

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 Moléculaire*

Option : *Chimie organique*

Par : *BOUMESSAIDIA SELMAN*

**Thème**

*Synthèse et caractérisation de ligands tripodes à base de triisopropanolamine et leurs complexes de cuivre (II), de fer (III) et d'Europium (III)*

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

Mr. Y. BAL

Professeur

Président

Mr. A. BOULAHOUACHE

Chargé de cours

Examineur

Mr. R. BELAL

Professeur

Directeur de thèse

Laboratoire de Chimie –Physique Moléculaire et Macromoléculaire

2013

MA-540-54-1



## 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 Rachid 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.

Un grand remerciement à Mr Samir ABBAS pour sa disponibilité et pour l'efficacité dont il fait preuve pour faire tout les analyses spectroscopiques.

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, pour l'intérêt qu'il a témoigné pour ce travail en acceptant d'examiner ce mémoire,

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



Merci à tous mes enseignants de ma carrière d'étude, de primaire jusqu'à l'université,  
en particulier Mr N. FERHOULE, M<sup>me</sup> BELAL, M<sup>me</sup> SALHI et Mr ZOUIKRI.

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.

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,  
ANES, AMEUR, ABDE EL KADER, ABDE EL NASSER et ma petite sœur  
ZAHRA. Votre affection à mon égard est une source de motivation considérable.

Je remercie du cœur mes amis de la promotion 2013 que j'ai côtoyés durant mes années  
d'étude et avec qui j'ai passé de bons moments, en particulier Ettouil Cherif et

Boudouhe Mohamed amine.

Un remerciement spécial à ma fiancée SARAH et à ma 2<sup>ème</sup> famille « HAKEM ».

MERCI à tous

المخلص

في هذا العمل قمنا بتحقيق صناعة و تمييز ثلاثي القوائم من نوع حمض كربو كسيليك بتكتيف ثلاثي ايزوبروبانول امين مع أنهيدريد فتاليك في التولوين .

تم تمييز ثلاثي القوائم بواسطة طرق التحليل الطيفي مثل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية و الأشعة تحت الحمراء.

تم الحصول على المركبات باستعمال أملاح كلوريد للمعادن كالنحاس ،الحديد و الاروبيوم. هذه المركبات تم تمييزها بالتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية و تحت الحمراء.

الكلمات الأساسية : ثلاثي ايزوبروبانول أمين ، ثلاثي القوائم ، المركبات المعدنية ،النحاس الثنائي

،الحديد الثلاثي ،الاروبيوم الثلاثي ،التوهج.



**Résumé**

Dans ce travail, nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation d'un nouveau ligand tripode de type acide carboxylique préparé par la condensation de la triisopropanolamine et l'anhydride phtalique dans le toluène.

La caractérisation de ce ligand a été réalisée au moyen des méthodes d'analyses spectroscopiques telles que l'UV-visible et l'infrarouge.

Les complexes ont été préparés à l'air libre en utilisant essentiellement des sels chlorés de métaux tels que le cuivre, le fer et l'euprium. Ces complexes ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et UV-Visible.

**Mots clés** : triisopropanolamine, ligands tripodes, complexes métalliques, Cuivre (II), Fer (III), Euprium (III), fluorescence.

**Abstract**

In this work, we carried out the synthesis and characterization of the tripodal ligands of carboxylic acid type prepared by the condensation of the triisopropanolamine and phthalic anhydride in toluene.

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

The complexes were prepared by using chlorinated metal salts such as copper, iron and the europium. These complexes have been characterized by infrared and UV-Visible spectroscopy.

**Key words:** triisopropanolamine, tripodal ligands, metal complexes, Copper (II), Iron (III), Europium (III), fluorescence.



## SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I : Introduction bibliographique</b>	
Introduction bibliographique.....	3
Bibliographie.....	16
<b>Chapitre II : Synthèse et caractérisation d'un ligand tripode à base de la triisopropanolamine</b>	
II.1. Introduction.....	19
II.2. Synthèse et caractérisation de la N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine (trcbia) .....	19
II.2.1. Résultats et discussions.....	21
II.3. Conclusion.....	28
Bibliographie.....	29
<b>Chapitre III : Synthèse et caractérisation de complexes de Cuivre (II), de Fer (III) et d'Europium (III) du ligand trcbia</b>	
III.1. Introduction.....	30
III.2. Synthèse et caractérisation du complexe de Cu (II) de la N1, N1, N1-tris (O- carboxybenzoate d'isopropyle) amine .....	33
III.2.1. Résultats et discussions .....	34
III.3. Synthèse et caractérisation du complexe de Fe (III) de la N1, N1, N1-tris (O- carboxybenzoate d'isopropyle) amine.....	36

III.3.1. Résultats et discussions.....	37
III.4. Synthèse et caractérisation du complexe d'Eu (III) de la N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine	
III.4.1. Première méthode de synthèse .....	39
III.4.1.1. Résultats et discussions.....	40
III.4.2. Deuxième méthode de synthèse.....	44
III.4.2.1. Résultats et discussions.....	45
III.5. Conclusion.....	48
Bibliographie.....	49
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>50</b>

**Annexe**

Réactifs et solvants.

Partie expérimentale générale.

- Techniques utilisées.



## *Introduction*

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 se lier à 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 complexes luminescents de lanthanide ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications potentielles dans le domaine de la photonique telles que les guides d'onde planaire des amplificateurs, les lasers en plastique, et les diodes électroluminescentes.

L'objectif premier de ce manuscrit est de synthétiser d'un nouveau ligand tripode original de type acide carboxylique à base de la triisopropanolamine et l'anhydride phtalique : N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine (trcbia).

Le second objectif est de synthétiser et caractériser des complexes de cuivre (II), de fer (III) et d'euprimum (III) de ce ligand. L'intérêt de ce dernier complexe réside dans sa propriété de fluorescence.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

On présentera dans le premier chapitre une généralité sur les ligands tripodes. On donnera un bref rappel théorique sur la triisopropanolamine et ses dérivés ainsi que des exemples de leurs applications dans divers domaines. On donnera aussi un rappel théorique sur la fluorescence de complexes de lanthanides.

Le second chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation de la N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine (trcbia). Cette molécule a été obtenue par condensation de la triisopropanolamine avec l'anhydride phtalique dans le toluène.

Ce ligand est caractérisé par spectroscopie vibrationnelle dans l'infrarouge et spectroscopie électronique d'absorption dans l'UV-Visible.

Enfin, le troisième chapitre est consacré à la synthèse de nouveaux complexes de cuivre (II), de fer (III) et d'euporium (III). Ces complexes sont caractérisés par spectroscopie vibrationnelle dans l'infrarouge et spectroscopie électronique d'absorption dans l'UV -Visible.



# *Chapitre I*

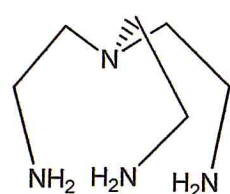
## *Introduction*

## *Bibliographique*

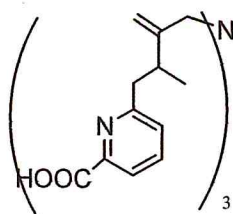
## Introduction bibliographique :

Dans les années récentes, il y a un intérêt croissant dans le développement de la chimie de coordination des ligands tripodes [1-2]. Cela est dû essentiellement au fait que les complexes métalliques possèdent des propriétés chimiques, physiques ou structurales adéquates pour de nombreuses applications [3].

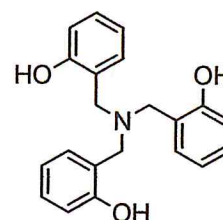
Ces ligands tripodes constituent une approche intermédiaire entre l'utilisation de récepteurs rigides et celle des ligands linéaires flexibles. Ils allient à la fois prédisposition et stabilité des complexes formés à une cinétique de complexation rapide apportée par une structure ouverte flexible. Plusieurs motifs permettent d'accéder à l'élaboration de ligands tripodes. Des exemples de quelques ligands tripodes sont donnés sur la figure I.1.



