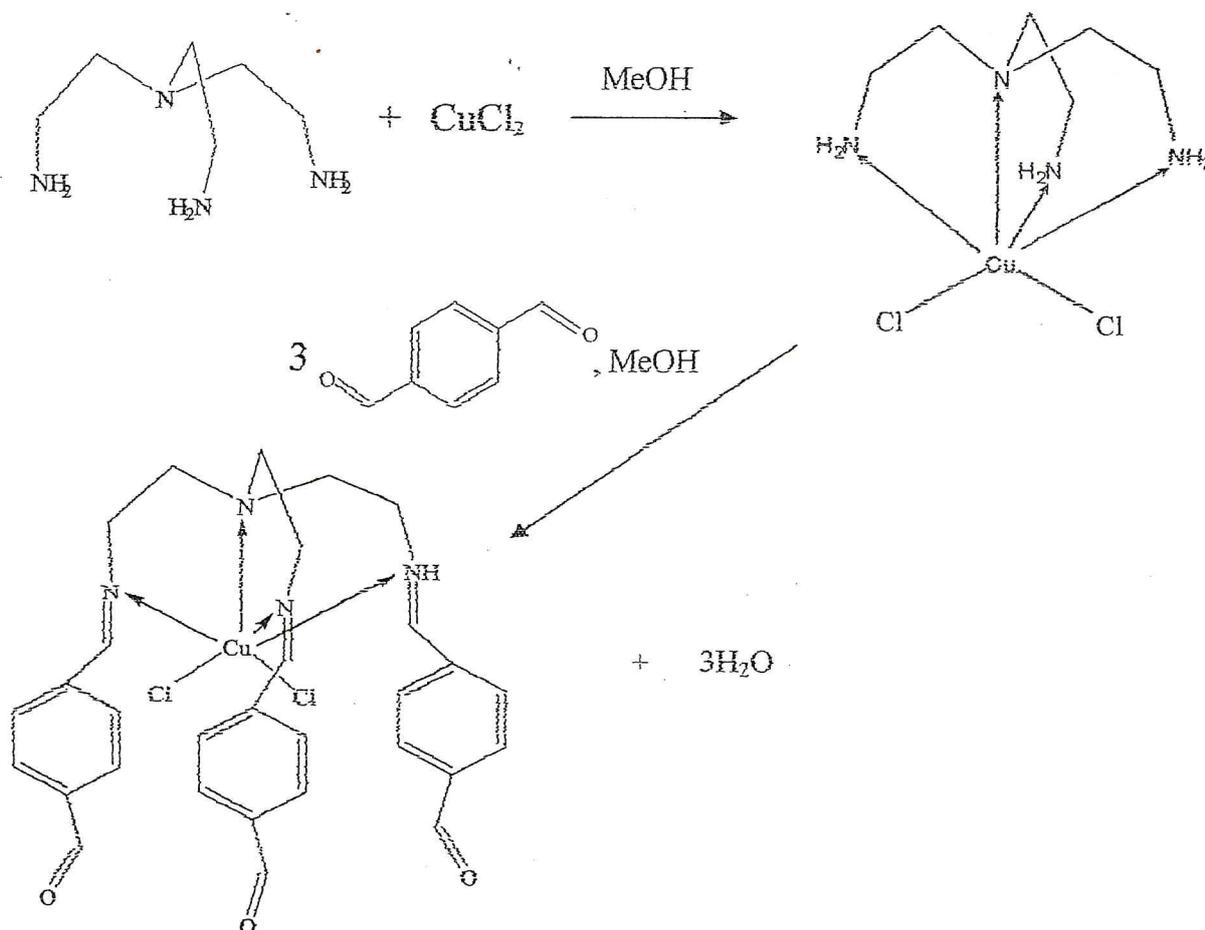


Figure III.1 : Synthèse du complexe de cuivre (II) de la $\text{N}_1, \text{N}_1, \text{N}_1$ -tris(4-(2-aminoethylimino)Benzaldéhyde).

Mode opératoire

A une solution transparente contenant $119.8 \mu\text{l}$ (0.8 mmol ; 2 éq./Cu(II)) de tris(2-aminoethyl)amine dans 10 ml de méthanol, maintenue sous agitation et chauffage pendant 15 minutes , est rajoutée goutte à goutte une solution jaune-verdâtre contenant 53.78 mg (0.4 mmol) de CuCl_2 anhydre dans 30 ml de méthanol. Dès l'addition du sel de cuivre, on a l'apparition d'une couleur bleu. Le mélange réactionnel est porté à reflux. Après 30 minutes , 160.9 mg de téréphthalaldéhyde (1.2 mmol ; 3 éq./Cu(II)) dissous dans 80 ml de méthanol sont ajoutés goutte-à-goutte, une couleur verte apparaît instantanément. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 heures . Après refroidissement, le solvant est évaporé et le résidu vert est analysé par FTIR. ($m = 74.82 \text{ g}$; Rendement = 30%).

