

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 : *RAHMANI OUM'KELTHOUM*

Thème

*Synthèse et caractérisation de ligands tripodes à base de
tris (2-aminoethyl) amine et leurs complexes de cuivre
(II) et d'Europium (III)*

Soutenu le /10/2011, 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

2011

Remerciements

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

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude à mon directeur de mémoire, le Professeur R. BELAL, pour sa grande disponibilité, sa rigueur scientifique, son enthousiasme et ses précieux conseils qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions, et 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 C'est un honneur pour moi d'avoir travaillé avec un excellent chercheur et professeur dont je ne peux qu'admirer le talent.

Je voudrais remercier monsieur Y. BAL professeur à l'Université de Blida, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce mémoire. Merci beaucoup pour avoir consacré de votre précieux temps à la lecture de ce travail. Je remercie également monsieur A. BOULAHOUACHE, le chef de département de chimie de la faculté des sciences de l'université de Blida, pour l'intérêt qu'il a témoigné pour ce travail en acceptant d'examiner ce mémoire, merci également pour sa disponibilité et pour l'efficacité dont il fait preuve pour régler tous les soucis administratifs.

Un immense merci à M. A. AIT YAHIA pour sa patience, son optimisme et son soutien sans faille.

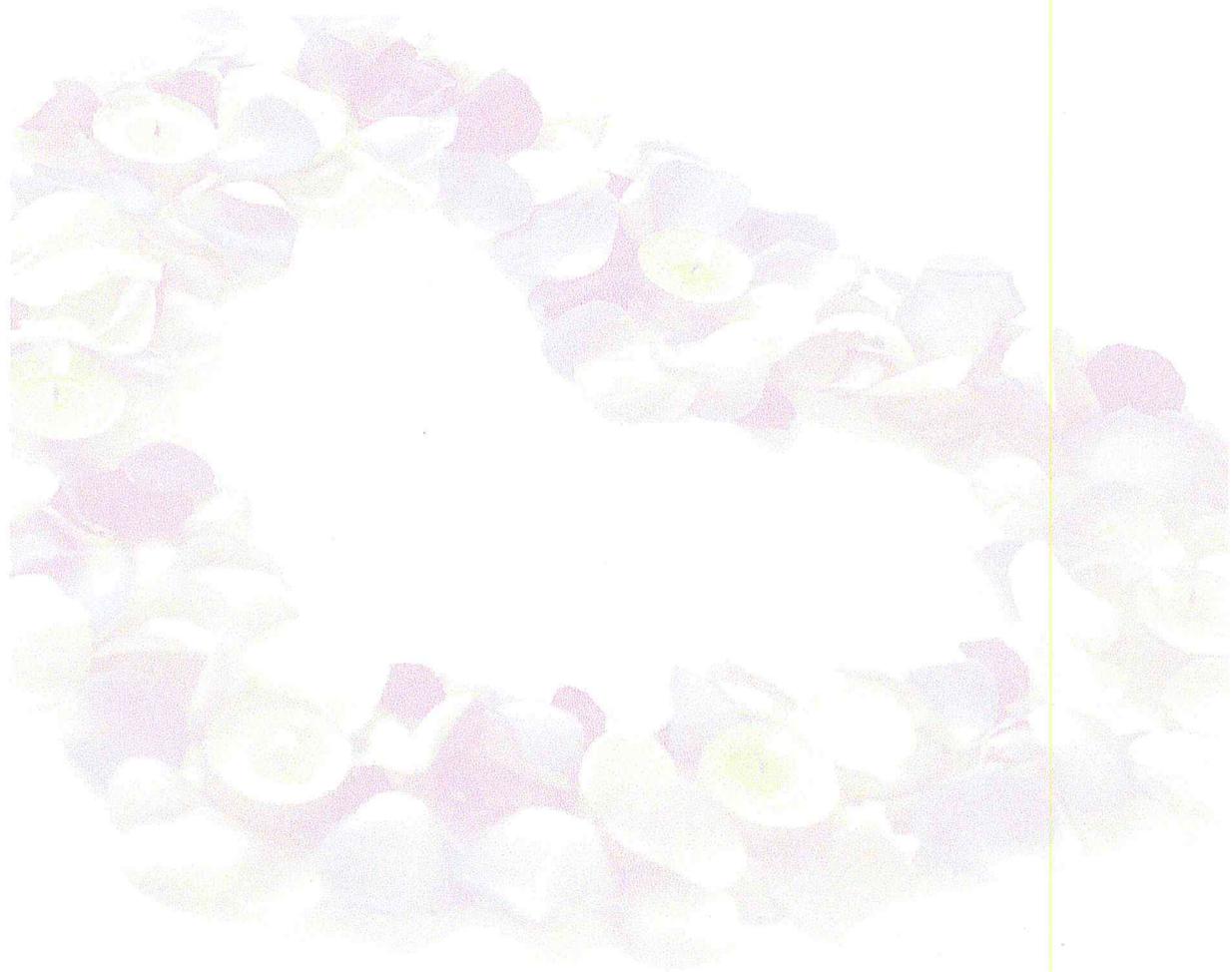
Je tiens à remercier sincèrement tous les membres du laboratoire pour leur disponibilité et les échanges toujours fructueux qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail, en particulier Mme. N. BELAL et Mme. I. ELMAHDI.

*Mes derniers remerciements, mais non les moindres, vont à mes proches :
Merci à mes Parents pour leur soutien et pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ce travail représente peu, comparé aux lourds sacrifices que vous avez consentis pour moi. Je vous en*

*serai éternellement redevable. Je n'oublie pas mes chers frères et sœurs, AMIRA, MERIEM
ET ASMA et mes neveux, Votre affection à mon égard est une source de motivation
considérable.*

*Je remercie du cœur mes amis de la promotion 2011 que j'ai côtoyés durant mes années
d'étude et avec qui j'ai passé de bons moments.*

MERCI à tous



الملخص

في هذا العمل، قمنا بتحقيق صناعة و تمييز ثلاثي القوائم من نوع قواعد شيف عن طريق تكثيف ثلاثي(2-امينوايثيل) امين مع الدهيد اروماتيك: 3-بيريدين كربوكسالدهيد، 2-كربوكسينزالدهيد في الميثانول.

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 ، و تم استعمال أملاح كلوريد للمعادن مثل النحاس و الاروبيوم. هذه المركبات تم تمييزها بالتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية و تحت الحمراء.

الكلمات الأساسية: ثلاثي(2-امينوايثيل) امين، 3-بيريدين كربوكسالدهيد، 2-كربوكسينزالدهيد ، 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 (2-aminoethyl) amine et d'aldéhydes aromatiques, la 3-pyridinecarboxaldéhyde et la 2-carboxybenzaldéhyde, dans le méthanol.

La caractérisation des ligands a été réalisée au moyen des méthodes d'analyse spectroscopiques telles que l'UV-visible et l'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 (2-aminoethyl) amine, 3-pyridinecarboxaldéhyde, 2-carboxybenzaldéhyde, 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 (2-aminoethyl) amine and aromatic aldehydes, 3- pyridinecarboxaldehyde and 2-carboxybenzaldehyde in methanol.

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 (2-aminoethyl) amine, 2-pyridinecarboxaldehyde, 3-carboxybenzaldehyde, Schiff bases complexes, Copper (II), Europium (III).

Abréviations utilisées

Tren: tris (2-aminoethyl) amine.

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

Trenpyr (L2): N1, N1, N1-tris (2-((3-pyridylméthyl) amino) éthyl) amine.

Trencba (L3): N1, N1, N1, tris (2-(2-aminoethylimino) benzoate de sodium).

2-Cba: 2-carboxybenzaldéhyde.

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
Chapitre I : Introduction bibliographique	
<i>Introduction bibliographique</i>	3
<i>Bibliographie</i>	15
Chapitre II : Synthèse et caractérisation de ligands tripodes à base de tris (2-aminoéthyl) amine.	
<i>II-1- Introduction</i>	18
<i>II-2- Synthèse et caractérisation de la N1, N1, N1-tris (2-((3-pyridylméthyl) amino) éthyl) amine (trenpyr)</i>	
<i>II-2-1- Première étape : Synthèse et caractérisation de la N1, N1, N1- tris (3-(2-aminoéthylimino) pyridine) (trenpy) (ligand L1)</i>	18
<i>II-2-1-1 Résultats et discussions</i>	19
<i>II-2-2- Deuxième étape : Synthèse et caractérisation de la N1, N1, N1-tris (2-((3-pyridylméthyl) amino) éthyl) amine (trenpyr) (ligand L2)</i>	21
<i>II-2-2-1 Résultats et discussions</i>	22
<i>II-3- Synthèse et caractérisation de la N1, N1, N1, tris (2-(2-aminoéthylimino) benzoate de sodium) (trencba) (ligand L3)</i>	24
<i>II-3-1 Résultats et discussions</i>	25
<i>II-4- Conclusion</i>	30
<i>Bibliographie</i>	31
Chapitre III : Synthèse et caractérisation de complexes de Cuivre (II) et d'Europium(III) associés à des ligands tripodes	
<i>III-1 Introduction</i>	32
<i>III-2 Synthèse du complexe de Cu (II) de N1, N1, N1-tris (2-((3-pyridylméthyl) amino) éthyl) amine (trenpyr)</i>	33
<i>III-2-1-Synthèse et caractérisation de [Cu₂ (trenpyr) Cl₃]</i>	33

III-2-1-1-Résultats et discussions	34
III-2-2-Synthèse et caractérisation de $[Cu_2(trenpyr)(H_2O)_3](Cl)_4$	36
III-2-2-1-Résultats et discussions.....	37
III-2-3-Synthèse et caractérisation de $[Cu_2(trenpyr)(H_2O)_3](NO_3)_4$	38
III-2-3-1-Résultats et discussions.....	39
III-3-Synthèse et caractérisation des complexes de Cu (II) de la N1, N1, N1, tris (2-(2-aminoethylimino) benzoate de sodium).....	42
III-3-1-Résultats et discussions.....	42
III-4-Synthèse et caractérisation des complexes d'Eu (III) de la N1, N1, N1, tris (2-(2-aminoethylimino) benzoate de sodium).....	44
III-4-1-Résultats et discussions.....	44
III-5- Conclusion.....	46
Bibliographie.....	47
Conclusion générale.....	48

Annexe

Partie expérimentale générale.

- Techniques utilisées.
- Méthode des rapports molaires.

Réactifs et solvants.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La chimie de coordination est née des travaux pionniers de Werner au début du siècle dernier. Elle étudie les espèces moléculaires appelées complexes résultant de la fixation de ligands sur des cations métalliques. Ces ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes donneurs au sens de Lewis. Ils sont mono ou polydentates et disposent d'un ou plusieurs sites de coordination pouvant chelater un ou plusieurs cations métalliques.

La flexibilité de la chimie de coordination permet de créer de nouvelles molécules et de nouveaux édifices moléculaires en variant de manière de plus en plus subtile les structures, les configurations électroniques et les propriétés. Les synthèses sont guidées par les besoins en nouveaux matériaux fonctionnels. Plusieurs domaines de recherche ont émergé en sciences moléculaires, comme par exemple la conception de nouveaux aimants moléculaires, de systèmes efficaces pour le stockage d'information et de dispositifs électroniques aux dimensions nanométriques, de conducteurs électriques et d'interrupteurs moléculaires pour l'électronique moléculaire de demain.

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes représentent une classe importante de chélatants dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts conséquents ont été déployés pour systématiser les méthodes synthétiques pour l'obtention de ces composés. Cette catégorie de composés a été une sorte de modèles pour les ligands tripodes et leurs complexes de métaux de transition qui ont suscité pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs et ce, en se basant sur leur importance sur le plan biologique ainsi que sur le plan industriel .

L'objectif premier de ce manuscrit est de synthétiser de nouveaux ligands tripodes originaux de type base de Schiff dérivé d'amine aliphatique Tris (2-aminoethyl) amine et d'aldéhydes aromatiques : 3-pyridinecarboxaldéhyde, 2-carboxybenzaldéhyde.

Le second objectif est de synthétiser et caractériser 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 un rappel théorique sur les bases de Schiff. Ainsi, une généralité sur les tripodes, suivi par des exemples de travaux concernant la synthèse chimique des ligands tripodes, 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 N1, N1, N1-tris (3-(2-aminoethylimino)-pyridine) : trenpy (L1), obtenu par condensation de la tris (2-aminoethyl) amine et la 3-pyridinecarboxaldéhyde.
- Synthèse et caractérisation de la N1, N1, N1-tris (2-((3-pyridylméthyl) amino) éthyl) amine : trenpyr (L2), obtenu par réduction de L1 par le borohydrure.
- Synthèse et caractérisation de la N1, N1, N1, tris (2-(2-aminoethylimino) benzoate de sodium) : trencba (L3), obtenu par condensation de la tris (2-aminoéthyl) amine et la 2-carboxybenzaldéhyde.

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

Introduction bibliographique :

Le nom base de Schiff vient du nom du chimiste allemand Josef Hugo Schiff (1834 - 1915) qui réalise les premières synthèses d'imine en 1864 [1]. Ces bases peuvent être préparées en condensant des composés carbonyles avec des amines dans différentes conditions avec élimination de molécules d'eau [2-3]. La présence d'un déshydratant favorise normalement la formation des bases de Schiff. Le dispositif structural commun de ces composés est le groupe azométhine de formule générale $RHC=N-R'$, où R et R' sont un alkyl, un aryle, un cyclo alkyl ou des groupes hétérocycliques qui peuvent être différemment substitués. 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-1. 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.

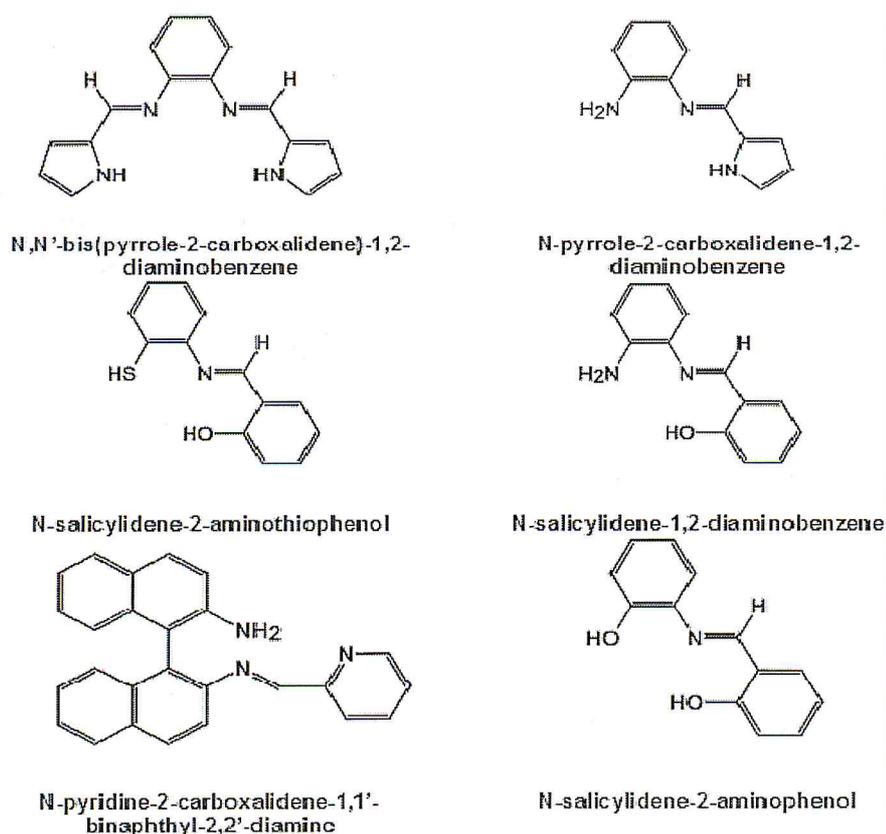


Figure I- 1 : Quelques exemples de bases de Schiff.

De nos jours, il y a un intérêt croissant dans le développement de la chimie de coordination des ligands tripodes [4-5], il peut être dû au fait que les complexes associés possèdent les propriétés chimiques, physiques ou structurales souhaitables [6].

Ces ligands tripodes constituent une approche intermédiaire entre l'utilisation de récepteurs rigides et celle des ligands linéaires flexibles. Ils allient à la fois prédisposition et stabilité des complexes formés à une cinétique de complexation rapide apportée par une structure ouverte flexible. Plusieurs motifs permettent d'accéder à l'élaboration de ligands tripodes. Citons à titre d'exemple, le motif amine tertiaire pour lequel trois fonctions coordinantes sont reliées à un azote central par des ponts méthylènes (ou éthylènes), le motif tren [7] pour lequel un azote central est en général lié à trois fonctions amine par des ponts éthylènes et la plateforme 1, 4,7- triazacyclononane (tacn) [8].

Le ligand tren ($N(CH_2CH_2NH_2)_3$) [9] ou tris (2-aminoethyl) amine représenté sur la figure I-2 [9] est le premier ligand tripode synthétisé en 1896 par Ristenpart [10], et légèrement modifiée par Mann et le Pape en 1925 [11], dans lequel quatre sites de coordination existent et les trois bras sont de même longueur.