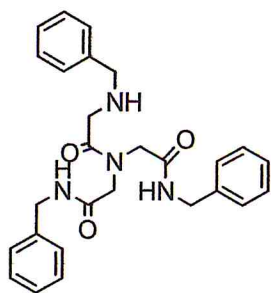
Tris (2-aminoethyl) amine



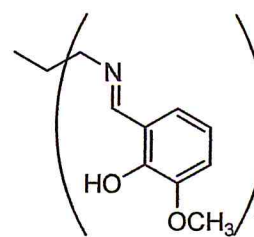
Me-TREN-tpaa



triphenolamines (TPA)



2,2',2''-nitriлотris-(N-phenylmethyl)-  
acetamide



1,1,1-tris[(3-methoxysalicylideneamino)methyl]  
ethane

Figure I.1 : Quelques exemples de ligands tripodes [4-8].



Citons à titre d'exemple, le motif amine tertiaire pour lequel trois fonctions alcool secondaire susceptibles de se coordonner sont reliées à un azote central par des ponts méthylènes (ou isopropylène), c'est le cas du motif tipa pour lequel un azote central est lié à trois fonctions alcool par des ponts isopropylène.

Le ligand tipa ( $N(\text{CH}_2 \text{CH}(\text{OH}) \text{CH}_3)_3$ ) ou triisopropanolamine représenté sur la figure I.2 est obtenu par ouverture de cycle stéréospécifique de l'époxyde énantiopur par l'ammoniac anhydre [9]. Une attaque nucléophile de l'ammoniac sur les époxydes est un processus lent et la conversion complète en produits peut être obtenue après 4 à 6 jours de réaction à 50-60 ° C, ou par chauffage micro-onde rendant la réaction plus rapide, de un à trois heures, offrant ainsi des rendements élevés [10].

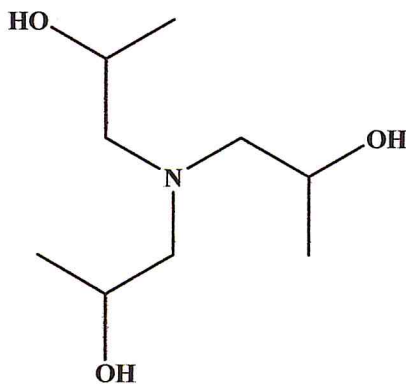


Figure I.2 : Représentation de la triisopropanolamine

Les dérivés de ce ligand sont largement utilisés dans le domaine médical [11], la photosynthèse artificiel [12], en catalyse [13], etc..

Le 3'-O- (trimethylsilyltranyl) thymidine (composé **1** de la Figure I.3), est un composé anticancéreux qui a été synthétisé par réaction entre la triisopropanolamine et le 5'-O-(4,4'-dimethoxytrityl)-thymidine.

Des chercheurs de la NCI (the National Cancer Institute) ont montré que ce composé est efficace pour l'empêchement de la croissance des cellules de cancer surtout dans le sein humain où l'inhibition atteint 46%. Cette molécule est toutefois moins efficace dans les cellules du système nerveux central (SCN) et des poumons où l'inhibition est de 17% et 12% respectivement [11].

Ce composé est un mélange de quatre diastéréoisomères R, R, R-1 ; R, R, S-1 ; S, S, R-1 et S, S, S-1, chacun des différents diastéréoisomères a une activité différente à cause de l'influence de la stéréochimie sur l'activité pharmacologique [14].

Les travaux de la NCI indiquent que le diastéréoisomère R, R, R-1 (composé **2** de la Figure I.3) n'a montré aucune activité dans les cellules du sein et des poumons, mais qu'elle favorise la croissance des cellules cancéreuses de SCN. Par ailleurs, dans le cas de 3'-O-silyltranylthymidine (composé **3** de la Figure I.3), ils observent une inhibition de croissance relativement faible de l'ordre de 19% dans les cellules cancéreuses du sein humain.

Les résultats de la NCI regroupés dans le tableau -I- indiquent que les molécules possédant des groupes méthyliques ont donné la meilleure activité anticancéreuse et que la configuration des groupes méthyliques est importante.

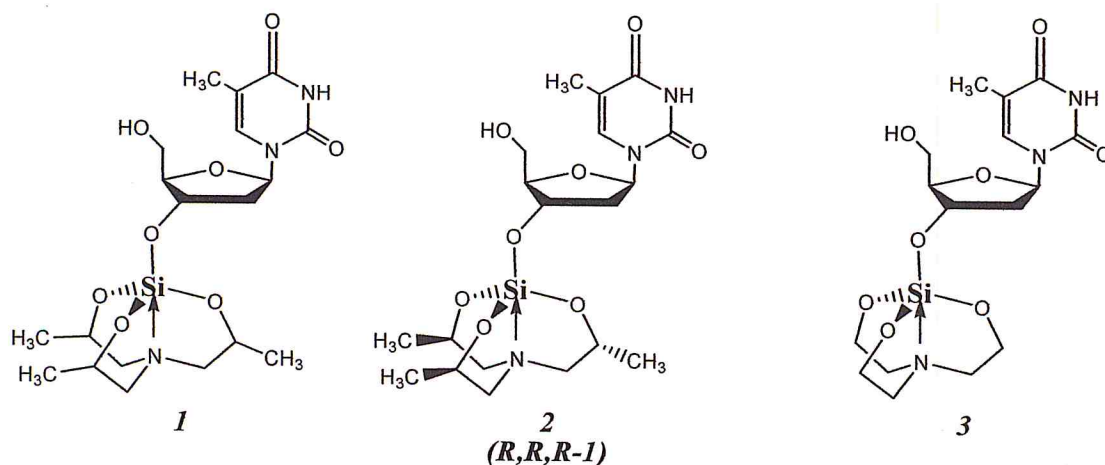


Figure I.3 : Représentation des différents thymidine [11].

Tableau I-1 : Pourcentages de croissance des variétés de cellule de cancéreuse après une incubation de 48 h avec les composés 1, 2 (R, R, R-1) et 3.

Composé	Cellules du sein (%)	Cellules du système nerveux central (%)	Cellules des poumons (%)
1	54	83	88
2	103	129	101
3	81	97	98

Voronkov et ses collaborateurs ont montré que les silatranes substitués avec les groupements méthyliques sont plus stable envers l'hydrolyse que ceux qui n'en possèdent pas ; par conséquent une partie du composé 3 est décomposé rapidement avant d'atteindre sa cible putative. Alternativement, les groupes méthyliques de R, R, S-1 ; S, S, R-1 et S, S, S-1 augmentent l'attache avec la cible putative [15].

La triisopropanolamine tipa (ou la triéthanolamine (TEOA)) est utilisée aussi comme un donneur d'électron dans la photosynthèse artificielle (AP) afin de réaliser la conversion directe de l'énergie solaire en produisant de l'hydrogène par l'intermédiaire de la réaction photocatalytique de réduction de l'eau en hydrogène [12].



Le premier modèle AP conçu pour produire de l'hydrogène a été rapporté en 1977 par Lehn et Sauvage [16] ainsi que, indépendamment, par Kagan et Grätzelin en 1978 [17,18].

Ces modèles AP utilisent en général le mécanisme trois composants décrits dans la Figure I-4. Le mécanisme général de ces systèmes a été résumé dans la figure I.4. On utilise ainsi le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  comme un photosensibilisateur (PS) pour absorber la lumière, le TEOA ou l'EDTA en tant que donneur d'électrons (DE) et le  $\text{Rh}(\text{bpy})_2\text{Cl}_3$  comme accepteur d'électrons (AE) et relais pour réduire des protons [12].