III-3- Résultats et discussions

Le complexe à l'état solide, a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption Ultraviolette-Visible et spectroscopie infrarouge.

La réaction a été suivie par spectrophotométrie UV- visible. Les spectres UV-Visible sont représentés sur les figures « III.2 et III.3 ». L'évolution des spectres indique clairement la formation du complexe aux différents stades de la réaction. C'est ainsi que le spectre de la solution Cu(II)/tren (1^{er} étape de la réaction). Montre une bande intra configurationnelle d—d vers 653 nm indiquant la formation d'un complexe à champ plus élevé que le complexe de Cu(II) dans le méthanol. La bande vers 282 nm est caractéristique d'une bande de transfert de charge ligand —> métal.

Depuis l'addition du téréphthalaldéhyde la solution devienne verte, le spectre montre une bande vers 673 nm, due à une transition d—d. Cela indique la formation d'un nouveau complexe. Ce fait est à rapprocher avec les résultats donnés par le spectre IR (Fig III.4), où l'on remarque l'apparition d'une bande vers 1638 cm^{-1} caractéristique de fonction imine [5].

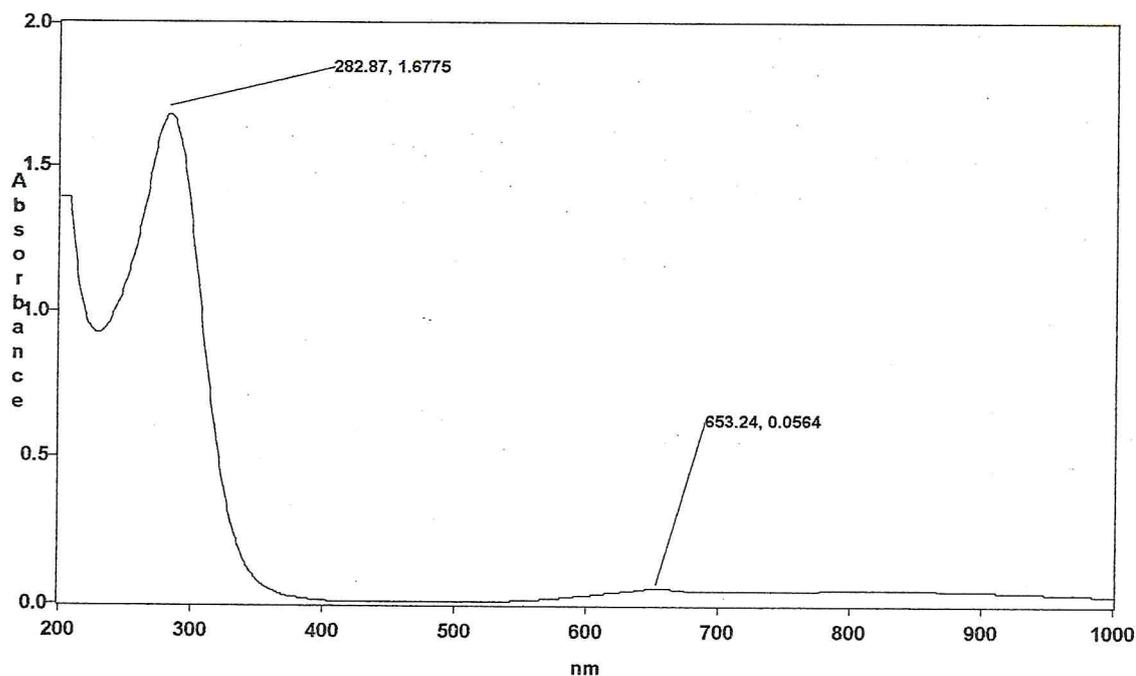


Figure III.2 : Spectre UV- visible de la solution Cu(II)/tren (1^{er} étape de la réaction).