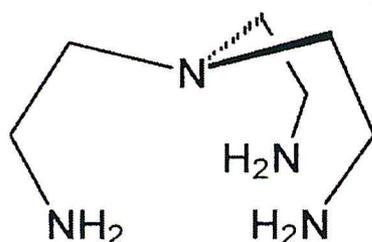


Figure I-2 : Représentation de la tris (2-aminoethyl) amine

Elle est bien connue et largement étudiée comme amine tripode, relativement peu coûteuse et disponible dans le commerce [12-13]. En plus, différents groupements peuvent lui être incorporés. Les macrocycles de type base de Schiff qui dérivent de la tren ont gagné la faveur due à la fois à la synthèse relativement simple et la nature polydentées qui aboutit à de très hautes constantes de liaison pour de nombreux métaux [14-15-16]. L'exemple le plus connu est le ligand qui résulte de la réaction de condensation de la tren avec le salicaldéhyde [17] (figure I-3).

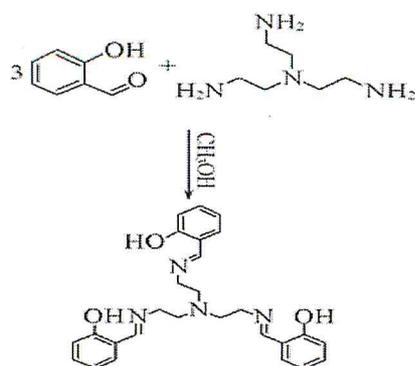


Figure I-3 : Processus synthétiques de la N1, N1, N1-(2-(2-aminoethylimino) salicaldéhyde)

De nombreux autres ligands obtenus par la condensation de la tren et d'aldéhydes aromatiques substitués ont été étudiés ces dernières années [18] du fait de leur capacité à encapsuler les ions métalliques. Un exemple est représenté sur la figure I-4 :

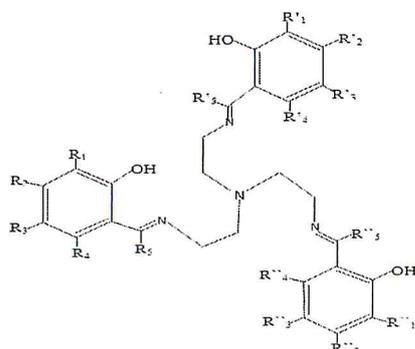


Figure I-4 : Structure générale de ligands dérivant de la tren et d'aldéhydes aromatiques

$R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, \dots$: H, CH_3 , OR ...etc

Des études détaillées sur les propriétés des ligands tripodes permettent leur utilisation dans de nombreux domaines : catalyse, bioinorganique, luminescence, etc...

A coté de la complexation des ligands tripodes avec les métaux de transition qui a connu un large essor, l'association de ces ligands aux ions lanthanides connaît un important développement, cela pour plusieurs raisons parmi lesquelles :

- Le nombre de coordination élevé des terres rares conduit généralement à des structures moléculaires inhabituelles [19-20]. La coordination est souvent supérieure à six. Plusieurs types de géométries ont été découverts.

- Les propriétés magnétiques des complexes des métaux des terres rares sont très intéressantes, mais encore mal connues, contrairement aux composés des métaux de transition.
- La structure et l'architecture appropriées des ligands tripodes peuvent avoir une influence sur les propriétés du complexe de lanthanide associé.
- Très souvent, l'utilisation de ligands tripodes possédant un grand nombre d'atomes donneurs conduit à éviter la coordination de molécules de solvant qui désactivent la luminescence des ions Ln(III). Les complexes ainsi formés sont donc plus luminescents et plus stables.

Actuellement, les études sur des complexes de lanthanides font l'objet de beaucoup de publications, on cite à titre exemple :

Le travail de Doble et ses collaborateurs, [21] portant sur l'étude de la coordination de ligands tripodes avec les ions Gd(III). Le cation Gd(III) est particulièrement bien adapté comme agent de contraste en imagerie médicale (IRM) du à son moment magnétique important. Cependant, Gd(III) est fortement toxique aux doses exigées pour l'IRM et doit être encapsulé dans un ligand qui empêche le dégagement du cation libre in vivo. Un exemple de ligands étudié est présenté ci-après (figure I-5).

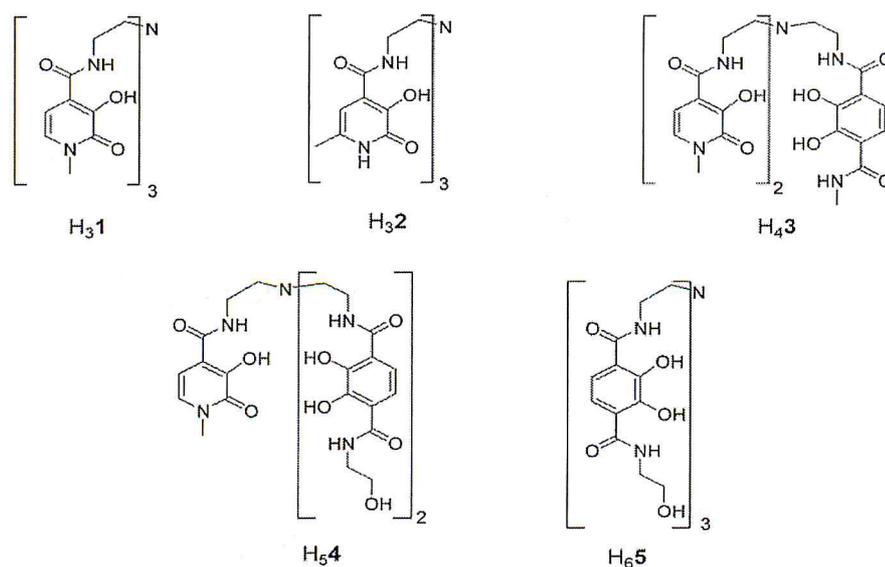


Figure I-5: Structures des ligands utilisés par Doble et ses collaborateurs [21].

Le complexe étudié est représenté sur la figure I-6:

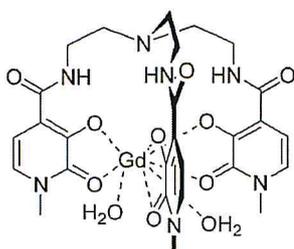


Figure I-6 : Structure d'un complexe de Gadolinium utilisé comme un agent de contraste en IRM

Dans le même sujet, le groupe de K.N. Raymond a développé une série de ligands dérivés du ligand tren-Me-3,2-hopo dont les complexes de Gd(III) possèdent des propriétés de relaxivité intéressantes [8] (figure I-7)

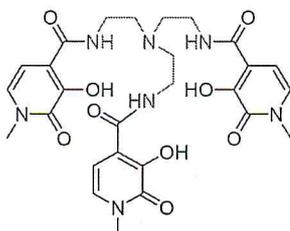


Figure I-7 : Structure de ligand tren-Me-3,2-hopo.

Selon Costes et ses collaborateurs, la base de Schiff tripodale présentée sur la Figure I-8 a permis l'isolation du premier complexe hétérométallique Yb/La [22] .

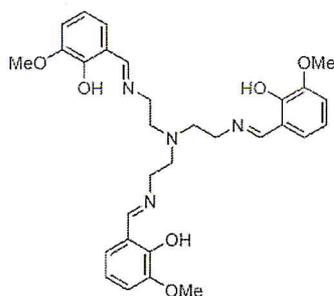


Figure I-8 : Structure du ligand tripode synthétisé par Costes et ses collaborateurs.

De très nombreux ligands tripodes sont utilisés pour sensibiliser la luminescence des ions Ln(III). Il est important de noter que, 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 H3 (Me-TREN-tpaa), représenté sur la figure I- 9, et étudié par Piguet et ses collaborateurs [23].

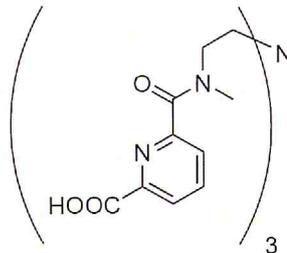


Figure I-9 : La structure de ligand tripode (Me-TREN-tpaa).

Pas moins d'articles sont concentrés sur le développement des matériaux luminescents. Claire Marchal a montré qu'avec le ligand tripode N,N,N',N',N'',N''-hexakis[(6-carboxypyridin-2-yl)méthyl]- tris (2-aminoéthyl)amine (H₆trenpa), représenté sur la figure I- 10, l'effet d'antenne est plus fort [24]. Cela est due essentiellement à la proximité du niveau $^3\pi\pi^*$ du ligand et celui de l'état excité de Ln (III). (Figure I-11).

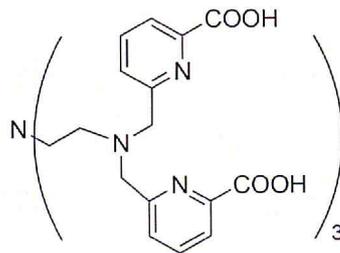


Figure I-10: La structure du ligand H₆trenpa.

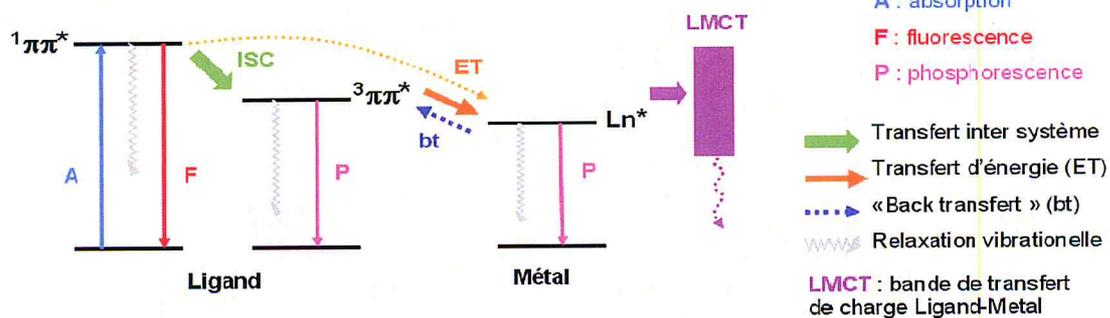


Figure I- 11: Sensibilisation des Ln(III) par le ligand tripode.

Comme il a été cité au début, beaucoup de travaux sont consacrés à la complexation des métaux de transition avec les ligands tripodes. Un des axes majeurs de la recherche en chimie de coordination des métaux de transition est la chimie bioinorganique, en particulier, celui relatif à la chimie biomimétique.

Le groupe de Boitrel a montré que des complexes de Fe (II) peuvent servir comme catalyseur, biomimétique, le ligand est constitué de la tren liée de manière covalente à une porphyrine [24]. (Figure I-12).

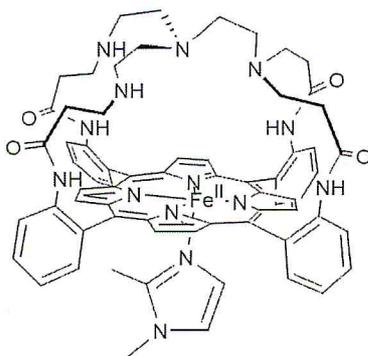


Figure I-12 : Un modèle fonctionnel fer

D'autres modèles, qui diffèrent par la substitution des fonctions amines secondaires, ou par le nombre de liens entre le tripode tren et la porphyrine ont été synthétisés et étudiés (figure I-13).

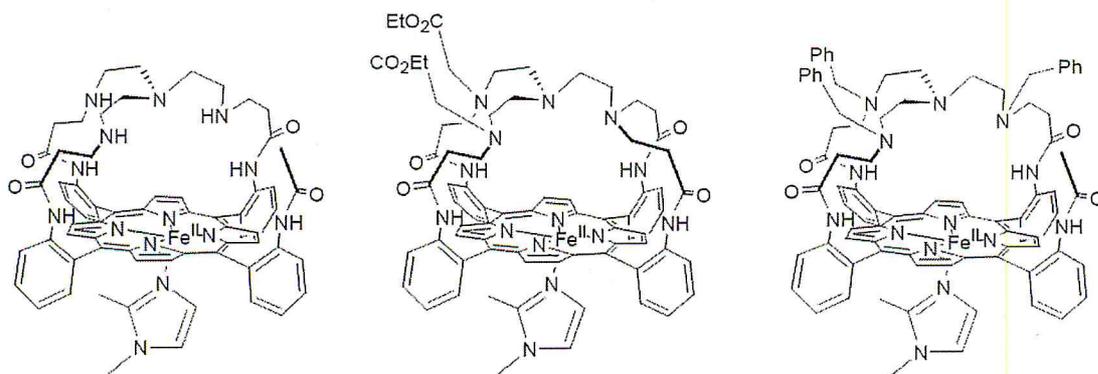


Figure I-13 : Autres Porphyrines « coiffées » par un tripode tren étudiées par le groupe de Boitrel.

Le nombre de liens entre le ligand tren et la porphyrine a peu d'influence, alors que la substitution des fonctions amines affecte les propriétés du catalyseur. Les auteurs y voient la preuve qu'une source de protons labiles (ici les amines secondaires) dont le site distal est importante pour la fixation et la réduction de l'oxygène moléculaire. Dans le système naturel la tyrosine protonée Tyr 244 pourrait ainsi jouer ce rôle [24].

Le premier exemple de translocation d'un métal par voie redox a été décrit par le groupe de Shanzer [25]. Dans ce système, un ion de fer(III) se déplace entre les deux cavités coordinantes d'un ligand tripode (Figure I-14).

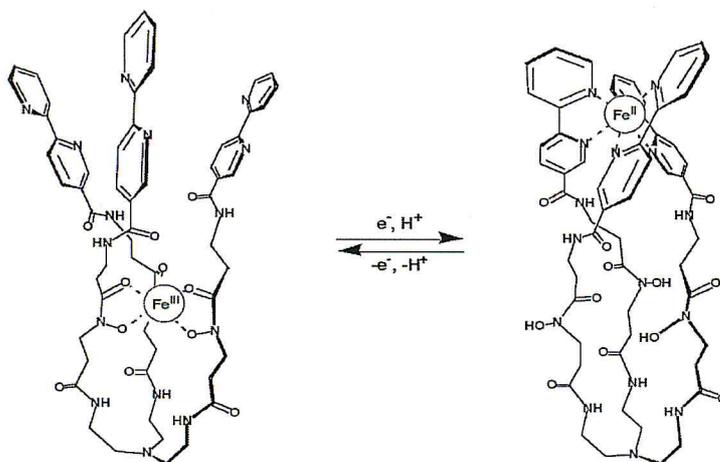


Figure I-14 : Translocation du fer dans un ligand tripode

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. Parmi lesquels la famille des ligands pyridiniques tient une place prépondérante.

La pyridine comme ligand est très utilisée à cause de ses propriétés chélatantes [26], mais jusqu'à maintenant il y a peu d'articles qui traitent la synthèse du ligand de type base de Schiff dérivant de la tren et un dérivé de la pyridinecarboxaldéhyde, les travaux sur la 2-pyridinecarboxaldéhyde sont plus disponibles [27-28], au contraire de la 3 et 4-pyridinecarboxaldéhyde [29-30].

Des catalyseurs très intéressants sont tirés des complexes des métaux de transition dérivant de la tren avec la 2-pyridinecarboxaldéhyde. On cite à titre d'exemple :

Sadegh et ses collaborateurs [31] ont réalisé la synthèse du complexe de cadmium (II) avec le produit de condensation de la tren et la 2-pyridinecarboxaldéhyde (figure I-15).

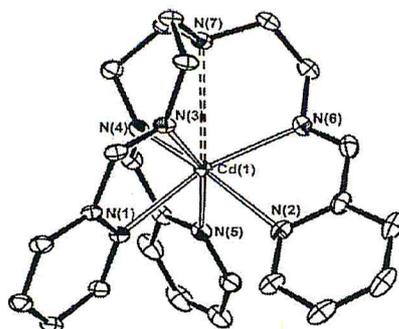


Figure I-15 : Structure du complexe de cadmium dérivé de la tren et la 2-pyridinecarboxaldehyde.

Greg Brewer et ses collaborateurs [32] ont préparé et caractérisé le complexe de fer (III) dérivé de la condensation de la tris- (2-aminoethyl) amine (tren) avec le salicylaldehyde (salH) [33] , le pyrrole-2-carboxaldehyde (pyrH) [34] et la 2-pyridinecarboxaldéhyde [35] (figure I-16).