Quand un chromophore ou un photosensibilisateur (PS) absorbe un photon, les espèces excitées notées  $\text{PS}^*$  possèdent une structure électronique et un potentiel redox différents de ceux de l'état fondamental de PS. En présence d'un donneur d'électrons chimique (ED) ou accepteur d'électron (AE) il y'a transfert de deux électrons suivant deux voies possible correspondant à des extinctions réductrice et oxydante respectivement (figure I.4).

Dans l'extinction oxydante le  $\text{PS}^*$  transfère un électron à l'AE qui peut être un catalyseur dans un état d'oxydation plus élevé. Le photosensibilisateur oxydé ( $\text{PS}^+$ ) peut de nouveau être réduit à sa forme initiale par le DE.

Dans l'extinction réductrice le  $\text{PS}^*$  est réduit par le donneur d'électrons pour former  $\text{PS}^-$  qui peut alors transférer son électron fortement réducteur à un catalyseur produisant  $\text{H}_2$ .

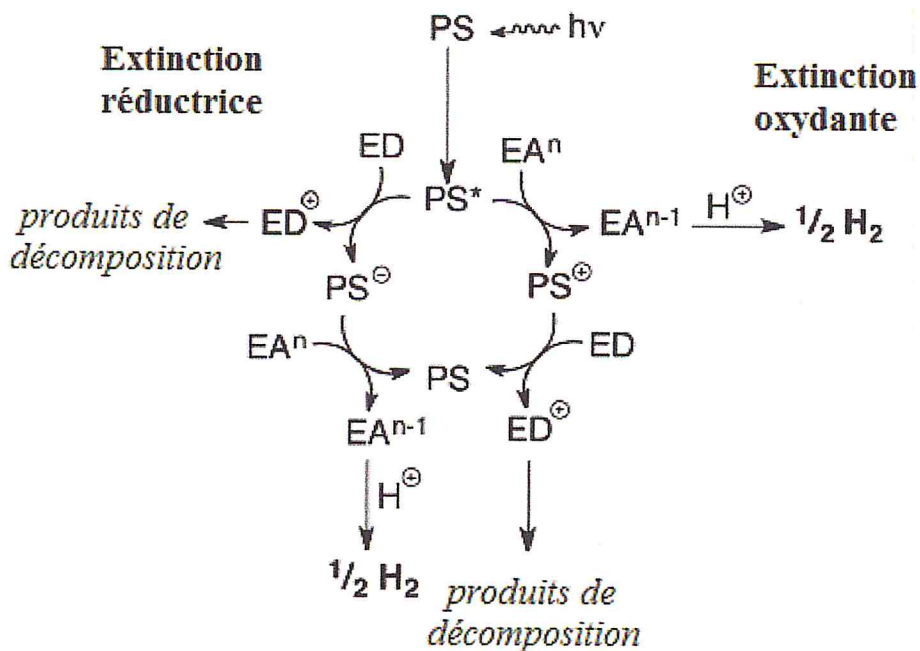


Figure I.4 : Photosynthèse artificielle par le système à trois composants : photosensibilisateur, donneur et accepteur d'électrons.

Lehn avait proposé une simplification du système à trois composants traditionnels (PS, donneur et relais d'électrons) en un système à deux composants (PS et catalyseur). Il utilise un catalyseur homogène au cobalt  $Co(dmgH)^2$  en liaison avec le photosensibilisateur  $Ru(bpy)_3^{2+}$  et un donneur d'électrons TEOA ou la triisopropanolamine (TIPA) [19]. Le cobalt a été réduit directement par le PS éliminant le besoin d'un relais électronique.

Un autre domaine où les ligands tripodes peuvent jouer un rôle important concerne l'isolement des complexes de coordination énantiomères purs. Cet aspect a pris une importance ces récentes années lié à l'utilisation d'énantiomères en science des matériaux [20-22], en catalyse asymétrique [23], et dans la chimie médicale [24-26]. C'est ainsi que les complexes trischélate diimine de  $Ru(II)$ ,  $Os(II)$ ,  $Ir(II)$  et  $Rh(II)$  se sont avérées extrêmement utiles à cet égard du fait de leur stabilité racémique. Sachant qu'ils se présentent sous deux formes énantiomères  $\Delta$  et  $\square$  [27].

Dans la majorité des ligands diimine étudié, la séparation des diastéréoisomères formés méridiennes (mer) et facial (fac) peut être problématique [28].

Pour surmonter la difficulté d'isoler uniquement l'isomère facial, on utilise un ligand tripode pour formant un système cage qui oriente les trois groupe fonctionnelle à la long de l'axe C<sub>3</sub> présent dans l'isomère fac [29]. Par l'hydrolyse à l'aide d'une base faible, les liaisons esters reliant le tris-chélate peuvent ensuite être éliminées pour donner l'isomère géométrique souhaité (figure I.5).

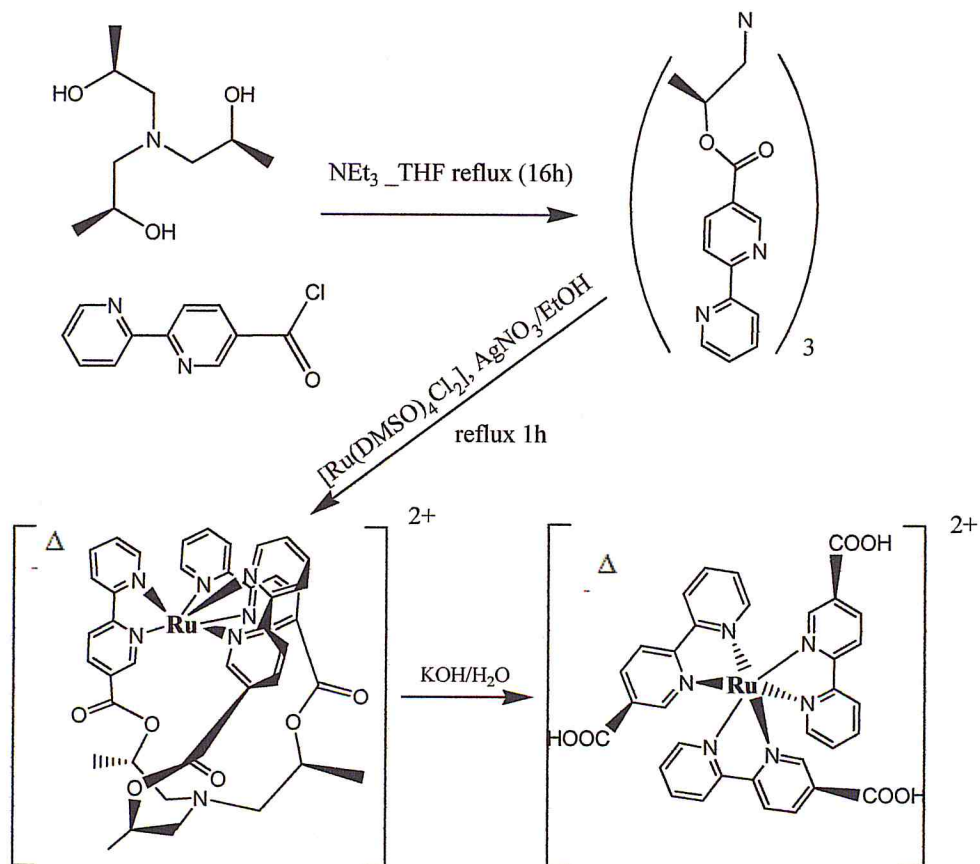


Figure I.5: Réaction de la séparation de diastéréoisomères  $\Delta$  et  $\Lambda$  [29].



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 développement important, cela pour plusieurs raisons parmi lesquelles :

- Le nombre de coordination élevé des terres rares conduit généralement à des structures moléculaires inhabituelles [31-32]. 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 fait l'objet de beaucoup de publications, on cite à titre exemple le travail de Doble et ses collaborateurs [33] 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) car il possède un 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.6).