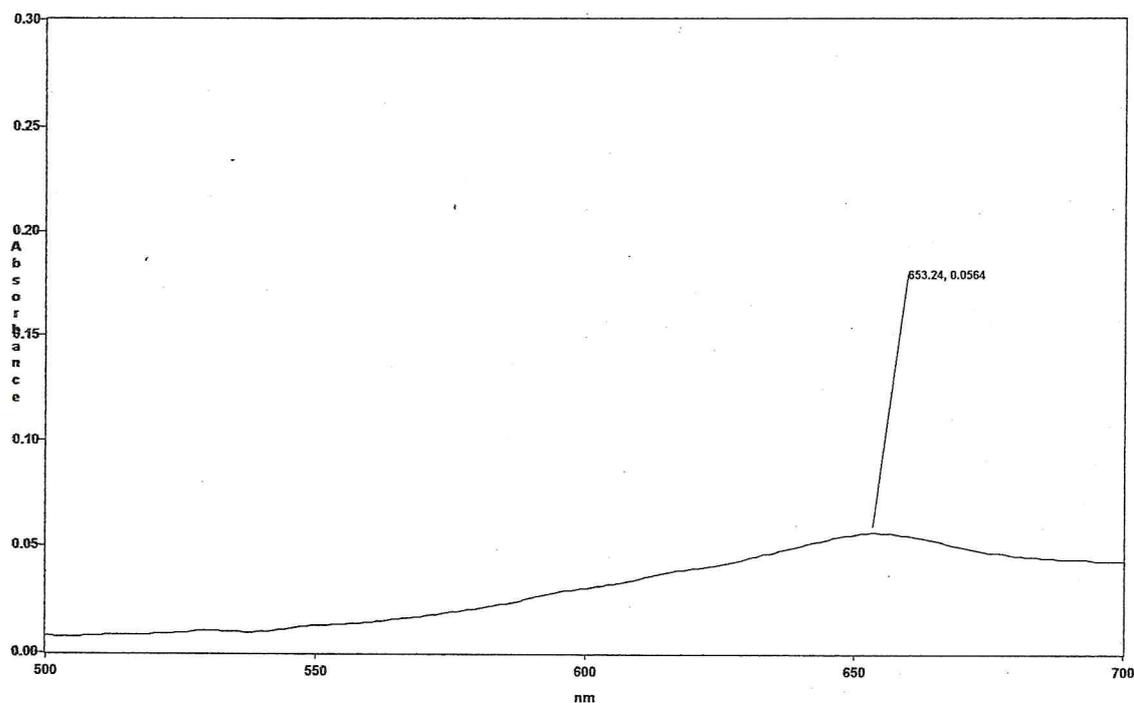


Figure III.3: Agrandissement du spectre électronique d'absorption dans le visible de la solution Cu(II)/tren (1^{er} étape de la réaction).