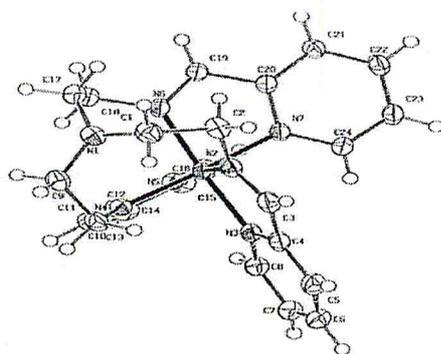


Figure I-16 : Structure du complexe de fer (III) dérivé de la tren et la 2-pyridinecarboxaldehyde

Les ions métalliques les lanthanides interagissent préférentiellement avec des ligands durs, contenant par exemple des atomes d'oxygène donneurs (eau, carboxylates, phosphinates, phosphonate), du fait de la stabilisation électrostatique due à ces derniers. De nombreuses études structurales avec des ligands polyaminocarboxylate ont été reportées dans la littérature. Récemment, la 2-carboxybenzaldéhyde a été utilisé dans la synthèse de divers ligands de type base de Schiff [36, 37, 38,39]. Cela permet de tirer avantage de la présence de l'ion carboxylate qui peut adopter divers modes de coordination [39-40]. Nous citons à titre d'exemple le travail de Xiaobao Li et ses collaborateurs [41] sur les complexes de Co (II) et Ni (II) dérivés de la condensation de 2-(aminomethyl) pyridine et 2-carboxybenzaldéhyde dans le but d'avoir un modèle pour mimer des systèmes biologiques [41] (figure I-12).

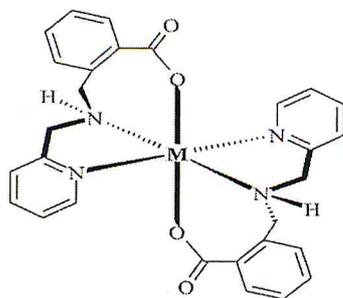


Figure I-12 : Structure des complexes dérivés de la 2-(aminométhyl) pyridine et la 2-carboxybenzaldéhyde

Ils ont montré que les complexes de cuivre (II) avec le dérivé de condensation de 2-carboxybenzaldehyde et 2-(aminométhyl) pyridine [42] possède une activité cytotoxique métallopharmaceutique [43] figure I-13.

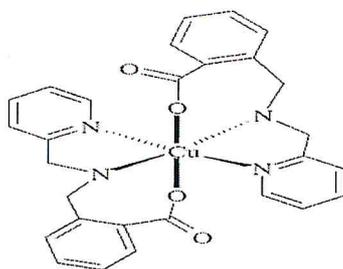


Figure I-13 : Structure du complexe de Cu (II) dérivé de la 2-(aminométhyl) pyridine et la 2-carboxybenzaldéhyde

Manindranath Bera et ses collaborateurs [44] ont décrit la synthèse et la caractérisation d'un complexe de cobalt (II) avec le ligand N, N'-Bis [2-carboxybenzométhyl]-N, N'-Bis [carboxyméthyl]-1,3-diaminopropan-2-ol) dans le but d'avoir un complexe polynucléaire (figure I-14, figure I-15).

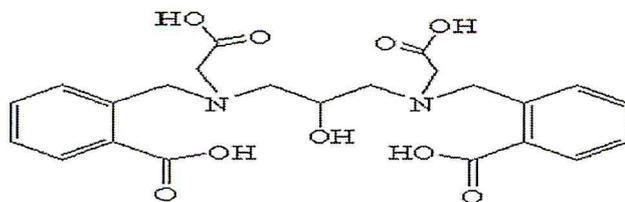


Figure I-14 : Structure du ligand N, N'-Bis [2-carboxybenzométhyl]-N, N'-Bis [carboxyméthyl]-1,3-diaminopropan-2-ol)

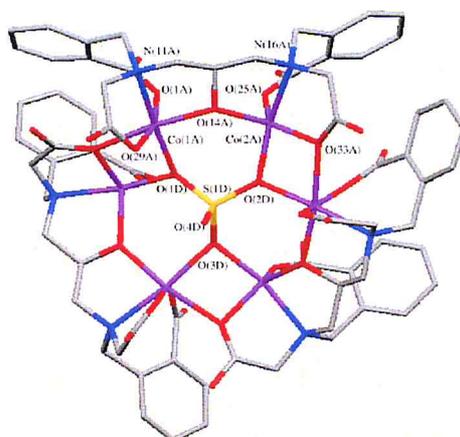


Figure I-15 : Structure du complexe de Co (II) avec N, N'-Bis [2-carboxybenzométhyl]-N, N'-Bis [carboxyméthyl]-1,3-diaminopropan-2-ol)

A notre connaissance aucun travail publié n'a traité de ligands tripodes avec le 2-carboxybenzaldéhyde. Nous citons toutefois un exemple d'un complexe similaire pentanucléaire de Zn(II), dérivé du ligand tripode avec la 4-carboxybenzaldéhyde [45] (figure I-16, figure I-17).

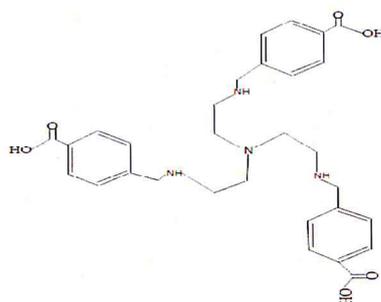


Figure I-16 : Structure du ligand N, N', N'', N''', N'''-tris [(4-carboxylate-2-yl) méthyl]-tris (2-aminoéthyl) amine

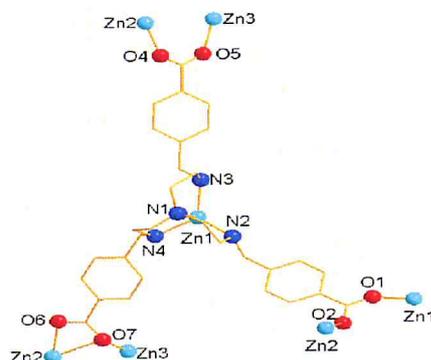


Figure I-17 : Structure de complexe de Zn(II) avec N, N', N'', N''', N'''-tris [(4-carboxylate-2-yl) méthyl]-tris (2-aminoéthyl) amine

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. Nous ferons une étude spectroscopique des complexes obtenus. Cependant une attention particulière sera accordée aux complexes formés avec les lanthanides.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Bibliographie

- [1] H.S. Schiff. *Ann. Chim.*, Paris, **1864**, 113, 118.
- [2] L. A. Saghatforoush, A. Aminkhani, S. Ershad, G. Karimnezhad, S. Ghammamy and R. Kabiri, *Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Khoy, Iran.*, **2008**.
- [3] M. Räsänen, *Inorg. Chem.*, **2007**, 82.
- [4] D. J. Berg, S. J. Rettig, C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113,7, 2528.
- [5] 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.
- [6] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2311.
- [7] J. Xu, S. J. Franklin, D. W. Whisenhunt, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7245.
- [8] A. Nonat, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble, **2007**, France.
- [9] F. G. Mann, W. R. Pope, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 482.
- [10] E. Ristenpart, *Berichte*, **1896**, 29, 2526.
- [11] F. G. Mann, W. J. Pope, *Proc. Roy. Soc.*, London, **1925**, 109A, 444.
- [12] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1, 41.
- [13] J. R. Hartman, R. W. Vache, W. Pearson, R. J. Wheat, J. H. Callahan, *Inorg. Chim. Acta.*, **2003**, 343, 119.
- [14] V. Alexander, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2, 273.
- [15] G. Brewer, C. Brewer, G. White, R. J. Butcher, C. Viragh, E. E. Carpenter, A. Schmiedekamp, *Inorg. Chim. Acta.*, **2010**, 363, 817.
- [16] S. P. Yang, H. L. Zhu, X. H. Yin, X. M. Chen, L. N. Ji, *Polyhedron*, **2000**, 19(20/21), 2237.
- [17] S. Salehzadeh, S. M. Nouri, H. Keypour, M. Bagherzadeh, *Polyhedron*, **2005**, 24(12), 1478.
- [18] F. Bachmann, J. Dannacher, M. Hazenkamp, G. Schlingloff, G. Richter, H. Dblay, R. H. Traber, *United States Patent*, **2004**, 6800775.
- [19] O. Guillou, P. Bergerat, O. Kahn, E. Bakalbassis, K. Boubekeur, P. Batail, M. Guillot, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 110.
- [20] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, P. Rey, D. P. Shum, R. L. Carlin, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4223.

- [21] Dan M. J. Doble, M. Melchior, B. O'Sullivan, C. Siering, J. Xu, V. C. Pierre, and K. N. Raymond. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4930-4937.
- [22] J. P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, S. Lagrave et J. P. Laurent, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 153–155.
- [23] C. Marchal, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, **2008**, France.
- [24] F. Melin, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, **2005**, France.
- [25] L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature*, **1995**, 374, 790.
- [26] S. Hubert, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, **2007**, France.
- [27] S. V. Torti, R. Ma, V. J. Venditto, F. M. Torti, R. P. Planalp and M. W. Brechbield, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2005**, 13, 5961–5967
- [28] G. Brewer, C. Luckett, L. May, A. M. Beatty, W. R. Scheidt, *inorg.Chim.Acta.*, **2004**, 357,2390-2396
- [29] E. Wyrzykiewicz et D. Prukala, *J. Heterocyclic. Chem.*, **1998**, 35,381-387.
- [30] E. Wyrzykiewicz et A. Blaszczyk, *J.Heterocyclic. Chem.*, **2000**, 37,975-981.
- [31] S. Salehzadeh, D. Ward Michael, H. Adams, *Inorganic Chemistry Communications*, **2009**, 12 433–435.
- [32] G. Brewer, C. Luckett , L. May, A. M. Beatty, W. R. Scheidt , *inorg.Chim.Acta .*, **2004**, 357, 2390-2396.
- [33] D.F. Cook, D. Cummins, E.D. McKenzie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1369.
- [34] P.G. Sim, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1278.
- [35] G. Brewer, C. Luckett , L. May , A. M. Beatty , W. Robert Scheidt, *Inorganica Chimica Acta .*, **2004**, 357, 2390–2396.
- [36] K. P. Koutroumanisa, K. Avgoustakisb, D. Bikiaris, *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 82, 181–188.
- [37] H. Hioki, M. Fukutaka, H. Takahashi, M. Kodama, K. Kubo, K. Idetab and A. Morib, *Tetrahedron Letters*, **2004**, 45, 7591–7594.
- [38] G. T. Musie, X. Li, D. R. Powell, *Inorganica Chimica Acta.*, **2006**, 359, 1989–1996.
- [39] R.Q. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 2542.
- [40] Z.H. Zhang, Y. Song, T. T. Okamura, Y. Hasegawa, W.Y. Sun, N. Ueyama, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2896.
- [41] X. Li, G. T. Musie, D. R. Powell, *Inorganica. Chimica .Acta.*, **2003**, 355, 328-334.
- [42] X. Li, M. Bera, G. T. Musie, D. R. Powell, *Inorganica. Chimica. Acta.*, **2008**, 361, 1965–1972.

- [43] J. Chang-Fong, K. Benamour, B. Szymonski, F. Thomasson, J.M. Morand, M. Cussac, *Chem. Pharm. Bull.*, **2000**, 48, 729.
- [44] M. Bera, A. B.S. Curtiss, G. T. Musie, D. R. Powell, *Inorganic Chemistry Communications*, **2008**, 11, 1033–1036.
- [45] L. Wen , D. Wang , C. Wang , F. Wang , D. Li , K. Deng, *Journal of Solid State Chemistry*, **2009**, 182, 574–579.

II-1-Introduction :

Dans ce chapitre notre intérêt s'est porté sur la synthèse de deux nouveaux ligands chélates de type base de Schiff. Ce sont des ligands polydentates susceptibles de favoriser l'interaction avec des ions métalliques. La formation de ce type de ligands se fait par condensation de la tris (2-aminoéthyl)amine avec les aldéhydes aromatiques suivants : 3-pyridinecarboxaldéhyde, 2-carboxybenzaldehyde.

II-2-Synthèse et caractérisation de la N1, N1, N1-tris (2-((3-pyridylméthyl) amino) éthyl) amine (trenpyr) :

La préparation de la trenpyr se fait en deux étapes, la première est une réaction de condensation de la tris (2-aminoéthyl) amine avec la 3-pyridinecarboxaldéhyde et la deuxième est une réduction de la fonction imine.

II-2-1-Première étape : Synthèse et caractérisation de la N1, N1, N1- tris (3-(2-aminoéthylimino) pyridine) (trenpy) (ligand L1) :

La préparation du ligand L1 se fait par condensation de la tris (2-aminoéthyl) amine avec la 3-pyridinecarboxaldéhyde, en utilisant le méthanol comme solvant.

Le schéma ci-dessous illustre le bilan réactionnel :

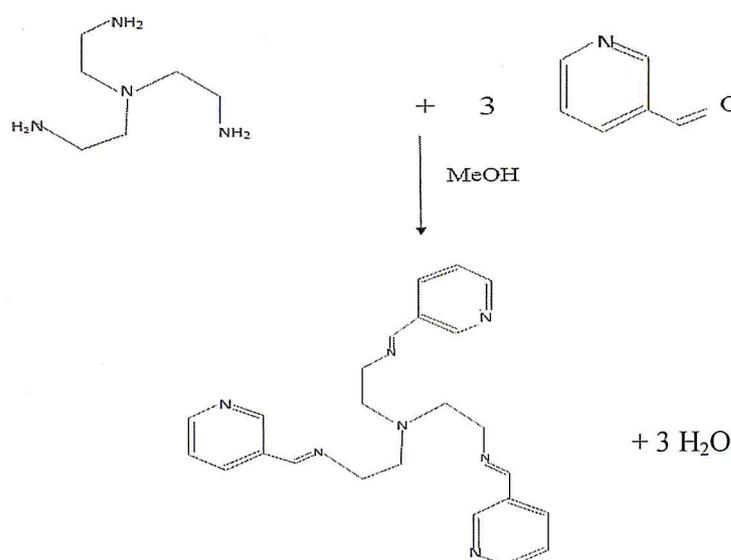


Figure II.1 : Synthèse de la N1, N1, N1- tris (3-(2-aminoéthylimino) pyridine) (L1)

Mode opératoire :

Dans un ballon monocolle de 100 ml contenant une solution de 2 ml (13,3 mmol) de la tris (2-aminoethyl) amine dans 10 ml de méthanol on introduit une solution de 3,76 ml (40 mmol) de 3-pyridinecarboxaldéhyde dans 10 ml de méthanol. La solution se colore instantanément en jaune. On porte le mélange à reflux pendant 16 heures sous agitation. On obtient une solution jaune-orange. Après refroidissement à température ambiante on évapore le solvant, on obtient un liquide visqueux. Ce dernier est dissout dans 10 ml de chloroforme et on procède à un lavage avec 10 ml d'eau distillée, une fois la phase organique récupérée, on sèche avec Na₂SO₄. Après filtration le chloroforme est évaporé. On obtient ainsi un liquide visqueux orange (m = 3,35 g, n = 8,11 mmol, R = 61 %, indice de réfraction = 1,580 à T=28,3°C).

II-2-1-1 -Résultats et discussions :

Le ligand L1 de consistance visqueuse a été caractérisé par spectrophotométrie électronique d'absorption dans l'ultraviolet - visible et celle de vibration dans l'infrarouge.

Le spectre électronique d'absorption du ligand est représenté sur la figure II.2. Les bandes caractéristiques sont : $\lambda=205$ nm, $\lambda=235$ nm et $\lambda=273$ nm, elles correspondent aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement pyridinique conjugué avec l'imine.

Le spectre FTIR de la trenpy est représenté sur la figure II.3, les bandes caractéristiques sont regroupées dans le tableau I.

Les principales bandes de vibration sont :

Dans la région 3031-3084 cm⁻¹ on observe des bandes de faibles intensités, dues aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du cycle pyridinique [1,2]. Les vibrations d'élongation asymétrique (γ_{as} CH₂) et symétrique (γ_s CH₂) du groupement méthylène apparaissent respectivement vers 2941 cm⁻¹ de faible intensité et 2845 cm⁻¹ de forte intensité [3].

A 1648 cm⁻¹ on observe une bande de forte intensité correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C = N du groupement azométhine [2,3], ainsi qu'une bande moins intense à 1589 cm⁻¹ et qui est due à la vibration d'élongation de la liaison C = N du noyau pyridinique [2, 4, 5,6].