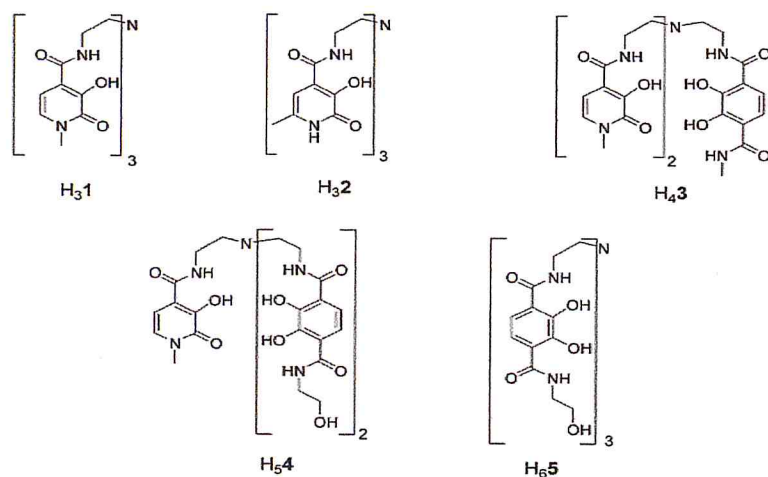


Figure I.6: Structures des ligands utilisés par Doble et ses collaborateurs [33].

Un complexe typique étudié par l'équipe de Doble est représenté sur la figure I.6:

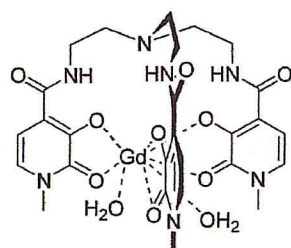


Figure I.7 : Structure d'un complexe de Gadolinium utilisé comme un agent de contraste en IRM [33].

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 Ligand-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.8, et étudié par Piguet et ses collaborateurs [34].

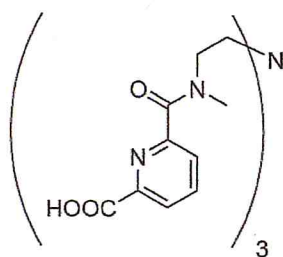


Figure I.8 : La structure de ligand tripode (Me-TREN-tpaa).

Il existe beaucoup d'articles qui sont concentrés sur le développement des matériaux luminescents. Soo-Gyun Roh et ces collaborateurs ont étudié les propriétés photo physiques de luminescence de complexes de lanthanides synthétisés à base d'un dérivé de la coumarine (figure I.9) pour des applications photoniques avancés comme les guides d'onde planaire des amplificateurs et les diodes émettrices de lumière [35].

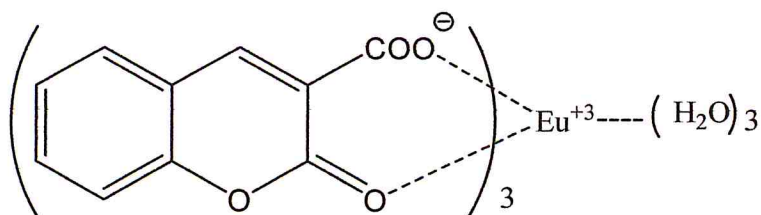
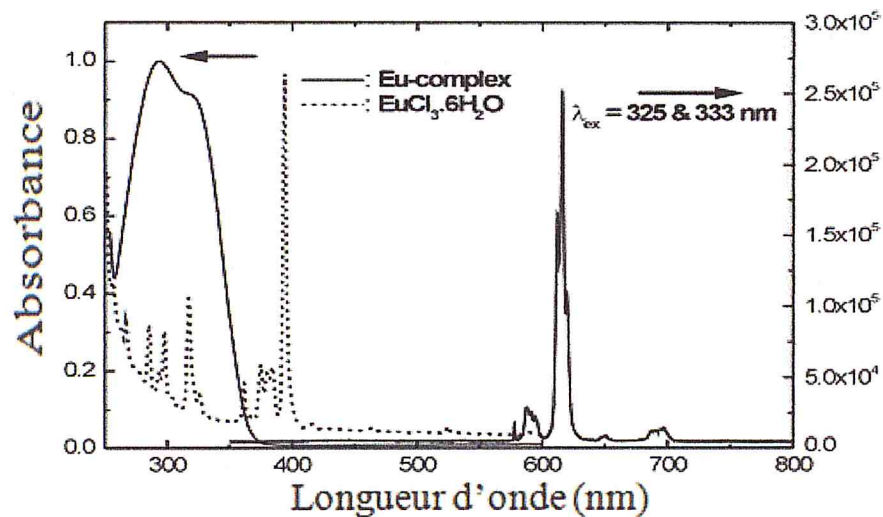


Figure I.9 : Complexe d'Eu III à base de la coumarine-3-carboxylique [35].

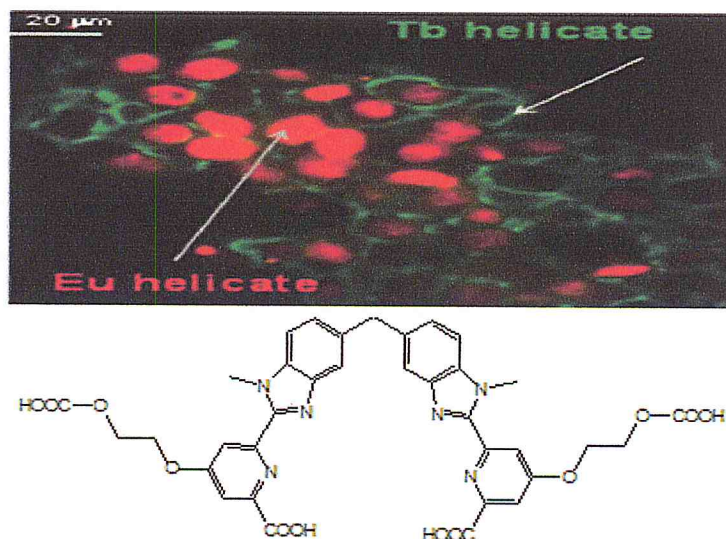


Le spectre d'émission de complexe d'Eu (III) (coumarine-3-carboxylate)<sub>n</sub> (X)<sub>3-n</sub> [36] montre deux bandes de fluorescence. Cependant, ce complexe d'Eu (III) montre exclusivement les bandes d'émission pointues et étroites correspondant aux transitions caractéristiques  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  des ions trivalents d'euporium avec la bande d'émission la plus forte  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  située à 614 nanomètre (figure I.10) [35].



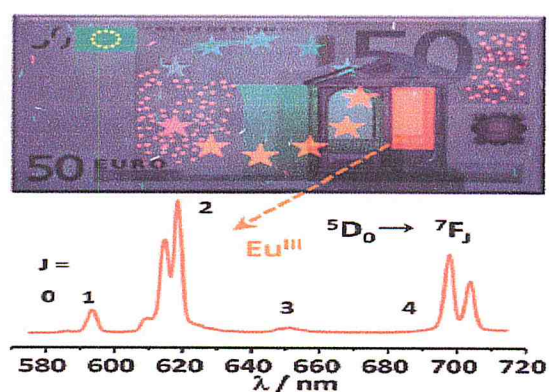
**Figure I.10 :** Les spectres d'absorption UV-visible du sel d'Eu (III) (H<sub>2</sub>O, 0,1 M) et d'un complexe d'Eu (III) à  $\lambda$  (excitation) = 325 et 333 nm à l'état solide [36].

Jusqu'à récemment le travail de microscopie de luminescence pour la détection des sondes biologique a été basé sur les complexes de lanthanide. La figure I.11 décrit la détection immunohistochimique simultanée de deux biomarqueurs exprimés par des cellules de cancer du sein d'une section de tissu humain [37].



**Figure I.11** : la Structure du ligand et le Principe de l'analyse immunohistochimique exprimés par un tissu humain de cancer du sein [38].