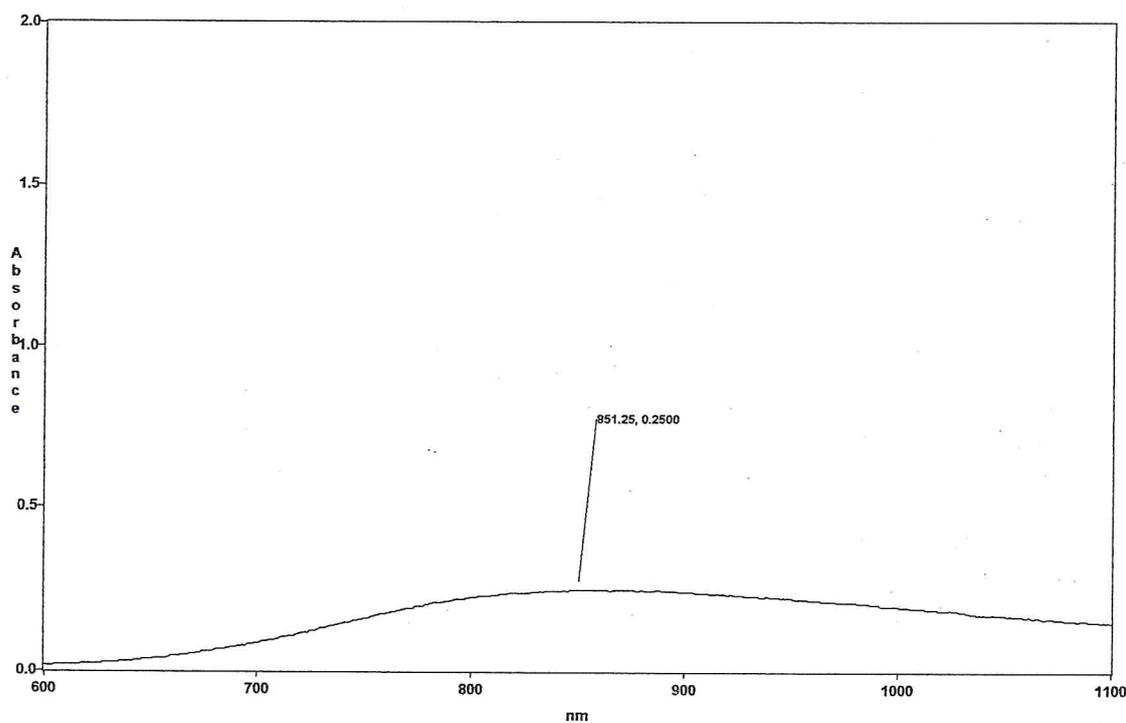


Figure III.4 : Spectre électronique d'absorption dans le visible du complexe de cuivre (II) de la *N,N,N'*-tris(4-(2-aminoethylimino)benzaldéhyde) en solution dans le méthanol.

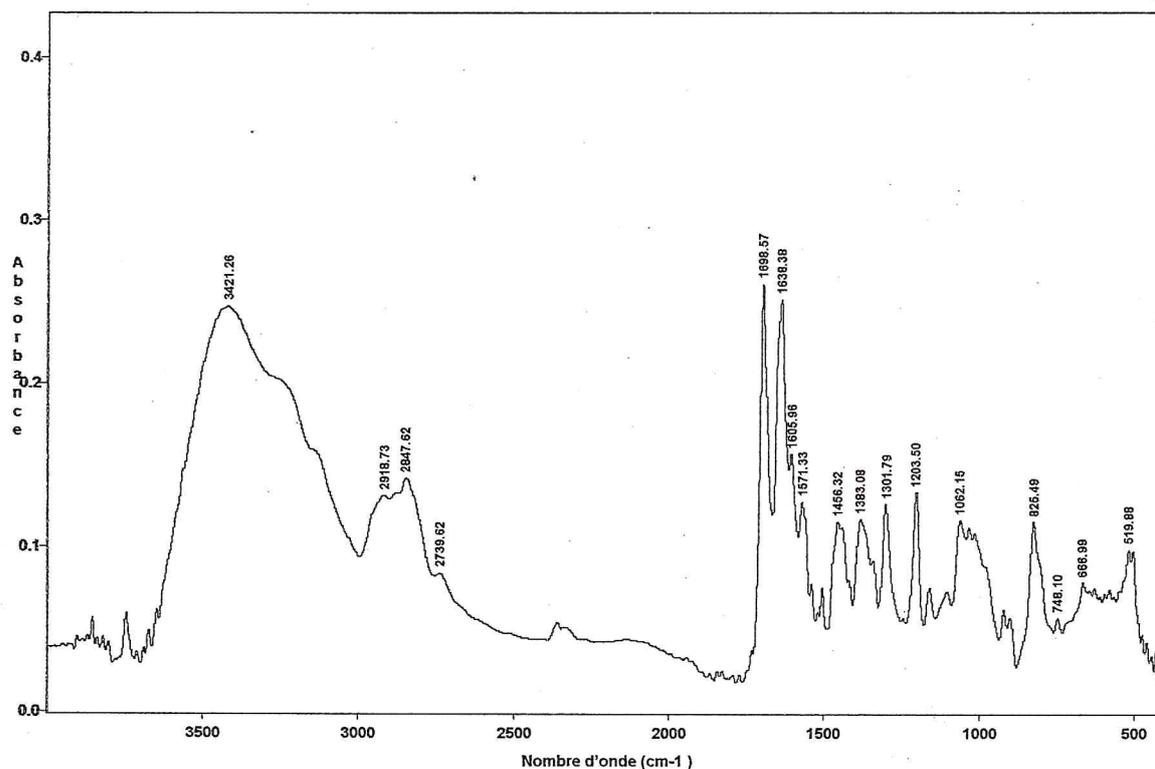


Figure III.5 : Spectre IR du complexe de cuivre (II) de la N,N,N' -tris(4-(2-aminoethylimino)benzaldehyde) obtenu en pastille KBr.

III-4- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse par effet template d'un nouveau complexe de cuivre (II) en faisant réagir l'ion métallique avec le ligand tren et le téréphthalaldéhyde.

Le spectre infrarouge de ce complexe à l'état solide indique clairement l'apparition de la bande caractéristique du groupement azométhine. Le spectre UV-Visible montre une bande $d-d$ faible, ainsi que la disparition de la bande de transfert de charge amine-Cu(II). Nous avons proposé une structure en adéquation avec ces résultats.