La bande à 1572 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ du cycle pyridinique [4]. Les signaux enregistrés dans la région 1470 cm^{-1} et 1421 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation du groupement méthylène [2]. Une bande de faible intensité à 1067 cm^{-1} et une de forte intensité à 1025 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison $\text{C}-\text{N}$. Les bandes qui apparaissent à 488 cm^{-1} et 448 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison $\text{C}-\text{C}$ du cycle aromatique [2]

Tableau I : Principales fréquences de vibration de la trenpy

Attributions	$\nu(\text{cm}^{-1})$
ν (C-H) du noyau pyridinique	3031
ν_{as} (CH ₂)	2941
ν_s (CH ₂)	2845
ν (C=N) imine	1652
ν (C=N) du noyau pyridinique	1589
ν (C=C) du cycle pyridinique	1572
δ (CH ₂)	1470
	1420
ν (C-N)	1067
	1025
δ (C-C)	488
	448

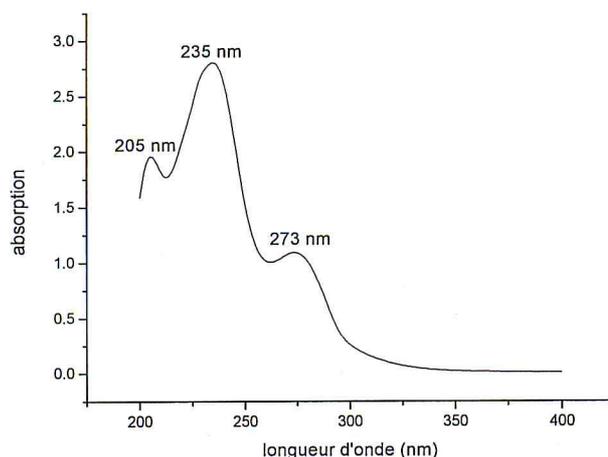


Figure II-2 : Spectre UV-visible de la trenpy dans le méthanol

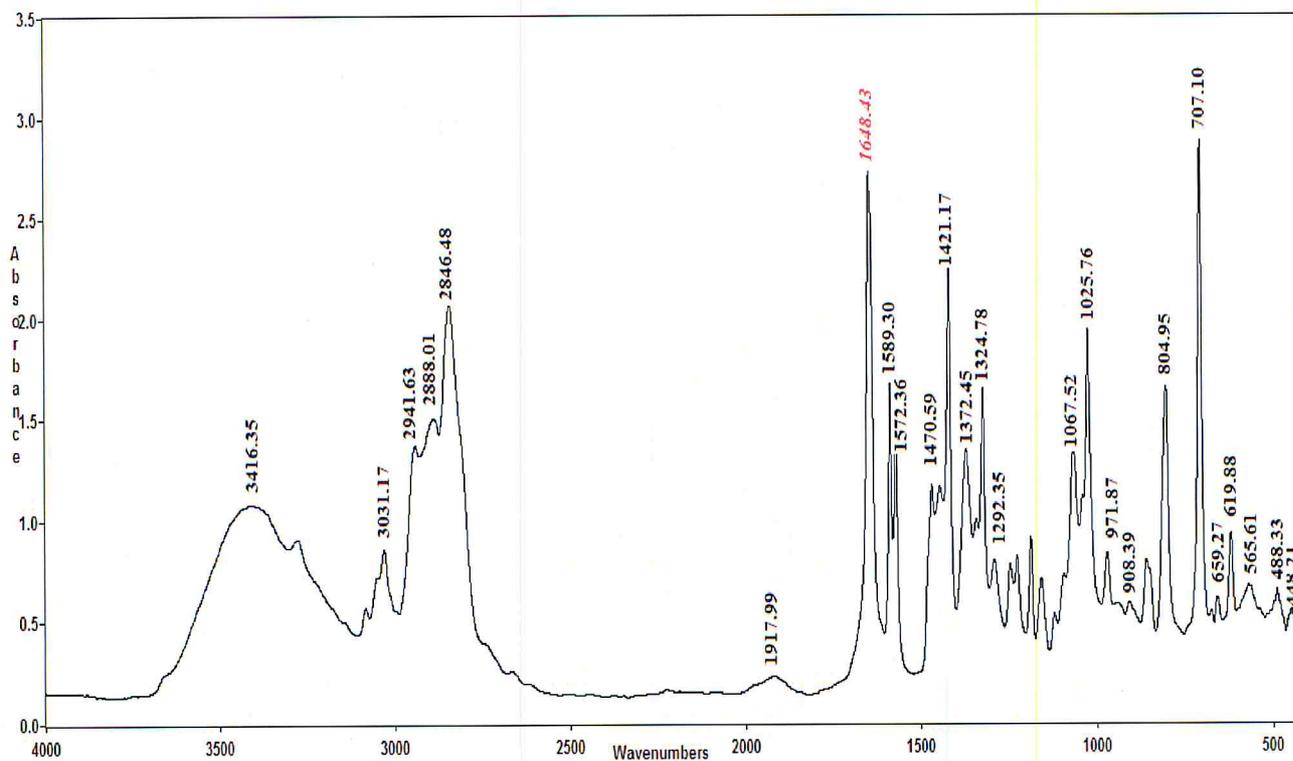


Figure II.3 : Spectre FTIR de la trenpyr obtenu en pastille KBr

II-2-2-Deuxième étape : Synthèse et caractérisation de la *N1, N1, N1*-tris (2-((3-pyridylméthyl) amino) éthyl) amine (trenpyr) (ligand L2) :

La préparation du deuxième ligand L2 se fait par une réduction de la fonction imine du ligand L1. On utilise le NaBH_4 comme agent réducteur, et l'éthanol comme solvant.

Toutefois il faut noter que des essais dans le méthanol ont montrés que dans ce solvant la réaction est environs deux fois plus lente.

Le schéma ci-dessous représente le bilan réactionnel :

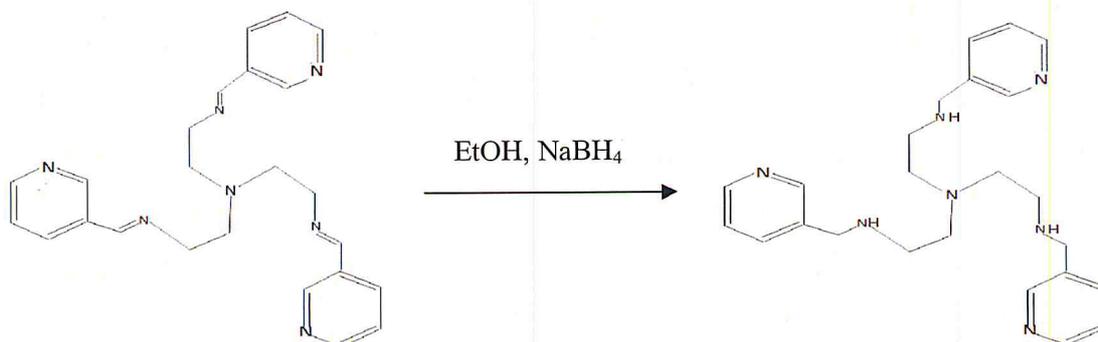


Figure II.4 : Synthèse de la *N1, N1, N1*-tris (2-((3-pyridylméthyl) amino) éthyl) amine (L2)

Mode opératoire :

A une solution de 3,35 g (8,11 mmol) de ligand L1 dans l'éthanol est ajoutée une solution de 0,92 g (2,43 mmol) de NaBH₄ dans d'éthanol, la réaction est portée à reflux sous agitation pendant 7 heures et suivie par spectroscopie UV-visible. Le milieu est filtré, puis le solvant est évaporé, le résidu est dissout dans le chloroforme, la phase organique est traitée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique diluée (0,01 M) suivie d'eau distillée après décantation et séparation de la phase organique. On sèche avec Na₂SO₄. Après filtration le chloroforme est évaporé et on obtient un liquide visqueux jaune (m = 2,25 g, n = 5,36 mmol, R = 66%, indice de réfraction = 1,559 à T = 28,3°C).

II-2-2-1-Résultats et discussion :

Le ligand L2 obtenu à l'état liquide visqueux, a été caractérisé par spectrophotométrie d'absorption ultraviolet-visible et spectroscopie infrarouge.

Le spectre électronique d'absorption de la trenpyr (figure II.5) est caractérisé par deux bandes, une à $\lambda=206$ nm l'autre à $\lambda=261$ nm correspondants aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle pyridinique [1]. On note la disparition de la bande à 235 nm, qui était présente, dans le réactif de départ, trenpy, et qui caractérise la double liaison imine.

Le spectre IR de la trenpyr représenté sur la figure II.6 est caractérisé par l'apparition des bandes NH de l'amine et la disparition de la bande imine. Les principales bandes de vibration, regroupées dans le tableau II, sont :

Dans le domaine des grandes énergies, on observe une bande large intense à 3290 cm⁻¹ due à la vibration d'élongation de la liaison N-H d'amine secondaire [1]. On observe aussi une bande à 3031 cm⁻¹ due à la vibration d'élongation de la liaison C-H du cycle pyridinique [1,2]. Les vibrations d'élongation asymétrique (γ_{as} CH₂) et symétrique (γ_s CH₂) du groupement méthylène apparaissent respectivement vers 2923 cm⁻¹ de faible intensité et 2835 cm⁻¹ de forte intensité [3]. La bande à 1662 cm⁻¹ correspond à la vibration de déformation de la liaison N-H. La bande à 1578 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C=C du cycle pyridinique [4]. Les signaux enregistrés dans la région 1471 cm⁻¹ et 1431 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations de déformation du groupement méthylène [2]. Une bande de moyenne intensité à 1117 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la liaison C - N d'une amine secondaire [1].

Les deux bandes à 1052 et 1028 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C-N. Les bandes qui apparaissent à 493 cm^{-1} et 404 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison C-C du cycle aromatique [2].

Tableau II : Principales bandes IR de la trenpyr

Attributions	$\nu(\text{cm}^{-1})$
ν (N-H) amine secondaire	3290
ν (C-H) du noyau pyridinique	3031
ν_{as} (CH ₂)	2923
ν_s (CH ₂)	2835
δ (N-H) amine secondaire	1662
ν (C=C) du cycle pyridinique	1578
δ (CH ₂)	1471
	1431
ν (C-N) amine secondaire	1117
	1052
	1028
δ (C-C)	493
	404

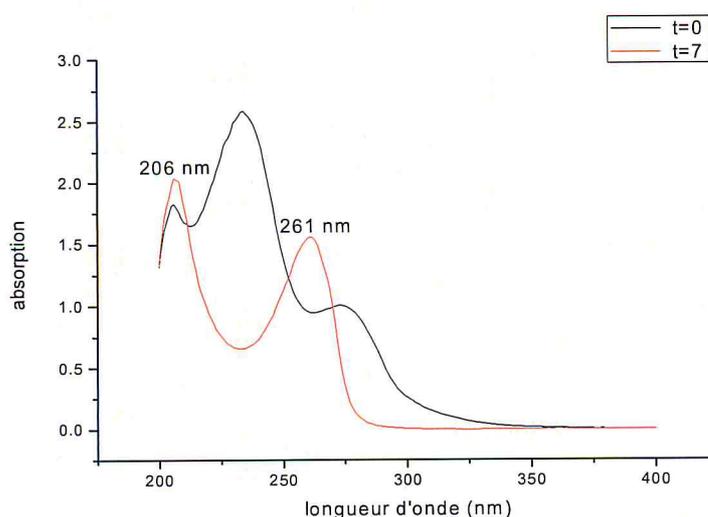


Figure II-5 : Spectres UV-visible de la réaction de synthèse de la trenpyr au début (t=0) et à la fin (t=7) dans le méthanol.

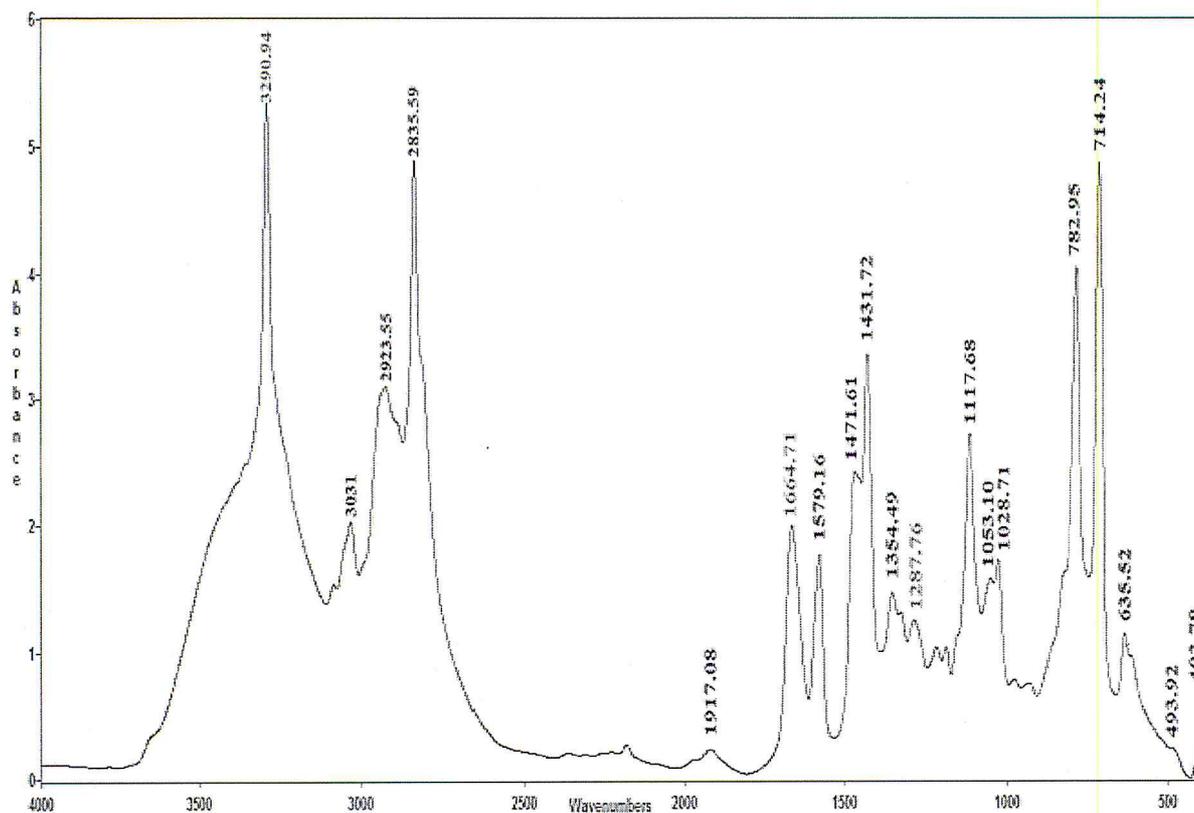


Figure II.6 : Spectre FTIR de la trenpyr obtenu en pastille KBr

II-3-Synthèse et caractérisation de la N1, N1, N1, tris (2-(2-aminoethylimino)benzoate de sodium) « trencba » L3 :

Le ligand L3 est obtenu par condensation de la tris (2-aminoethyl) amine avec la 2-carboxybenzaldéhyde, mais compte tenu de la nature acide de l'aldéhyde, différents modes opératoires ont été essayés en fonction de la présence ou l'absence d'une base organique ou minérale.

Nous rapportons ici, un mode opératoire inspiré par la littérature [7, 8,9]. Les auteurs de ces travaux ont utilisé la soude avec semble-t-il de bons rendements, la réaction est faite dans le méthanol.

Le bilan réactionnel est le suivant :

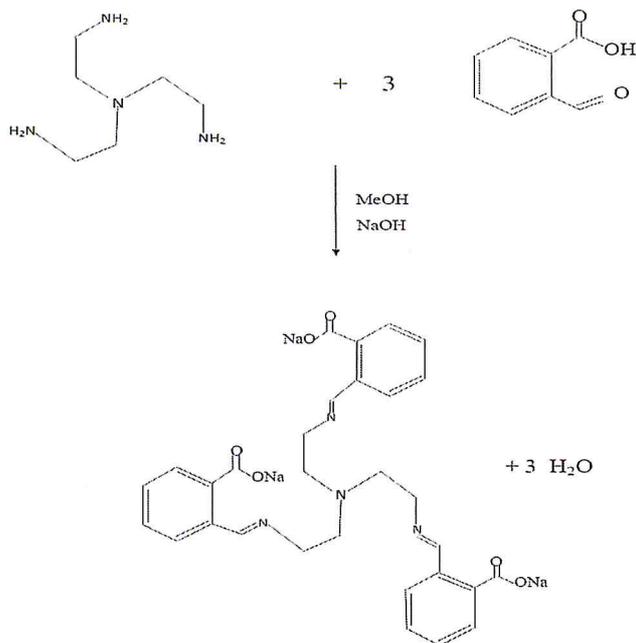


Figure II.7 : Synthèse de la N1, N1, N1- tris (3-(2-aminoethylimino) benzoate de sodium)(L3)

Mode opératoire :

A une solution de 0,331 ml de la tris (2-aminoethyl) amine (2,22 mmol) dans 10 ml de méthanol mise dans un ballon de 100 ml on ajoute un mélange d'une solution de 1 g (6,66 mmol) de 2-carboxybenzaldéhyde dissout dans 10 ml de méthanol et une solution de 0,266 g (6,66 mmol) de soude dans 10 ml de méthanol. Dès que le contact des solutions est réalisé, le mélange se colore en jaune. Ensuite, le montage est porté à reflux pendant 12 heures. Après on élimine le méthanol et l'eau de synthèse par évaporation à sec. Le ligand résultant est obtenu sous forme d'un solide blanc hygroscopique, (m = 1,08 g, n = 1,79 mmol, R = 81%, Point de fusion T = 94,3°C).