Parmi les applications de la luminescence de lanthanide, l'utilisation de ces complexes en tant que composants actifs en encres de sécurité [37]. On cite à titre l'exemple afin d'éviter la contrefaçon des billets de banques on utilise des encres contenant des molécules phosphorescente à base d'Eu III (émission rouge-orange) et d'Eu II (émission bleue et verte) figure I.13.



**Figure I.13** : Billet de cinquante Euro illuminée à 366 nm et le spectre d'émission typique d'un complexe d'Eu III [37].

Notre étude portera sur la synthèse de tels ligands et leurs complexes métalliques. Nous réaliserons une étude spectroscopique des complexes obtenus. Cependant une attention particulière sera accordée aux complexes formés avec l'Europium du fait de leur propriété de fluorescence.

**Bibliographie**

- [1] D. J. Berg, S. J. Rettig, C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113,7, 2528.
- [2] 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.
- [3] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2311.
- [4] J. Xu, S. J. Franklin, D. W. Whisenhunt, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 7245.
- [5] F. Melin, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2005, France.
- [6] Giulia Licini,\* Miriam Mba and Cristiano Zonta, An international journal of inorganic chemistry, 2009, 5265–5277.
- [7] Qin Wang, Kuanzhen Tang, Xiaojie Jin, Xiaoguang Huang, Weisheng Liu, Xiaojun Yao and Yu Tang, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 3431.
- [8] Shoichi Katsuta,\* Yuichi Shimizu, Ryota Takahashi, Naoki Kanaya, Takahiro Imoto and Yasuyuki Takeda, *NewJ. Chem.*, 2012, 36, 1445–1448.
- [9] Nugent, W. A.; Harlow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 6142.
- [10] Laura Favretto, William A. Nugent and Giulia Licini, *Tetrahedron Letters* 43 (2002) 2581–2584.
- [11] Christine A. Black, Jason W. Ucci, Jeremy S. Vorpagel, Matthew C. Mauck and Edward E. Fenlon\*, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 12 (2002) 3521–3523.
- [12] William T. Eckenhoff and Richard Eisenberg, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 13004.
- [13] Nicholas C. Fletcher,\* Ciara' n Martin and Heather J. Abraham, *New J. Chem.*, 2007, 31, 1407–1411.
- [14] Caldwell, J. *Modern Drug Discovery* July/August, 1999, 51–60, and references therein.



- [15] Sidorkin, V. F.; Pestunovich, V. A.; Voronkov, M. G. *Russ. Chem. Rev.* 1980, 49, 414.
- [16] J. M. Lehn and J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.*, 1977, 1, 449–451.
- [17] A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller and H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.*, 1978, 2, 547–549.
- [18] K. Kalyanasundaram, K. Kiwi and M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta*, 1978, 61, 2720–2730.
- [19] J. Hawecker, J. M. Lehn and R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, 1983, 7, 271–277.
- [20] B. Kesanli and W. B. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, 246, 305–326.
- [21] L. Han and M. Hong, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, 8, 406–419.
- [22] M. Heitbaum, F. Glorius and I. Escher, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45, 4732–4762.
- [23] I. Ojima, *Catalytic asymmetric synthesis*, Wiley-VCH, New York, 2000.
- [24] N. Farrell, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 232, 1–4.
- [25] I. Kostova, *Curr. Med. Chem.*, 2006, 13, 1085–1107.
- [26] A. S. Abu-Surrah and M. Kettunen, *Curr. Med. Chem.*, 2006, 13, 1337–1357.
- [27] A. Juris, S. Barigelletti, S. Campagna, V. Balzani, P. Belser and A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 84, 85–277.
- [28] N. C. Fletcher, M. Nieuwenhuyzen and S. Rainey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2641–2648.
- [29] N. C. Fletcher, R. Prabakaran, M. Nieuwenhuyzen and A. Wilson, *Chem. Commun.*, 2002, 1188–1189.
- [30] Nicholas C. Fletcher,\* Ciaran Martin and Heather J. Abraham. *New J. Chem.*, 2007, 31, 1407–1411 | 1407
- [31] O. Guillou, P. Bergerat, O. Kahn, E. Bakalbassis, K. Boubekeur, P. Batail, M. Guillot, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 110.
- [32] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, P. Rey, D. P. Shum, R. L. Carlin, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 4223.

- [33] J. P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, S. Lagrave et J. P. Laurent, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 153–155.
- [34] C. Marchal, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008, France.
- [35] Soo-Gyun Roh, Nam Seob Baek, Kyong-Soo Hong, and Hwan Kyu Kim *Bull. Korean Chem. Soc.* 2004, Vol. 25, No. 3
- [36] Castellani, C. B.; Carugo, O. *Inorg. Chim. Acta* 1989, 159, 15, 7.
- [37] [www.rsc.org/chemicalscience](http://www.rsc.org/chemicalscience) Jean-Claude G. Bünzli and Svetlana V. Eliseeva<sup>cd</sup>. 10.1039/c3sc22126a.
- [38] V. Fernandez-Moreira, B. Song, V. Sivagnanam, A.-S. Chauvin, C. D. B. Vandevyver, M. A. M. Gijs, I. A. Hemmilä, H.-A. Lehr and J.-C. G. Bünzli, *Analyst*, 2010, 135, 42.

*Chapitre II*

*Synthèse et*

*caractérisation d'un*

*ligand tripode à base de*

*la triisopropanolamine*

## II.1. Introduction :

Dans ce chapitre notre intérêt s'est porté sur la synthèse d'un nouveau ligand tripode doté de terminaison de type acide carboxylique. 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 triisopropanolamine avec l'anhydride phtalique. À notre connaissance aucun travail de même nature n'a été publié à ce jour.

## II.2. Synthèse et caractérisation de la N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine (trcbia) :

La préparation de ce ligand trcbia se fait par condensation de la triisopropanolamine avec l'anhydride phtalique, en utilisant le toluène comme solvant.

Le schéma ci-dessous illustre le bilan réactionnel :

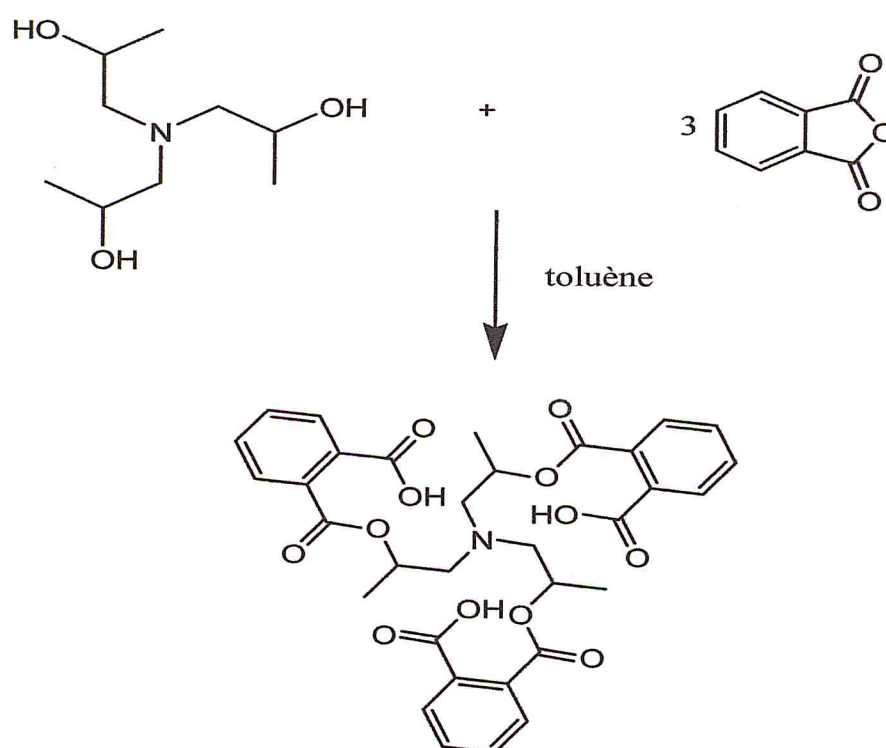


Figure II.1 : Synthèse de la N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine (trcbia)