Bibliographie

Bibliographie

1. J. M. Gorell, C.C. Johnson and B.A. Rybick, *Neurotoxicology*, **1999**, 20,239-247.
2. R. Cini, G. Tamasi, S. Defazio and M.B. Hursthouse, *J. Inorg Biochem*, **2007**, 101(8) ,1140-1152.
3. G.G. Mohamed, *Spectrochim. Acta A*, **2006**, 64,188-195.
4. B. Dudova, D. Hudecova, R. Pokorny, M. Mickova, M. Palicova, P. Segl'a and M. Melnik, *Folia Microbiol*, **2002**, 47(3), 225-229.
5. G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies*, John Wiley and Sons, Chichester, *New York*, **1980**.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les études réalisées lors de ce travail de mémoire de fin d'études ont eu pour objectif essentiel l'ingénierie des nouveaux ligands tripodes de type bases de Schiff dérivées de la tris(2-aminoethyl)amine et d'aldéhydes aromatiques, le téréphthalaldéhyde et o-phthalaldéhyde. Un autre objectif de ce travail était de synthétiser et de caractériser un nouveau complexe de cuivre (II) en utilisant l'effet template du métal. Pour ce faire, la première étape essentielle de notre travail a consisté en la synthèse et la caractérisation d'une série de quatre bases de Schiff. Différentes approches ont été développées pour synthétiser les quatre ligands.

La synthèse de la N_1,N_1,N_1 -tris(4-(2-aminoethylimino)benzaldéhyde)(L1), la salen (L2) et la (N-4-formyl-N-salicylidene)éthylènediimine (L3) ont été réalisées avec succès, avec des rendements de l'ordre de 16 %, 58 %, 20 % respectivement. Les spectres infrarouges indiquent clairement l'apparition de la bande caractéristique du groupement azométhine dans les trois ligands.

La réaction de la tren avec o-phthalaldéhyde a conduit apparemment à la formation d'un mélange de composés différents. Ce résultat dû à la haute réactivité des deux réactifs consiste en des réactions secondaires d'oligomérisation. Cette conclusion a été tirée du fait de l'absence de la bande caractéristique du groupement imine dans les trois composés.

Enfin, la réaction de la tren avec un sel de Cu (II) et le téréphthalaldéhyde a conduit à la formation d'un nouveau complexe avec un rendement de 30 %. L'analyse du spectre infrarouge de ce complexe montre clairement l'apparition de la bande caractéristique du groupement azométhine. Le spectre UV-visible montre la présence d'une bande d-d ainsi que la disparition de la bande de transfert de charges amine-Cu(II).

Ces données sont compatibles avec la structure que nous avons proposée pour le complexe.

Annexe

Partie expérimentale générale

• Techniques expérimentales

Les analyses telles que la spectrophotométrie d'absorption électronique UV-Visible et la spectroscopie infrarouge ont été faits au niveau de notre laboratoire de chimie-physique moléculaire et macromoléculaire.

1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres de vibration dans l'infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR de la société MATTSON type GENISIS II, équipé d'un logiciel Winfirst, dans la gamme spectrale 4000-400 cm^{-1} . Les échantillons sont analysés sous forme de pastilles de KBr renfermant environ 1% de produit à une résolution de 1 cm^{-1} , le nombre de balayages étant pris égale à 40.

2. Spectrophotométrie d'absorption électronique uv-visible

Les spectres électroniques d'absorption ont été enregistrés en solution dans le méthanol dans des cuves en quartz de trajet optique 1cm, dans la gamme spectrale de 200 à 1100 nm. L'appareil utilisé étant de marque SHIMADZU type 1201 contrôlé par un logiciel sous Windows.

• Origine des produits

Nous avons, au cours de toutes nos expériences utilisé des réactifs et des solvants dont l'origine est la suivante :

<u>Réactifs et solvants</u>	<u>Origine</u>
Tris(2-aminoethyl)amine	FLUKA
Téréphthalaldéhyde	AVOCADO
O-phthalaldéhyde	AVOCADO
Ethylènediamine	PROLABO
Salicylaldéhyde	PROLABO
Chlorure de cuivre anhydre	RIEDEL-DE-HAEN
Methanole absolu	RIEDEL-DE-HAEN
Ethanol absolu	RIEDEL-DE-HAEN
Chloroforme	PROLABO Normapur pour analyse
Diéthyléter	MERCK pour analyse