II-2-1-Résultats et discussions :

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

Les deux spectres électroniques d'absorption du ligand et de la 2-carboxybenzaldéhyde sont représentés sur la figure II.8.

Le spectre UV de la 2-carboxybenzaldéhyde montre les bandes d'absorption : $\lambda=205$ nm et $\lambda=228$ nm qui correspondent aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle aromatique et $\lambda=272$ nm et $\lambda=280$ nm qui correspondent aux transitions électroniques $n \rightarrow \pi^*$ du groupement carbonyle. Sachant que les substituants électrodonneurs pouvant se conjuguer avec les électrons π du cycle aromatique produisent en général un déplacement bathochrome des maxima d'absorption. L'importance du déplacement bathochrome dépend de l'effet de conjugaison plus ou moins marqué des substituants considérés [10]. Alors l'apparition du groupement azométhine est confirmée par un déplacement des bandes maximales du cycle aromatique et la disparition des bandes qui caractérisent le groupement carbonyle comme il est enregistré sur le spectre électronique d'absorption de la trencba, la présence de deux bandes, l'une à $\lambda=207$ nm et l'autre à $\lambda=234$ qui correspondent aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ de cycle aromatique conjugué avec l'imine .

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

On observe une large bande à 3368 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison OH de molécules d'eau présentes en traces [1,11]. La bande à 3063 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du cycle aromatique. Les vibrations d'élongation asymétrique ($\gamma_{as}\text{ CH}_2$) et symétrique ($\gamma_s\text{ CH}_2$) du groupement méthylène apparaissent respectivement vers 2943 cm^{-1} de faible intensité et 2847 cm^{-1} de forte intensité [1].

A 1636 cm^{-1} on observe une bande correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C = N du groupement azométhine [12,13], ainsi qu'une bande à 1602 cm^{-1} et qui est due à la vibration d'élongation de la liaison C = C du noyau aromatique (figure II.11) [1]. Les bandes à 1582 cm^{-1} , 1564 cm^{-1} et 1386 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C=O des ions carboxylates [1,11]. Les signaux enregistrés à 1475 cm^{-1} et 1447 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation du groupement méthylène [2]. Une bande de faible intensité à 1069 cm^{-1} et une de forte intensité à 1034 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C-N. Les bandes qui apparaissent à 488 cm^{-1} et 428 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison C-C du cycle aromatique [2].

La formation du ligand L3 est confirmée par la disparition de la bande d'absorption qui apparaît vers 1686 cm^{-1} et qui est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O

du groupement aldéhyde [1,14] et l'apparition d'une bande localisée à 1636 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=N de l'imine, comme cela est montrée sur la figure (II.12).

Tableau III : Principales bandes IR de trencba

Attributions	$\nu(\text{cm}^{-1})$
ν (O-H) d'eau	3368
ν (C-H) du noyau aromatique	3063
ν_{as} (CH ₂)	2943
ν_s (CH ₂)	2847
ν (C=N) imine	1636
ν (C=C) du cycle aromatique	1602
ν_{as} (COO ⁻)	1582
ν_{as} (COO ⁻)	1564
ν_s (COO ⁻)	1386
δ (CH ₂)	1475
	1447
ν (C-N)	1069
	1034
δ (C-C)	488
	428

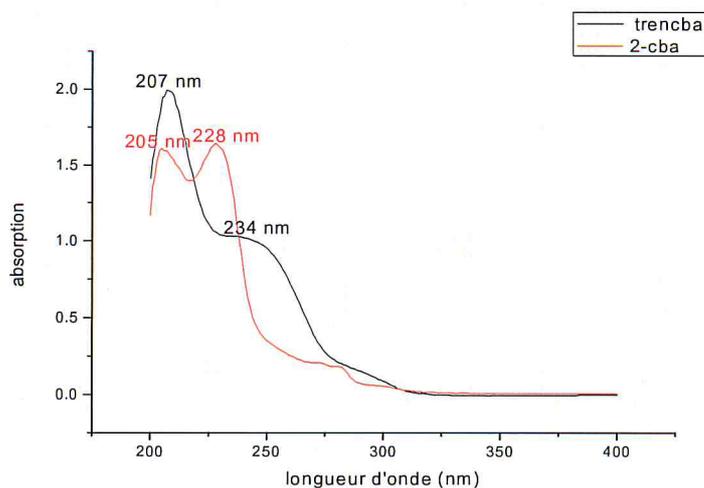


Figure II-8 : Spectre UV-visible de la trencba et la 2-carboxybenzaldéhyde dans le méthanol

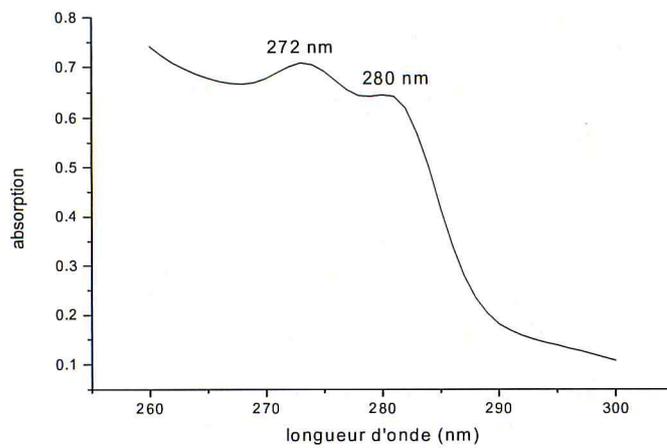


Figure II-9 : Spectre UV-visible de la 2-carboxybenzaldéhyde dans la région 260-300 nm dans le méthanol

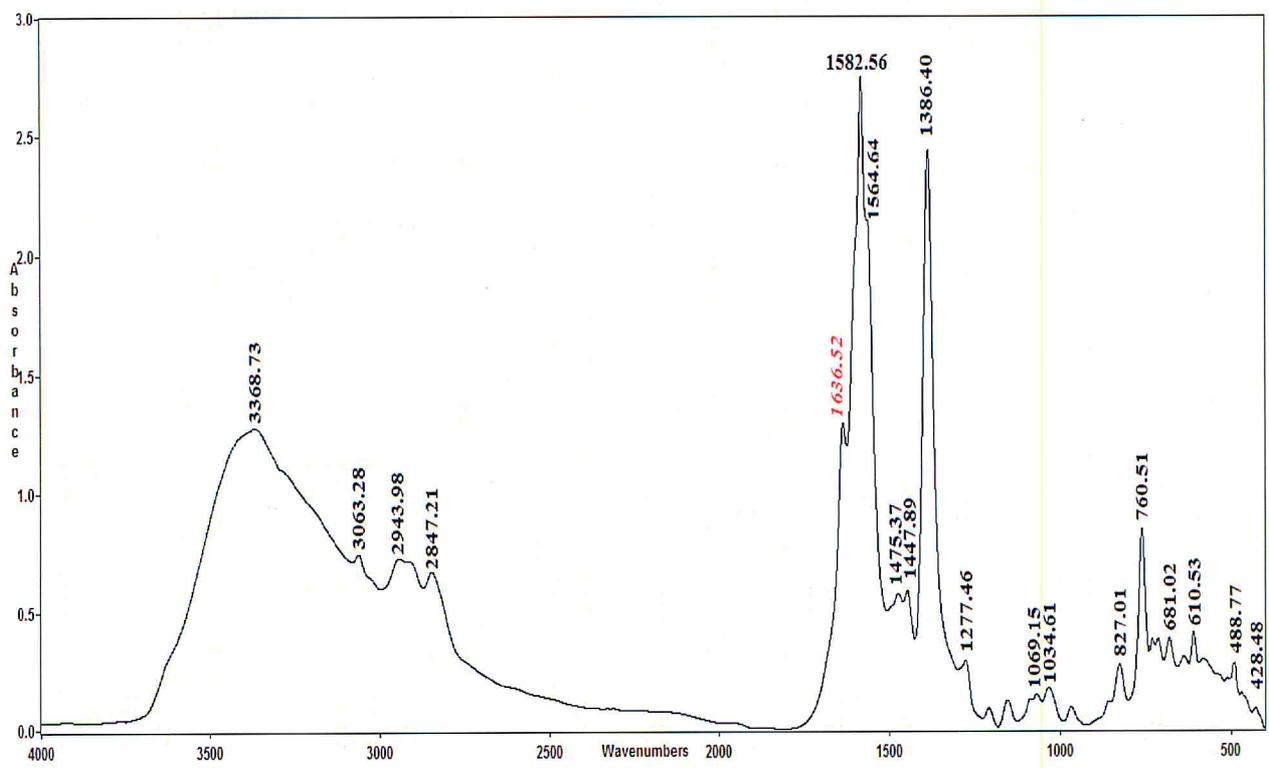


Figure II.10 : Spectre FTIR de la trencha obtenu en pastille KBr

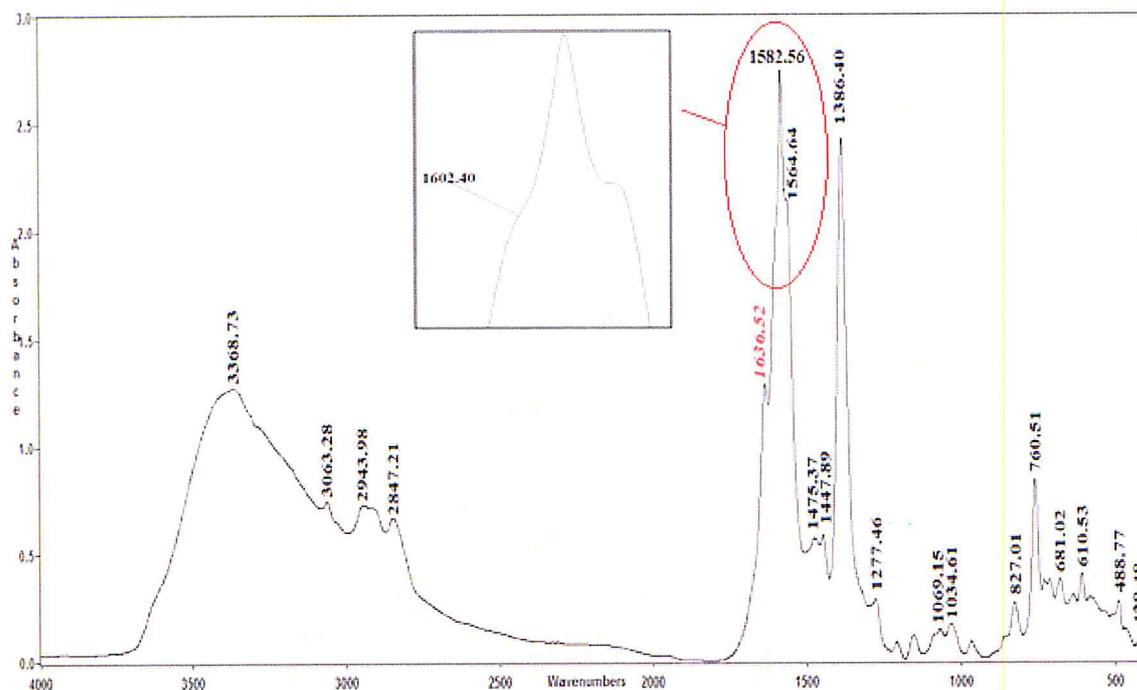


Figure II.11 : Spectre FTIR de la trencba agrandissement de la zone 1600-1500 cm^{-1} obtenu en pastille KBr

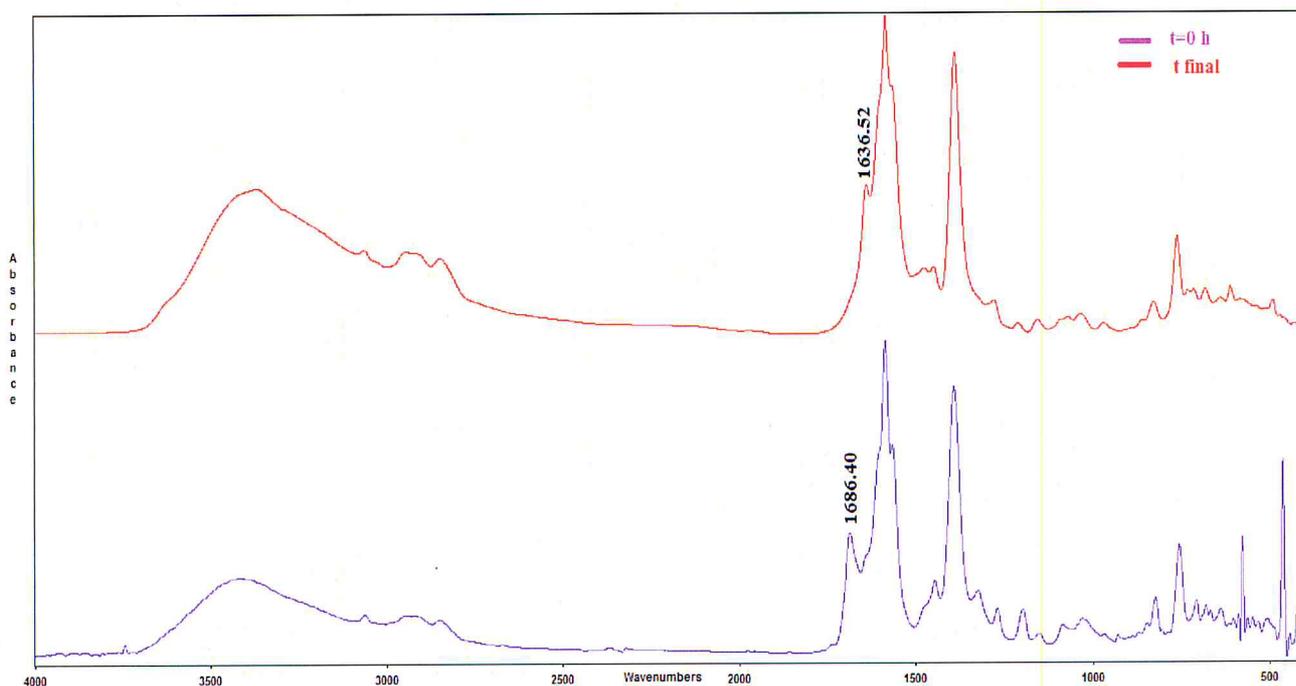


Figure II.12 : Spectre FTIR au début (t_0) et à la fin de la réaction de la trencba

II-4-Conclusion :

Dans ce chapitre, trois types de ligands tripodes ont été synthétisés avec des rendements très intéressants, il s'agit de :

La trenpy, une base de Schiff obtenue par condensation de la tris (2-aminoethyl) amine avec la 3-pyridinecarboxaldéhyde, la réduction de cette dernière par le borohydrure nous a permis d'obtenir un second ligand (trenpyr) avec des sites de coordination de type amine secondaire. Cela devrait nous permettre de développer une chimie plus riche avec les ions des métaux de transition.

La trencba obtenue par condensation de la tren avec la 2- carboxybenzaldéhyde dans le but d'avoir un ligand heptadentate bi-fonctionnel où les résidus carboxylates peuvent servir à faciliter l'encapsulation d'un ion métallique.

Dans tous les cas, les données analytiques de caractérisation des molécules, limitées à la spectroscopie IR et UV-Visible, montrent que les résultats obtenus sont en adéquation avec les structures proposées.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Bibliographie

- [1] M. Silverstein, G.C.Basler et T.C.Marill, *Identification spectrométrique des composés organiques, le Boeck et Larcier*, 5^{ème} ED. Paris, **1998**.
- [2] G. Socrate, *Infrared characteristic group frequencies*, J. Wiley and Sons, Chichester, Newyork, **1980**.
- [3] A. Choudhury, B. Geetha, N. R. Sangeetha, V. Kavita, Susila et S. Lal, *Coord.Chem.*, **1999**,48 ,87- 95.
- [4] M. Boca, P. Borqn, R. Boca, H. Fuves, G. Kickelbick, *tetrahedron, W. Linert et I.S Voboda , Inorg .Chem.*, **2000**, 39, 3205 -3212.
- [5] M. Boca, D.Valigura et W.Linert, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 3205-3212.
- [6] Li. Xiaobao, B. Manindranath, G. T. Musie, D. R. Powell, *Inorg. Chim. Acta. , 2008*, 361, 1965–1972.
- [7] G. T. Musie, Li. Xiaobao, D. R. Powell, *Inorg. Chim. Acta.*, **2006**, 359, 1989–1996.
- [8] Bera. Manindranath, A. B.S. Curtiss, G. T. Musie , D. R. Powell , *Inorg. Chem. Communications*, **2008**, 11, 1033–1036.
- [9] Li. Xiaobao, G. T. Musie, D. R. Powell, *Inorg .Chim .Acta. , 2003*, 355, 328-334.
- [10] A. Tine, *thèse de doctorat*, université de Cheikh Anta Diop De Dakar, Sénégal, **1991**.
- [11] B. Manindranath, G. T. Musie, D. R. Powell, *Inorg. Chem. Communications*, **2008**, 11, 293–299.
- [12] A.H. Kheniche, *thèse de magister*, Université Mohamed Boudiaf M'SILA, Algérie,
- [13] Dr. Tariq Mahmud, *Inorg. Chem.*, **2010**.
- [14] James Daniels, Norman S. Allen, Michele Edge, Stuart Coote, *Polymer Degradation and Stability.*, **1999**, 65, 347-353.