Mode opératoire :

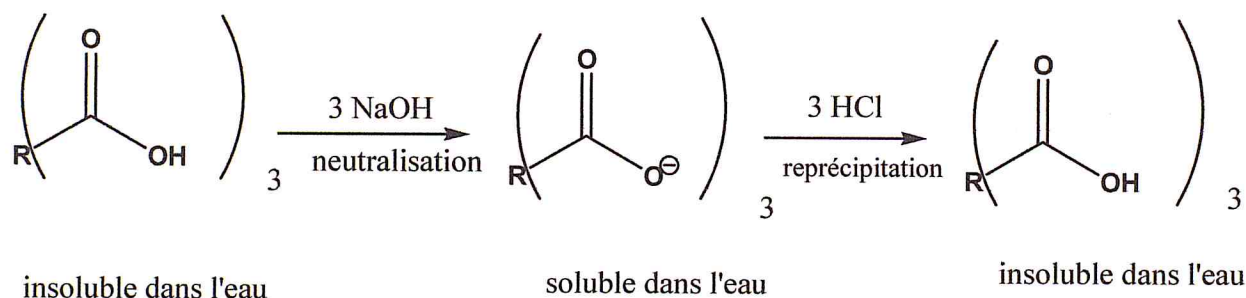
a) Synthèse du ligand *trcbia* :

Dans un ballon monocolle de 250 ml contenant une solution de 2,5 g (13,08 mmol) de la triisopropanolamine dans 20 ml de toluène on introduit une solution de 5,81 g (39,26 mmol) d'anhydride phtalique dans 85 ml de toluène. La solution se colore instantanément en jaune clair. On porte le mélange à reflux pendant 20 heures sous agitation. Après refroidissement à température ambiante on filtre, on obtient un solide blanc-jaunâtre. Ce dernier est recristallisé à froid dans 10 ml de chloroforme et d'éther diéthylique, on filtre et on procède à plusieurs lavage du solide avec l'éther diéthylique pour éliminer les traces de l'anhydride phtalique. Après filtration, on obtient une poudre blanche cristalline ( $m = 5,35$  g,  $n = 8,56$  mmole,  $R = 65,64$  %, point de fusion =  $69^{\circ}\text{C}$ ).

➤ Dosage en retour de la *trcbia* :

Pour confirmer que la réaction d'estérification est totale et s'est fait sur les trois résidus alcool, on dissout 0,5 g de produit formé (0,8 mmole, 1 équivalents) dans 7,5 ml de solution de soude 0,32 M (2,4 mmole, 3 équivalents), après la dissolution de produit on ajoute 7,5 ml de solution d'acide chlorhydrique 0,32 M (2,4 mmole,  $\text{pH} = 0,5$ ), le précipité est filtré, on obtient une poudre blanche cristalline et le pH du filtrat est égal à quatre. Le spectre IR du précipité final est comparé à celui de la *trcbia*.

Le schéma ci-dessous illustre le principe de dosage en retour, confirmant la formation des trois branches :



b) Synthèse du sel de sodium de la trcbia :

On dissout 0,5 g du ligand trcbia (0,8 mmole, 1 équivalents) dans 7,5 ml de méthanol, après la dissolution totale du ligand on ajoute 7,5 ml d'une solution de soude 0,32 M (2,4 mmole, 3 équivalents), on obtient 0,44 g d'une poudre blanche hygroscopique avec un rendement de l'ordre de 86 %.

II.2.1. Résultats et discussions :

a) Synthèse du ligand trcbia :

La réaction de synthèse du ligand trcbia a été suivie par spectroscopie IR. Le ligand trcbia a été caractérisé par spectrophotométrie de vibration dans l'infrarouge et d'absorption électronique dans l'ultraviolet - visible.

La figure II.2 représente une comparaison entre les spectres FTIR du mélange réactionnel à  $t=0$  et le produit final qui est le ligand trcbia. On observe la disparition des bandes caractéristiques de l'anhydride phtalique indiquant que la réaction est totale et que le ligand qui a précipité est pur.

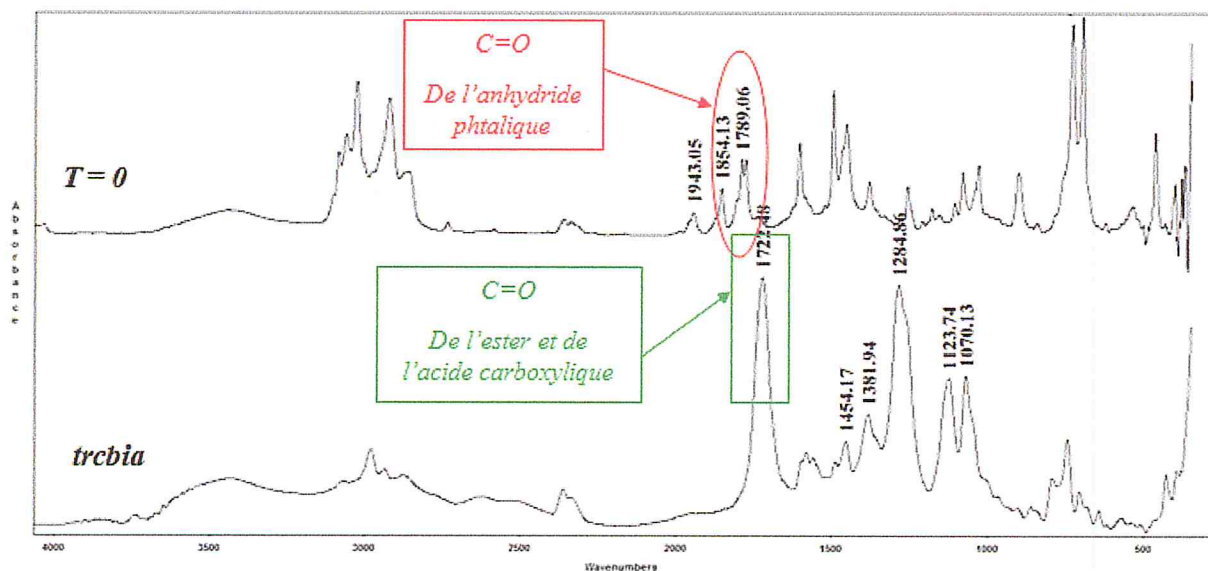


Figure II.2 : Spectres FTIR de comparaison entre le mélange réactionnelle à  $t=0$  et le produit final (trcbia) obtenus en pastille KBr.

Le spectre électronique d'absorption du ligand est représenté sur la figure II.3. Les bandes caractéristiques sont :  $\lambda=227$  nm ( $A= 2,799$ ,  $\epsilon =6997,5$   $\ell$   $\text{cm}^{-1}$   $\text{mole}^{-1}$ ), elle correspond à la transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  de groupement carbonyle conjugué avec un cycle aromatique, la bande centrée à  $\lambda=277$  nm ( $A= 0.574$ ,  $\epsilon = 1435$   $\ell$   $\text{cm}^{-1}$   $\text{mole}^{-1}$ ) correspond à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  d'un cycle aromatique conjugué avec un groupement carbonyle.

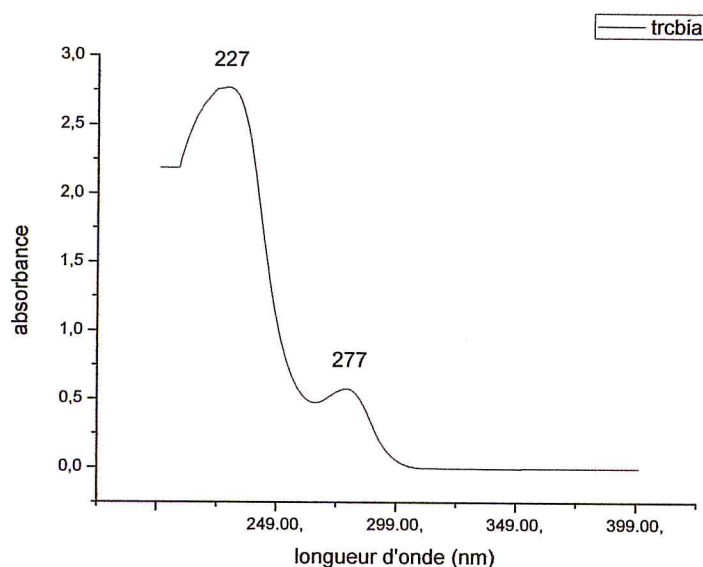


Figure II.3 : Spectre UV-visible de la trcbia dans le méthanol à  $4 \cdot 10^{-4}$  M.

Le spectre FTIR de la trcbia est représenté sur la figure II.4, les bandes caractéristiques sont regroupées dans le tableau I.

Les principales bandes de vibration de trcbia sont :

Dans la région  $3067 \text{ cm}^{-1}$  on observe une bande de faible intensité, due à la vibration d'élongation de la liaison C-H du cycle aromatique. La vibration d'élongation asymétrique ( $\gamma_{as}$ ,  $\text{CH}_3$ ) du groupement méthyle apparaît vers  $2979 \text{ cm}^{-1}$  et les vibrations d'élongation asymétrique



( $\gamma_{as}$  CH<sub>2</sub>) et symétrique ( $\gamma_s$  CH<sub>2</sub>) du groupement méthylène apparaissent respectivement vers 2935 cm<sup>-1</sup> et 2874 cm<sup>-1</sup> et sont de faibles intensités [1].

On observe une bande de forte intensité à 1722 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation du groupement carbonyle de l'ester et de l'acide benzoïque, ainsi que des bandes de faible intensité à 1580 et 1560 cm<sup>-1</sup> qui sont dues à la vibration d'élongation de la liaison C = C aromatique [1].

Les signaux enregistrés à 1490 cm<sup>-1</sup> et 1454 cm<sup>-1</sup> sont attribués aux vibrations de déformation du groupement méthylène [2] et dans la même zone la vibration d'élongation de C-O-H de l'acide carboxylique [1]. A 1381 cm<sup>-1</sup> on observe une bande de moyenne intensité correspondant à la vibration de déformation du groupement méthyle (CH<sub>3</sub>).

Le signal enregistré vers 1284 cm<sup>-1</sup>, ainsi qu'une bande mal séparée vers 1263 cm<sup>-1</sup> sont attribués aux vibrations d'élongation C-O d'un acide carboxylique et de l'ester et une autre bande vers 1070 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-O de l'ester [1].

Une bande de moyenne intensité à 1123 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-N.

La bande à 903 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de déformation d'O-H de l'acide carboxylique et la bande qui apparaît à 744 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison C-H du cycle aromatique 1, 2-disubstitué [1].



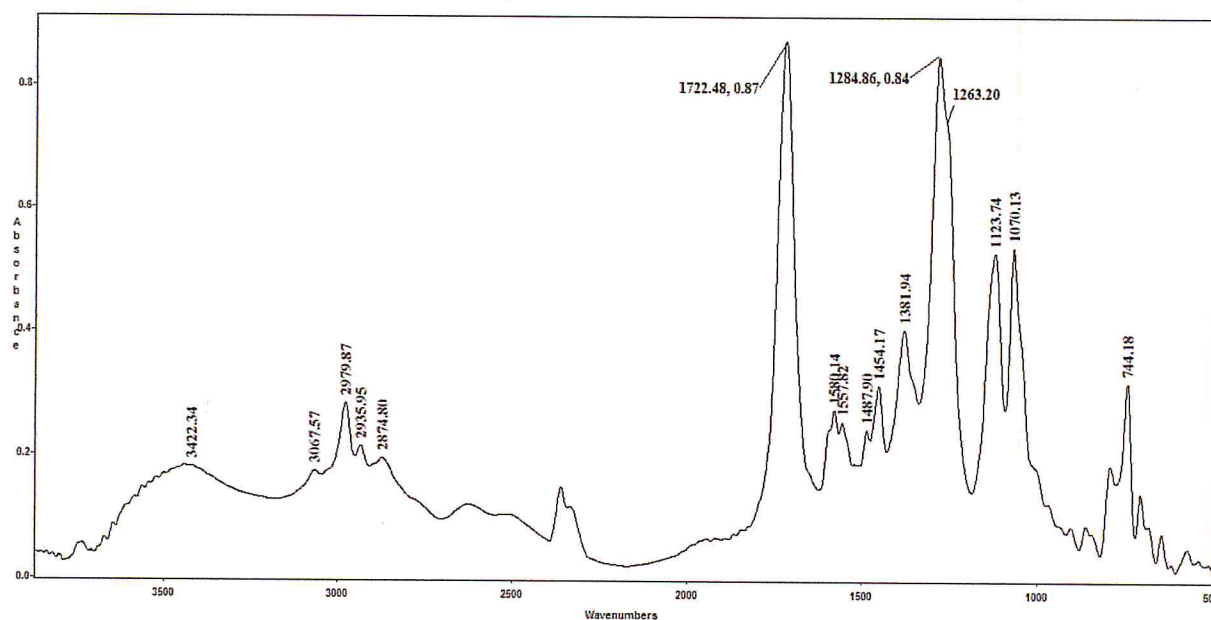


Figure II.4 : Spectre FTIR de la trcbia obtenu en pastille KBr

Afin de vérifier que la réaction d'estérification a été totale et impliquent les trois branche de l'amine de départ, nous avons réalisé un dosage acido-basique. dans une première étape une attaque à la soude forme le sel de sodium de la trcbia soluble dans l'eau, suivie d'une attaque avec une solution de HCl donnant un précipité qui est la forme acide de la trcbia.

La figure II.5 représente une comparaison entre les spectres IR du produit de départ (trcbia) et du produit final après dosage à l'acide chlorhydrique. On observe que les deux spectres sont identiques, indiquant que la succession des réactions de dosage a redonné le produit de départ trcbia.

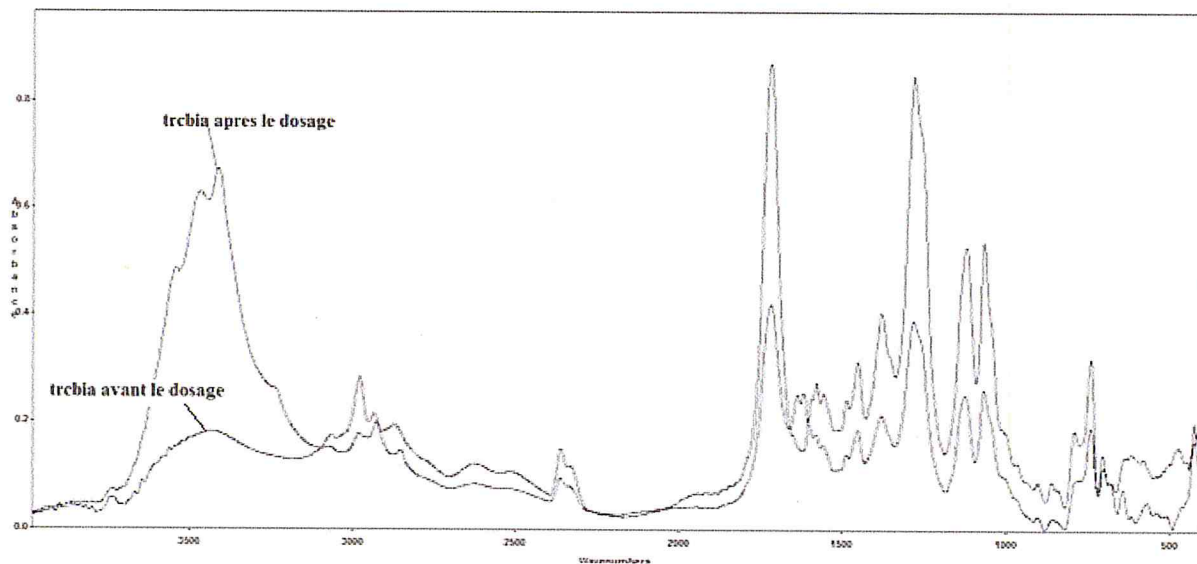


Figure II.5 : Spectres FTIR de comparaisent entre la trcbia avant et après le dosage en retour obtenus en pastille KBr.