***CHAPITRE III:
SYNTHESE ET
CARACTERISATION DE
COMPLEXES DE CUIVRE (II) ET
D'EUROPIUM(III) ASSOCIES A
DES LIGANDS TRIPODES***

III-1-Introduction :

Les complexes de type base de Schiff ont été étudiés intensivement en raison de leurs propriétés chimiques et physiques attrayantes et de leurs nombreuses applications potentielles dans de nombreux secteurs scientifiques.

Les bases de Schiff et leurs complexes des métaux de transition sont demeurés un domaine de recherche important du fait de leur mode de synthèse qui reste relativement simple, mais aussi et surtout pour la diversité de leurs applications. Ils sont utilisés comme catalyseurs dans beaucoup de réactions [1-2], dans le domaine médical pour leurs propriétés antibiotiques et anti-inflammatoires, mais aussi dans l'industrie comme agents anticorrosion [3-4].

Les complexes les plus utilisés sont à base de cuivre du fait de leurs propriétés pharmacologiques très intéressantes, notamment, anticancéreuses [5], antibactériennes [6] et antifongiques [7]. Ils servent également de modèles pour mimer les systèmes biologiques contenant du cuivre. En particulier, l'étude des complexes dinucléaires de cuivre est intéressante pour mieux analyser l'influence des paramètres structuraux sur le type d'interaction magnétique.

La chimie des lanthanides a connu un fort développement ces dernières décennies. Contrairement aux éléments de transition de la première série la chimie de coordination des terres rares est plus récente. Les complexes de lanthanides ont trouvé des applications dans de nombreux domaines en tant que catalyseurs, sondes magnétiques, marqueurs ou matériaux luminescents [8].

L'euporium appartient aux éléments lanthanides des terres rares. Leur dérivés sont utilisés dans divers domaine comme la catalyse, dans certaines lampes à haut rendement (fluorescentes,...) et aussi dans la préparation de certains matériaux, les verres et les céramiques.....etc

Les complexes d'euporium trivalent forment en général des matériaux luminescents. Les sondes basées sur des ions d'euporium sont d'un intérêt particulier parce que les propriétés spectroscopiques de cet ion sont particulièrement appropriées [9,10]. La luminescence des complexes d'euporium 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. De plus, chaque état est légèrement affecté par le champ cristallin, ce qui a pour conséquence de lever la dégénérescence encore plus. La figure III-1 montre les différentes transitions observables pour les complexes d'Eu(III) [11].

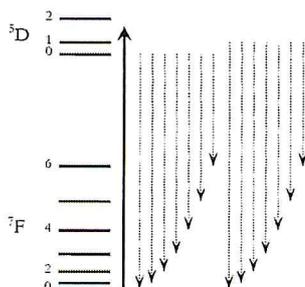


Figure III-1 : Schéma des transitions d'émission possibles pour les complexes d'Eu(III) suivant une excitation laser (488 nm ou 514,5 nm) représentée par la flèche ascendante [11].

Les chimistes se sont rendus compte qu'il est essentiel de concevoir le ligand de façon à encapsuler l'ion métallique afin d'optimiser les propriétés lumineuses de l'Europium en facilitant le processus de transfert de l'énergie (effet d'antenne) [12].

Dans ce chapitre on s'est intéressé à la synthèse d'un complexe dinucléaire de cuivre avec le ligand (N1, N1, N1-tris (2-((3-pyridylméthyl) amino) éthyl) amine), ainsi que celle de complexes d'europium Eu (III) et de cuivre Cu (II) associés au ligand (N1, N1, N1, tris (2-(2-aminoethylimino) benzoate de sodium)).

III-2-Synthèse et caractérisation du complexe de Cu (II) de la N1, N1, N1-tris (2-((3-pyridylméthyl) amino) éthyl) amine :

Notre objectif consiste à former un complexe trinucléaire de cuivre avec la trenpyr. Lors de cette réaction on a rencontré un problème de solubilité, la précipitation rapide de complexe intermédiaire empêche la formation du complexe recherché. Afin de résoudre ce problème on a utilisé trois procédures différentes, mais dans tous les cas nous avons obtenus des complexes dinucléaires.

III-2-1-Synthèse et caractérisation de $[Cu_2(trenpyr)Cl_3]$:

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

Le bilan réactionnel est le suivant :

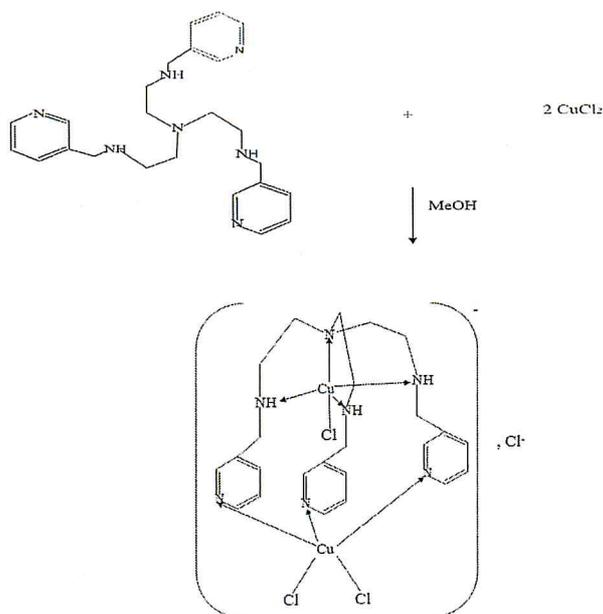


Figure III.2 : Synthèse du complexe de Cu (II) de la N1, N1, N1-tris (2-((3-pyridylméthyl) amino) éthyl) amine

Mode opératoire :

A une solution de 0,961 g (7,15 mmol) de CuCl₂ anhydre dans 20 ml de méthanol on ajoute une solution de 1.0 g (2,38 mmol) de ligand dans 10 ml de méthanol. Dès l'addition de la solution de ligand un précipité vert apparaît, le mélange est porté au reflux pendant 1 heure. Après filtration on obtient une poudre verte. Cette poudre a été lavée avec un peu de méthanol et séchée sous vide. Nous avons obtenu 1,61 g de produit, avec un rendement calculé par rapport au ligand de 98 %.

III-2-1-1-Résultats et discussions :

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

Dans le visible, le spectre électronique d'absorption du complexe de cuivre (II) (figure III-3) présente une bande à 850 nm et un épaulement à 697 nm qui sont dus à des transitions d-d, indiquant qu'on a une géométrie bipyramide à base trigonale [13-14].

Le spectre électronique d'absorption dans le visible du filtrat représenté sur la figure III-4 est identique au spectre de cuivre (II) ; cela indique que la quantité de ligand est totalement consommée à l'inverse de la quantité de cuivre (II). Pour déterminer la quantité de cuivre (II) consommée on a pesé le filtrat après évaporation à sec, le poids trouvé est égal à 0.3 g (2.23 mmol), donc le poids consommé est de 0.6 g (4.46 mmol) correspondant au 2/3 du poids global. On peut alors conclure que pour chaque ligand on a deux ions cuivre. Ce fait est à rapprocher avec les résultats donnés par le spectre IR (figure III-5).

Le spectre de vibration du complexe Cu (II)-L₂ présente des bandes caractéristiques par rapport à celles du ligand correspondant. L'absorption du groupe amine secondaire s'est déplacée vers les basses fréquences 1634 cm⁻¹, indiquant que l'atome d'azote du groupe amine est coordonné avec l'ion métallique, de même que la coordination de l'ion métallique sur l'azote du noyau pyridinique est confirmée par le déplacement de la fréquence de vibration de la liaison C=N vers 1608 cm⁻¹[15], ainsi que celle à 635 cm⁻¹ qui passe à 654 cm⁻¹.

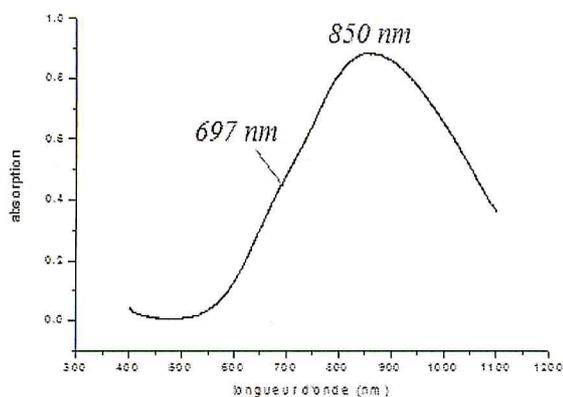


Figure III.3 : Spectre électronique dans le visible du complexe [Cu₂(trenpyr) Cl₃] dans l'eau.

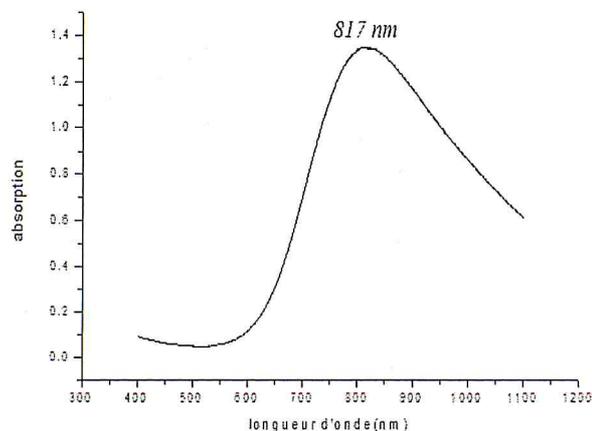


Figure III.4 : Spectre électronique d'absorption dans le visible du filtrat dans l'eau.

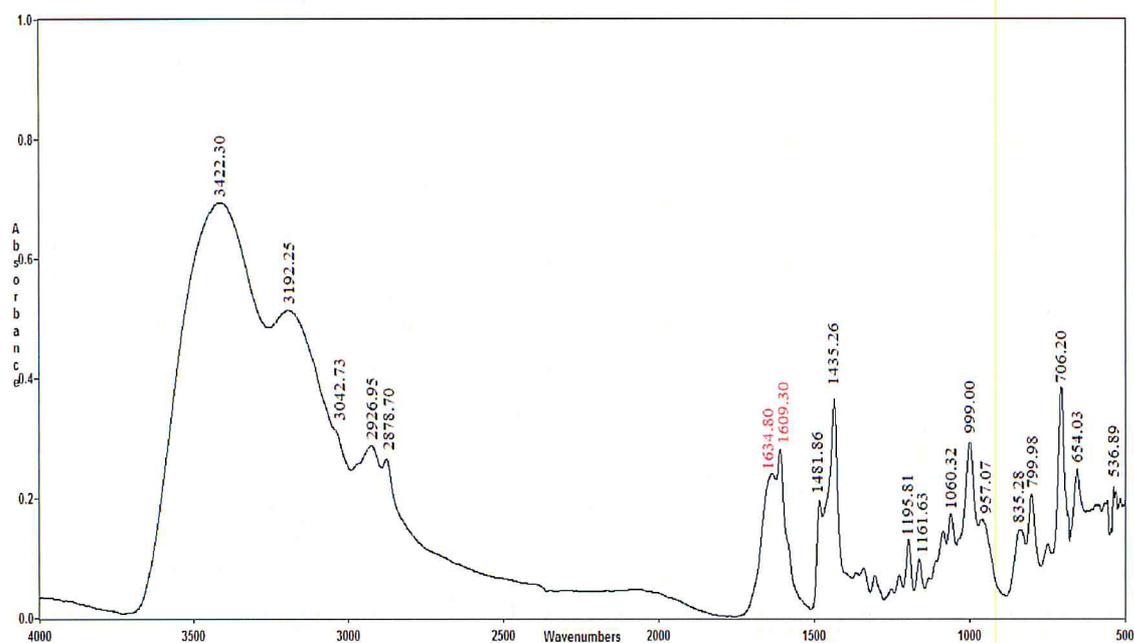


Figure III.5: Spectre FTIR du complexe $[Cu_2(trenpyr)Cl_3]$ en pastille KBr

III-2-2-Synthèse et caractérisation de $[Cu_2(trenpyr)(H_2O)_3](Cl)_4$:

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

Le bilan réactionnel est le suivant :

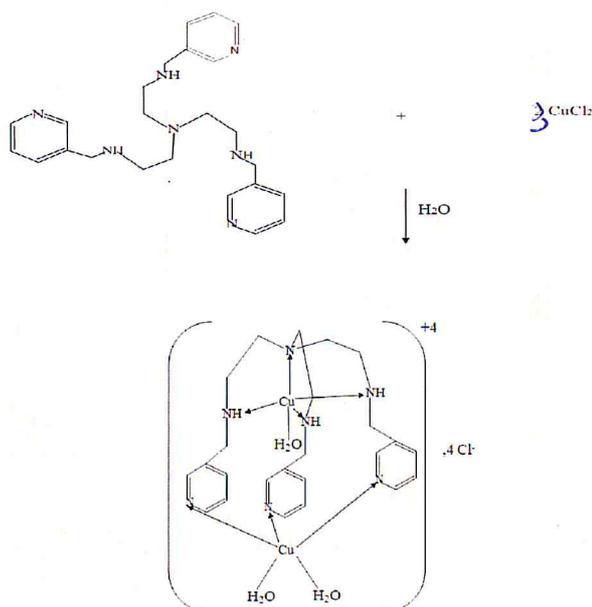


Figure III.6: Synthèse du complexe de Cu (II) de la *N1, N1, N1-tris (2-((3-pyridyl)méthyl) amino) éthyl) amine*.

Mode opératoire :

À une solution de 0,961 g (7,15 mmol) de CuCl_2 anhydre dans 20 ml d'eau on ajoute une solution de 1.0 g (2,38 mmol) de ligand dans 10 ml d'eau. Dès l'addition de la solution de ligand un précipité vert-bleu apparaît, le mélange est porté au reflux pendant 1 heure. Après filtration on obtient un solide vert-bleu. Cette poudre a été lavée avec un peu d'eau et séchée sous vide. Nous avons obtenu 1,01 g de produit, avec un rendement calculé par rapport au ligand de 57%.

III-2-2-1-Résultats et discussions :

Le complexe obtenu est un solide vert-bleu. Il a été caractérisé par spectroscopie d'absorption vibrationnelles dans l'infrarouge.

Le spectre infrarouge du complexe Cu(II)-L_2 (figure III-7) présente des bandes caractéristiques par rapport à celles du ligand correspondant. L'absorption du groupe amine secondaire est déplacée vers les fréquences les plus basses 1639 cm^{-1} indiquant que l'atome d'azote du groupe amine est coordonné avec l'ion métallique. La coordination de l'ion métallique sur l'azote du noyau pyridinique est confirmée par le déplacement de la fréquence de vibration de la liaison C=N vers 1603 cm^{-1} [15] et celle à 635 cm^{-1} qui passe à 650 cm^{-1} . De même, les bandes à 3500 cm^{-1} et 3414 cm^{-1} indiquent la coordination des molécules d'eau.

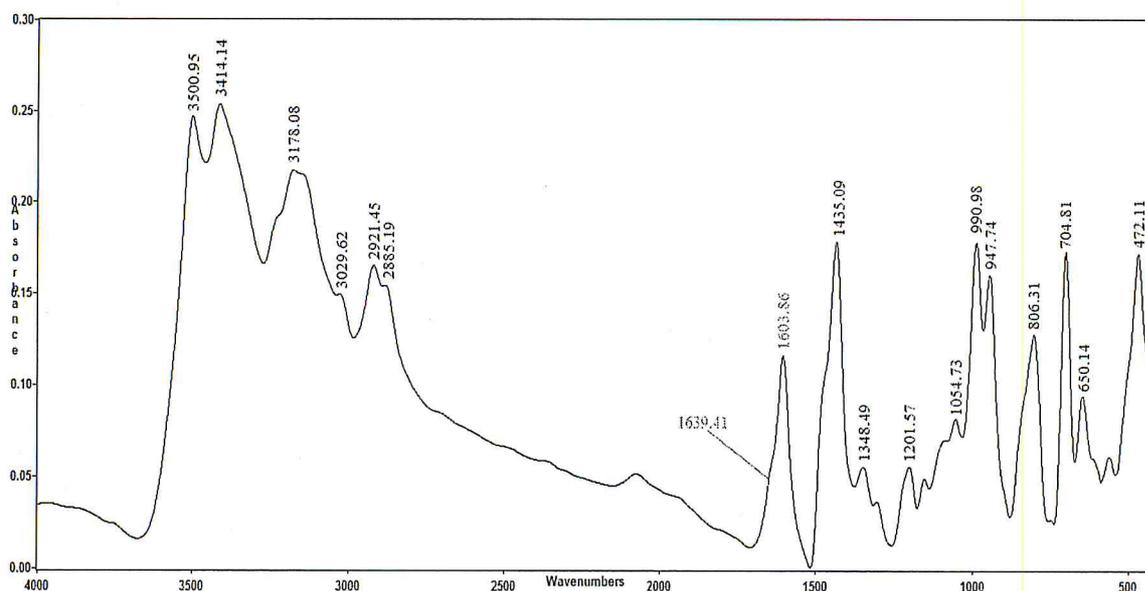


Figure III.7: Spectre FTIR du complexe $[\text{Cu}_2(\text{trenpyr})(\text{H}_2\text{O})_3]$ en pastille KBr

III-2-3-Synthèse et caractérisation de $[\text{Cu}_2(\text{trenpyr})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_4$:

Ce complexe a été préparé à l'air libre en utilisant le nitrate de cuivre trihydraté ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) et le ligand trenpyr dans l'eau.

Le bilan réactionnel est le suivant :

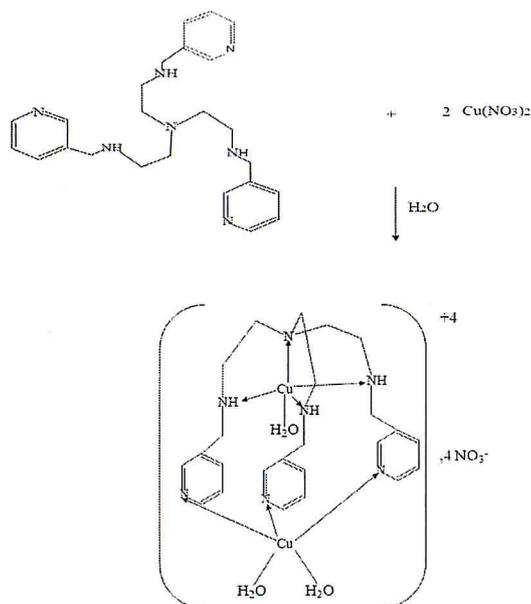


Figure III.8 : Synthèse du complexe de Cu (II) de la N1, N1, N1-tris (2-((3-pyridylméthyl) amino) éthyl) amine.

Mode opératoire :

À une solution de 1,72 g (7,14 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ trihydraté dans 20 ml d'eau on ajoute une solution de 1.0 g (2,38 mmol) de ligand dans 10 ml d'eau. Dès l'addition de la solution de ligand un précipité bleu apparaît, le mélange est porté au reflux pendant 1 heure. Après filtration on obtient une poudre bleue. Cette poudre a été séchée sous vide. Nous avons obtenu 1,23 g de produit, avec un rendement calculé par rapport au ligand de 61%.

III-2-3-1-Résultats et discussions :

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

Dans le visible, le spectre électronique d'absorption du complexe de cuivre (II) (figure III-9) présente une bande à 835 nm et un épaulement à 690 nm qui correspondent aux transitions d-d, indiquant qu'on a une géométrie bipyramide à base trigonale [13-14].

Le spectre infrarouge du complexe Cu (II)-L2 (figure III-10) présente des bandes caractéristiques par rapport à celles du ligand correspondant. L'absorption du groupe amine secondaire est déplacée vers les fréquences les plus basses 1637 cm^{-1} , indiquant que l'atome d'azote du groupe amine est coordonné avec l'ion métallique. La coordination de l'ion métallique sur l'azote du noyau pyridinique est confirmée par le déplacement de la fréquence de vibration de la liaison C=N vers 1608 cm^{-1} [15], ainsi que celle à 635 cm^{-1} qui passe à 653 cm^{-1} . La bande à 1383 cm^{-1} montre qu'il existe un nitrate ionique pour ce composé [16].

Un des moyen de déterminer la stœchiométrie d'un complexe consiste à faire un dosage métal ligand et un suivi par spectroscopie d'absorption électronique UV-visible, en utilisant la méthode des rapports molaires. Les détails du mode opératoire sont fournis en annexe.

On observe trois maxima dans la dérivée de la courbe de dosage à la longueur d'onde $\lambda=807\text{ nm}$ (figure III-11) chaque maximum représente la formation d'un complexe stable, on estime la formation des complexes suivants :

nL/nCu	complexes
0.5	$[\text{Cu}_2(\text{trenpyr})(\text{H}_2\text{O})_3]^{+4}, 4\text{NO}_3^-$
1	$[\text{Cu}(\text{trenpyr})]^{+2}, 2\text{NO}_3^-$
2	$[\text{Cu}(\text{trenpyr})_2]^{+2}, 2\text{NO}_3^-$

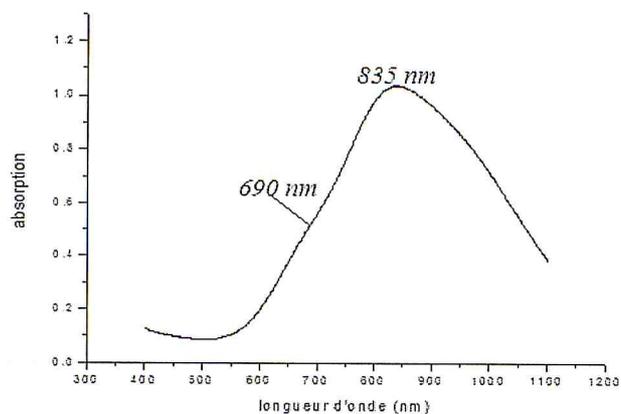


Figure III.9 : Spectre électronique d'absorption dans le visible du complexe $[\text{Cu}_2(\text{trenpyr})(\text{H}_2\text{O})_3]^{+4},4\text{NO}_3^-$ dans l'eau

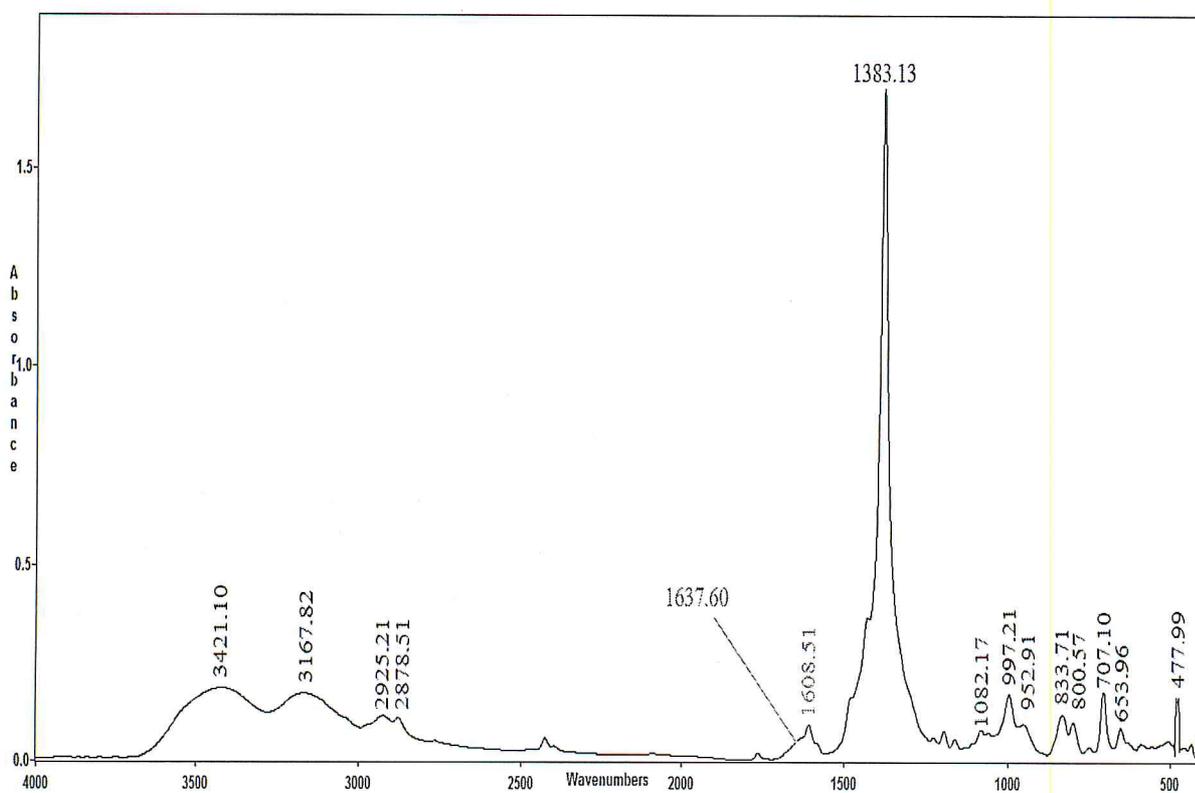


Figure III.10: Spectre FTIR du complexe $[\text{Cu}_2(\text{trenpyr})(\text{H}_2\text{O})_3]$ en pastille KBr

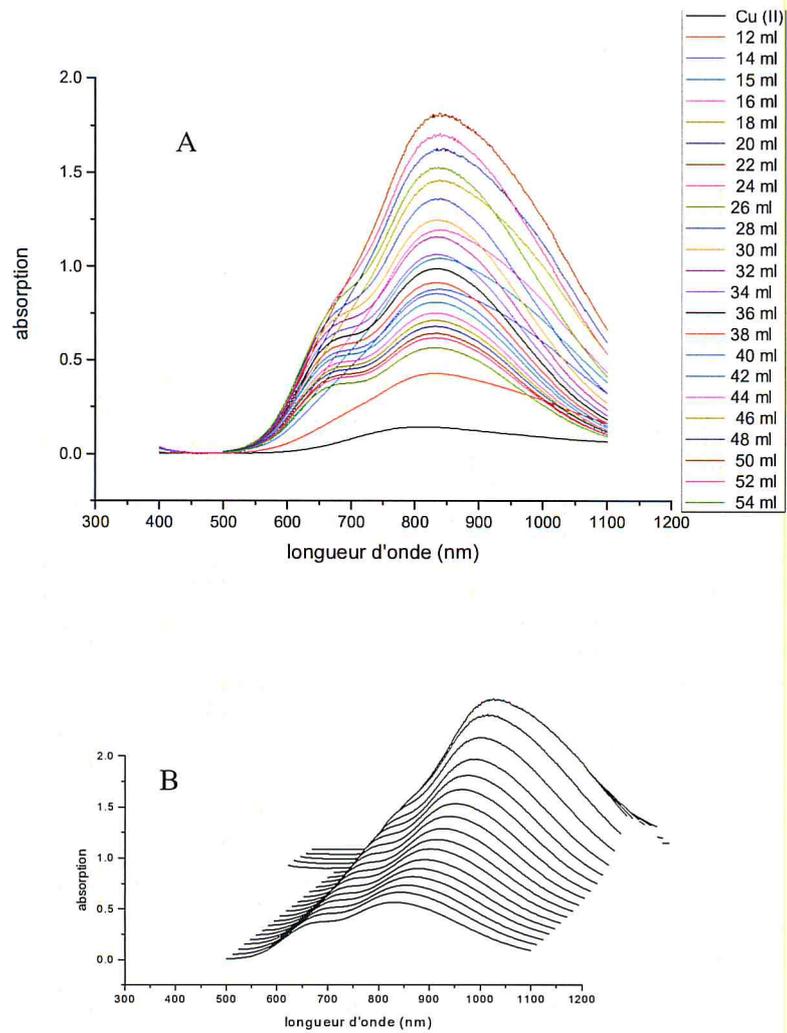


Figure III.11: Les spectres d'absorption électronique dans le visible de dosage de 10ml (M=0.01M) du métal par 50ml (0.01M) du ligand à $\lambda=807$ nm

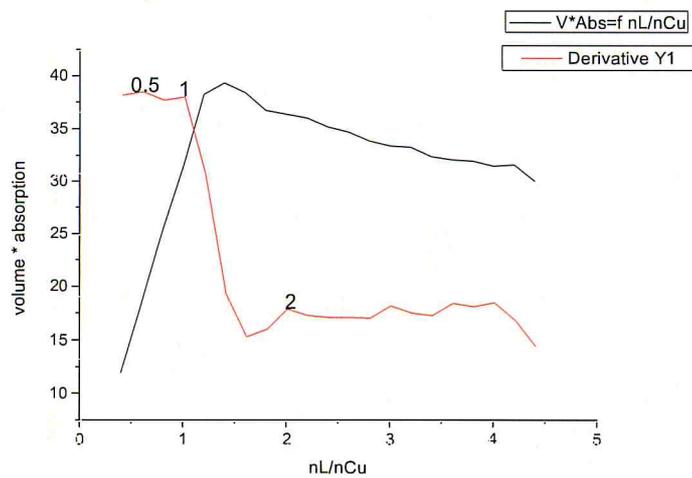


Figure III.12: Courbe de dosage $\text{Abs} \times \text{volume} = f(nL/nCu)$ à la longueur d'onde $\lambda=807$ nm

III-3-Synthèse et caractérisation des complexes de Cu (II) de la N1, N1, N1, tris (2-(2-aminoethylimino)benzoate de sodium) :

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

Le bilan réactionnel proposé est le suivant :

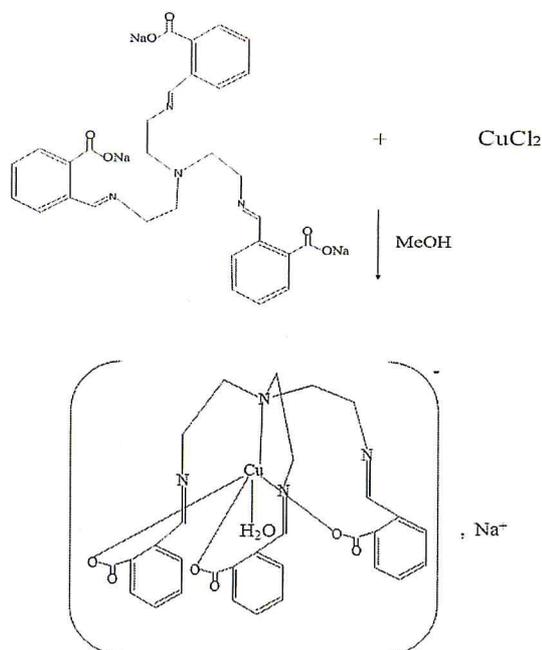


Figure III.13: Synthèse du complexe de Cu (II) de la N1, N1, N1-tris (2-(2-aminoethylimino) benzoate de sodium)

Mode opératoire :

À une solution de 10,11 g (0,822 mmol) de CuCl_2 anhydre dans 15 ml de méthanol on ajoute une solution de 0,5 g (0,822 mmol) de ligand dans 10 ml de méthanol. Dès l'addition de la solution de ligand une coloration bleue apparaît, cette coloration devient verte après un quart d'heure de chauffage, le mélange est porté à reflux pendant 1 heure, l'avancement de la réaction est suivie par spectrophotométrie UV-Visible. Le mélange résultant a été évaporé à sec pour donner un solide hygroscopique vert. Nous avons obtenu 0,51 g de produit, avec un rendement calculé par rapport au ligand de 98%, le point de fusion du complexe est égal à 188°C .

III-3-1-Résultats et discussions :

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

Dans le visible, le spectre électronique d'absorption du complexe de cuivre (II) (figure (III-14)) présente deux bandes mal séparées à 813 nm et 663 nm qui sont dues à des transitions d-d, indiquant qu'on a une géométrie bipyramide à base trigonale [13-14].

Le changement observé dans le spectre FTIR (figure III-15) réside dans l'augmentation de l'intensité des bandes à 1102, 1076, 1030 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-N. Ce changement est expliqué par la coordination d'azote avec l'ion métallique. Selon la littérature [17,18] la différence $\Delta\nu$ observée entre les bandes asymétriques et symétriques des ions carboxylates peuvent indiquer la nature de coordination de ce dernier avec l'ion métallique. D'après le spectre FTIR, les bandes à 1582, 1558, 1382 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation de l'ion carboxylate. La différence entre les bandes asymétriques et symétriques estimée à $\Delta\nu=200 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée au mode de coordination monodenté [17,18]. La bande à 1637 n'a pas été déplacée, indiquant que l'ion métallique n'est pas coordonné à l'imine.

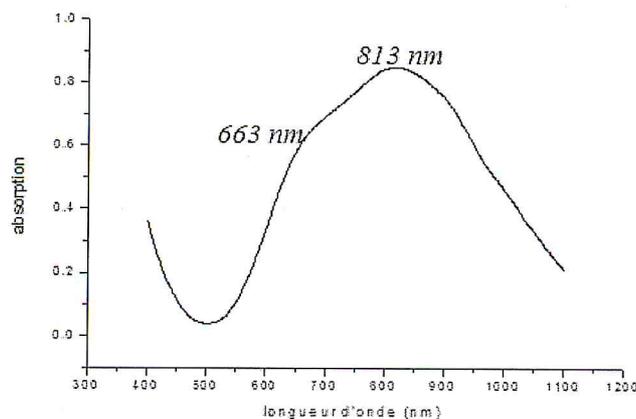


Figure III.14 : Spectre électronique d'absorption dans le visible du complexe [Cu (trencha) (H₂O)], Na⁺ dans le méthanol.

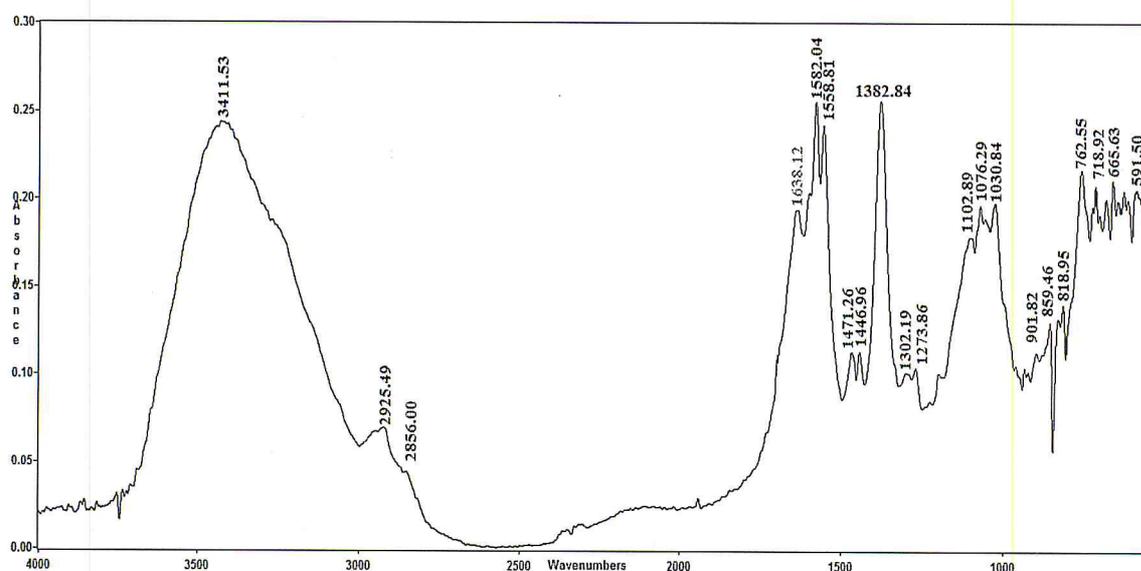


Figure III.15: Spectre FTIR du complexe [Cu(trencha)(H₂O)] en pastille KBr.

III-4-Synthèse et caractérisation du complexe d'Eu (III) de la N1, N1, N1, tris (2-(2-aminoethylimino) benzoate de sodium) :

Ce complexe a été préparé à l'air libre en utilisant le chlorure d'Europium hexahydraté (EuCl₃.6 H₂O) et le ligand trencha dans le méthanol.

Le bilan réactionnel proposé est le suivant :

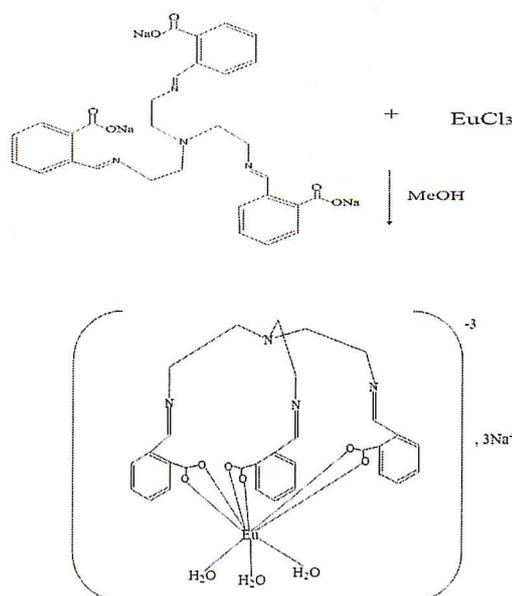


Figure III.16: Synthèse du complexe d'Eu (III) de la N1, N1, N1-tris (2-(2-aminoethylimino) benzoate de sodium)

Mode opératoire :

À une solution de 0,60 g (1,643 mmol) d'EuCl₃ hexahydraté dans 10 ml de méthanol on ajoute une solution de 1.0 g (1,643 mmol) de ligand dans 15 ml de méthanol. Dès l'addition de la solution de ligand on obtient une solution trouble, le mélange est porté au reflux pendant 1 heure. Le mélange résultant a été filtré pour donner un solide hygroscopique blanc. Nous avons obtenu 1,11 g de produit, avec un rendement calculé par rapport au ligand de 83 %, le point de fusion du complexe est égal à 345°C.

III-4-1-Résultats et discussions :

Le complexe obtenu est un solide blanc. Afin de comprendre la consistance structurale du système étudié, nous avons jugé utile de procéder à une analyse spectroscopique par FTIR.

Le spectre infrarouge du complexe Eu (III)-L3 représenté sur la figure (III-17) présente des bandes caractéristiques par rapport à celles du ligand correspondant. Selon la littérature [17, 18] la différence $\Delta\nu$ observée entre les bandes asymétriques et symétriques de l'ion carboxylate peuvent indiquer la nature de coordination de ce dernier avec l'ion métallique. D'après le spectre FTIR, les bandes à 1582, 1557, 1402 cm⁻¹ sont dues aux vibrations d'élongation de l'ion carboxylate. La différence entre les bandes asymétriques et symétriques estimée à $\Delta\nu=180$ cm⁻¹ est attribuée au mode de coordination bidenté [17,18]. La bande à 1637 n'a pas été déplacée, indiquant que l'ion métallique n'est pas coordonné à l'imine.

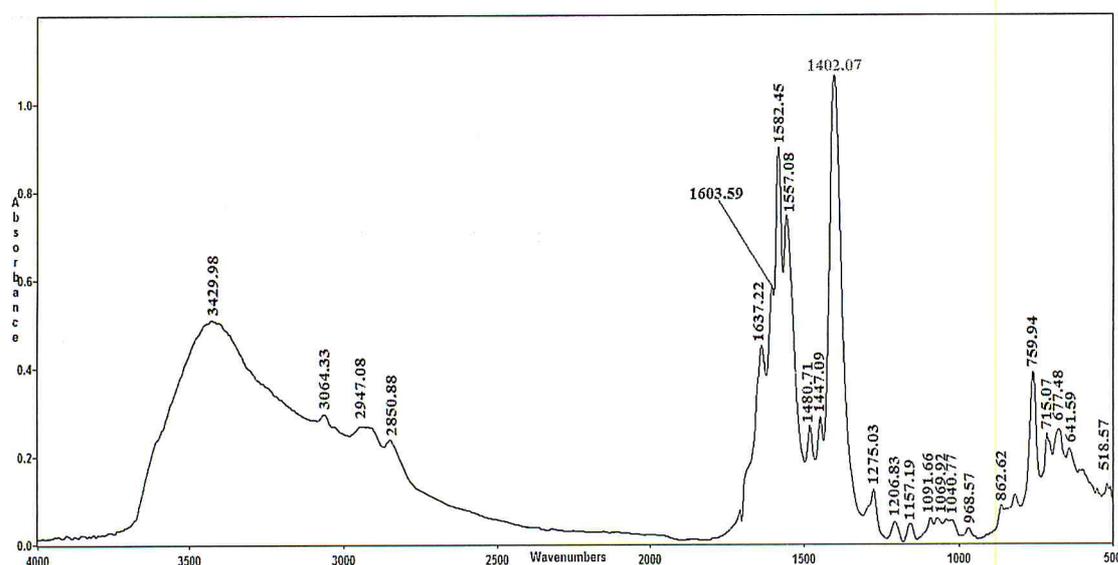


Figure III.17: Spectre FTIR du complexe [Eu(trencba)(H₂O)₃] en pastille KBr

III-5-Conclusion :

Il est à signaler qu'il était intéressant d'étudier la possibilité de former des complexes dinucléaires de cuivre (II) avec le ligand trenpyr. Par ailleurs un de nos objectifs consiste à former des complexes du Cu (II) et d'Eu (III) avec le ligand trencba. Ce dernier est susceptible d'être fluorescent.

Pour les complexes de cuivre (II) les résultats obtenus par l'analyse spectrale sont en accord avec les structures proposées. Les complexes associés à la trenpyr sont, semble-t-il, des dinucléaires. Celui avec le trencba est un mononucléaire coordonné avec les résidus carboxylates et l'azote de l'amine tertiaire.

Pour le complexe d'euporium avec la trencba les données tirées des spectres FTIR indiquent que l'ion Eu (III) n'a pas été encapsulé mais a formé des liaisons bidentates avec les résidus carboxylates d'une part et avec des molécules d'eau ou des ions chlorures d'autres parts.

Il est nécessaire de compléter ses résultats avec d'autres analyses.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Bibliographie

- [1] D.P. Singh, R. Kumar, R. Mehani, S.K. Verma, *J. Serb. Chem. Soc.*, **2006**, 71, 939.
- [2] D. Chatterjee, A. Mitra, B.C. Roy, *J. Mol. Cat.*, **2000**, 161, 17.
- [3] B. Sun, J. Chen, J. Y. Hu and X. Li, *J. Chin. Chem. Lett.*, **2001**, 12, 11, 1043.
- [4] N. K. Mehta and V. S. Agarwala, *Int. Corros. Cong. Proc.*, **1996**, 13,319, 1.
- [5] R.Cini, G.Tamasi, S.Defasio and M.B. Hursthouse, *J. Inorg Biochem.*, **2007**, 101,8, 1140-1152.
- [6] G.G.Mohamed, *spectrochim.Acta.* , **2006**, 64, 188 -195.
- [7] B.Dudova, D.Hudecova, R.pokorny, M.Mickova, M.palicova, P.Segl'a et M.Melnik, *Folia Microbiol.*, **2002**, 47 ,3, 225 -229.
- [8] C. Marchal, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, **2008**, France.
- [9] F. S. Richardson, *Chem. Rev.*, **1982**, 82, 541.
- [10] I. Hemmila, T. Stahlberg, and P. Mottram, *Bioanalytical Applications of Labelling Technologies. Wallac. Oy. Turku.*, **1995**.
- [11] F. Baril-Robert, thèse de doctorat, université de Montréal, **2008**, Canada.
- [12] G. F. Desa, O. L. Malta , C. Mello Donega, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. Silva, *Jr. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 165.
- [13] D. Sumitra, B. Kishalay, F. Hoong-Kun, C. Suchada, K. G. Barindra, *Inorganica Chimica Acta.*, **2010**,363,784–792.
- [14] D. Bose, G. Mostafa, R. D. Bailey Walsh, M. J. Zaworotko, B. K. Ghosh, *Polyhedron*, **2006**, 25,663–670.
- [15] G.Annibale, G.Marangoni, B.Pitteri, F.Visentin et T.Bobbo, *Trans .Met .Chem.*, **2000**,25 ,485 -489.
- [16] M. Diop, *thèse de doctorat*, Université Cheikh Anta Diop, **2004**, Sénégal.
- [17] L. Wen , D. Wang , C. Wang , F. Wang , D. Li , K. Deng, *Journal of Solid State Chemistry*, **2009**,182,574–579 .
- [18] M. Bera, A. B.S. Curtiss, G. T. Musie, D. R. Powell, *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, 11, 1033–1036.

CONCLUSION

Conclusion générale

Au terme de ce manuscrit, nous allons rappeler les principaux résultats obtenus au cours de ce mémoire de fin d'étude qui avait pour but de synthétiser de nouveaux ligands tripodes de type base de Schiff formés par réaction entre tris(2-aminoethyl)amine et d'aldéhydes aromatiques, la 3-pyridinecarboxaldéhyde, 2-carboxybenzaldéhyde. 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, nous avons abordé la synthèse des ligands, trenpyr (L1), trenpyr (L2) et trencba (L3) qui a été réalisé avec succès, avec de bons rendements, respectivement de 61%, 66% et 81%. Les spectres infrarouges de L1 et L3 indiquent clairement l'apparition de la bande de l'amine secondaire, d'autre part le spectre infrarouge de L2 a confirmé la réduction de L1 par le borohydrure où on a l'apparition de la bande caractéristique du groupement amine et la disparition de celle du groupement azométhine. On a pu aussi vérifier la réalisation de la réduction par spectre UV-Visible où on a observé la disparition de la bande à $\lambda=235$ nm qui correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle pyridinique conjugué avec l'imine.

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 dinucléaire de trenpyr avec le cuivre (II) la réaction a donné un rendement acceptable. L'analyse du spectre infrarouge a montré la coordination du métal avec le ligand par le déplacement de la bande caractéristique de l'amine secondaire. Le spectre UV-Visible montre la présence d'une bande d-d à 835 nm avec un épaulement à 690 nm. L'allure des spectres est caractéristique de la géométrie bipyramide à base trigonale.

La réaction de complexation de trencba avec le Cuivre (II) et l'Europium (III) a donné de bons rendements, de l'ordre de 98% et 83% respectivement. En comparant les spectres infrarouges des complexes et du ligand on a confirmé la coordination du ligand avec le métal.

Ces données sont compatibles avec les structures que nous avons proposées pour les complexes. Toutefois des investigations analytiques supplémentaires sont nécessaires pour valider les structures proposées.

ANNEXES

Partie expérimentale générale

1. TECHNIQUES UTILISEES:

1.1. Spectroscopie ultra violet UV-VIS

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le méthanol et l'eau 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 (λ_{\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 (λ_{\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)

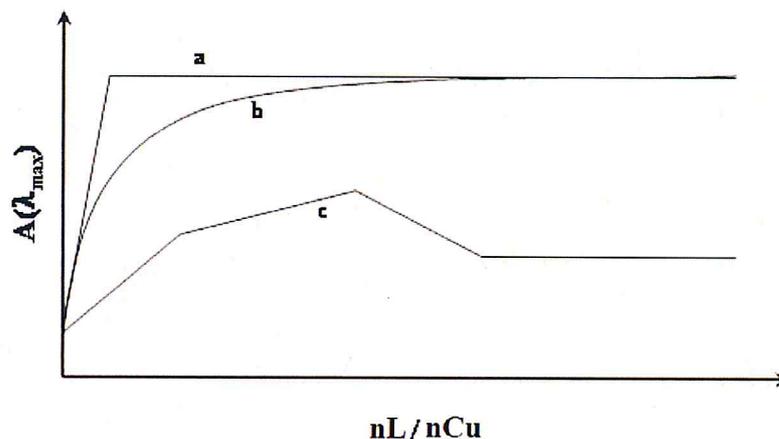


Figure 1 : Evolution de l'absorbance à λ_{\max} en fonction du rapport molaire nL/nCu . a : formation d'un complexe unique de constante d'équilibre élevée, b : formation d'un complexe unique de constante d'équilibre plus faible et c : formation successive de trois complexes d'absorbances différentes 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)-L2, 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 (L2) dans une fiole de 100 ml.
- Après on enregistre le spectre de la solution initiale de Cu (II) sur un spectrophotomètre UV.VISIBLE dans les limites : 500-1100 (figure III-10).
- A 10 ml de la solution initiale de Cu (II) sont rajoutés 44 ml de la solution de L2 par quantité de 2 ml et à chaque fois le spectre électronique d'absorption est enregistré dans le visible (figure III-10).
- 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 807 nm (tableau I).
- On trace la courbe absorption \times volume = f(rapport du nombre de mole). (Figure III-11)
- On détermine à partir de la courbe de dosage la composition stœchiométrique.



Tableau (1): les données de dosage de Cu (II) par le ligand L2 : absorption, volume, rapport molaire, à $\lambda=807$ nm.

nL/nCu	Abs à $\lambda=807$ nm	volume (ml)
0	0.147	10
0.2	0.43	12
0.4	0.881	14
0.5	1.047	15
0.6	1.197	16
0.8	1.461	18
1	1.63	20
1.2	1.82	22
1.4	1.71	24
1.6	1.529	26
1.8	1.362	28
2	1.249	30
2.2	1.159	32
2.4	1.067	34
2.6	0.99	36
2.8	0.916	38
3	0.857	40
3.2	0.811	42
3.4	0.753	44
3.6	0.713	46
3.8	0.681	48
4	0.644	50
4.2	0.621	52
4.4	0.568	54

3. REACTIFS ET SOLVANTS

3.1. Réactifs

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

Tableau (2) : les différents produits utilisés pour la synthèse avec leurs fiches technique

Produits	masse molaire (g /mole)	Origine
tris (2-aminoethyl) amine	146.24	FLUKA
3-pyridinecarboxaldéhyde	107 .11	FLUKA
2-carboxybenzaldéhyde	150.13	SIGMA-ALODRICH
soude	40	PANREAC
CuCl ₂ anhydre	134.45	RIEDEL-DEHAËN
EuCl ₃ hexahydraté	366,41	SIGMA-ALODRICH

3.2. Solvants

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

Tableau (3) : origine des solvants utilisé

Solvants	température d'ébullition (°C)	origine	Remarque
éthanol	79	SIGMA-ALODRICH	
méthanol	65	PANREAC	
chloroforme	61	MERCK	
éther diéthylique	35	PANREAC	