Le pH du filtrat obtenu après le dosage en retour (pH = 4) correspond à une quantité d'acide restante égale à  $1,5 \cdot 10^{-6}$  mole ( $10^{-4}$  M), cette quantité est négligeable par rapport à la quantité de départ  $2,4 \cdot 10^{-3}$  mole (0,32 M) ce qui confirme la formation des trois branches :

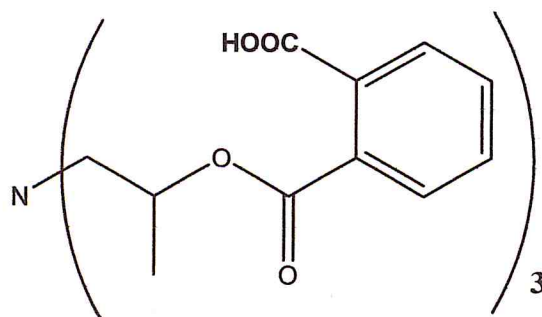


Tableau I : Principales fréquences de vibration de la trcbia

Attributions	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$\nu$ (O-H) d'eau	3422
$\nu$ (C-H) du noyau aromatique	3067
$\gamma_{as}$ (CH <sub>3</sub> )	2979
$\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> )	2935
$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> )	2874
$\nu$ (C=O) ester et de l'acide carboxylique	1722
$\nu$ (C=C) aromatique	1580
	1560
$\delta$ (CH <sub>2</sub> ) et C-O-H de l'acide carboxylique	1490
	1454
$\delta$ (C H <sub>3</sub> )	1381
$\nu$ (C-O) de l'acide carboxylique et de l'ester	1284
	1263
$\nu$ (C-O) ester	1070
$\nu$ (C-N)	1123
$\gamma$ (O-H) de l'acide carboxylique	903
$\delta$ (C-C) aromatique	744

b) Synthèse du sel de sodium de la trcbia :

Le spectre FTIR du sel de sodium de la trcbia est représenté sur la figure II.6 et les bandes caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.

Les principales bandes de vibration du sel de sodium de la trcbia sont :

En plus des bandes caractéristiques de la trcbia on observe l'apparition de bandes de forte intensité vers  $1615\text{ cm}^{-1}$ ,  $1564\text{ cm}^{-1}$  et  $1391\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C=O des ions carboxylates [1,2].

L'apparition de deux bandes vers  $1403\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C=O des ions benzoate, et celle vers  $1050\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O de ces mêmes ions [3].

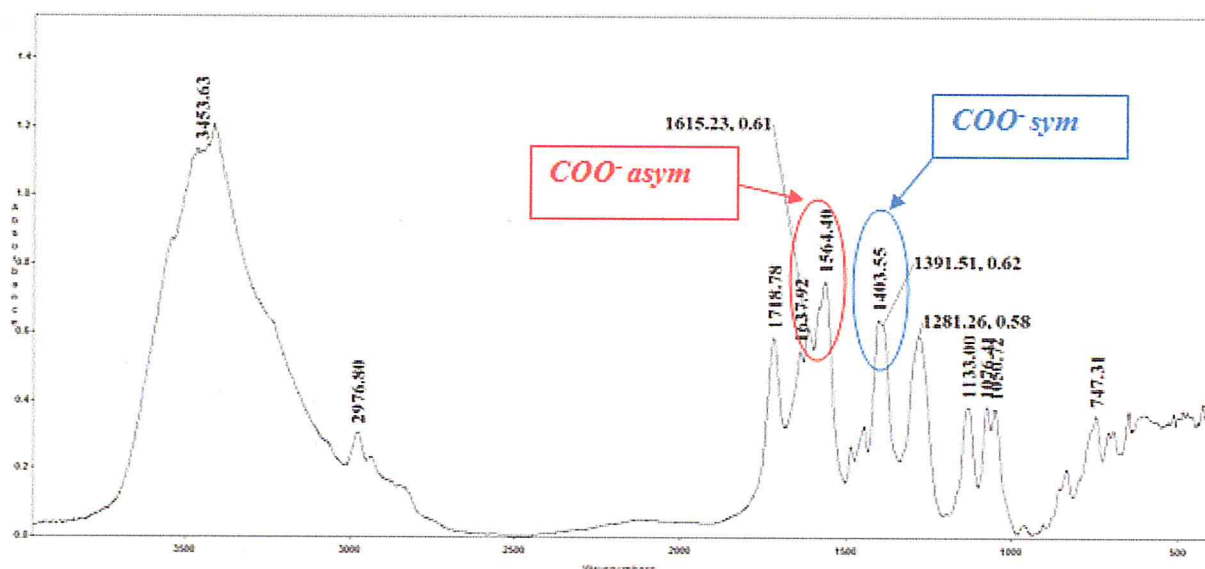


Figure II.6 : Spectre FTIR du sel de sodium de trcbia obtenu en pastille KBr.



Tableau II : Principales fréquences de vibration de la Na<sub>3</sub> (trcbia)

Attributions	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$\nu(\text{C=O})$ ester	1718
$\nu(\text{C=C})$ du cycle aromatique	1637
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1615
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1564
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1391
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1403
$\nu(\text{C-O})$ de l'ester	1284
	1076
$\nu(\text{C-N})$	1133
$\nu(\text{COO}^-)$	1050
$\delta(\text{C-C})$ aromatique	747

### II.3. Conclusion :

Dans ce chapitre, un ligand tripode a été synthétisé avec un rendement élevé, il s'agit de la trcbia. Cette molécule a été obtenue par condensation de la triisopropanolamine avec l'anhydride phtalique, deux produits par ailleurs peu coûteux et de large consommation dans le but d'avoir un ligand heptadentate. 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.

**Bibliographie**

- [1] M. Silverstein, G.C.Basler et T.C.Marill, *Identification spectrométrique des composés organiques, le Boeck et Larcier*, 5<sup>ème</sup> ED. Paris, 1998.
- [2] F. G. Mann, W. J. Pope, *Proc. Roy. Soc.*, London, 1925, 109A, 444.
- [3] E. Regulska et al. / *Journal of Molecular Structure* 744–747 (2005) 353–361.

*Chapitre III*

*Synthèse et*

*caractérisation de*

*complexes de cuivre (II),*

*de fer (III) et*

*d'europium (III)*

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

Les complexes de cuivre sont de plus en plus étudiés du fait de leurs propriétés pharmacologiques potentiellement intéressantes, notamment, anticancéreuses [1], antibactériennes [2] et antifongiques [3]. Ils servent également de modèles pour mimer les systèmes biologiques contenant du cuivre.

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 [4].

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

La spectroscopie de luminescence des complexes des lanthanides a été explorée depuis longtemps [5]. Les spectres montrent des pics très fins à énergie constante d'un complexe à l'autre. Ceci est dû à la très faible interaction entre les ligands et les orbitales f du centre métallique et les transitions observées sont attribuées aux bandes f-f.

La luminescence des complexes d'euporium provient de la transition du premier état excité (5D) vers l'état fondamental (7F) (environ  $17\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ). 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, menant à des séparations d'environ  $5000\ \text{cm}^{-1}$ . De plus, chaque état est légèrement affecté par le champ cristallin, ce qui a pour conséquence de lever la dégénérescence encore plus. Ces effets sont de l'ordre de  $300\ \text{cm}^{-1}$  [6].



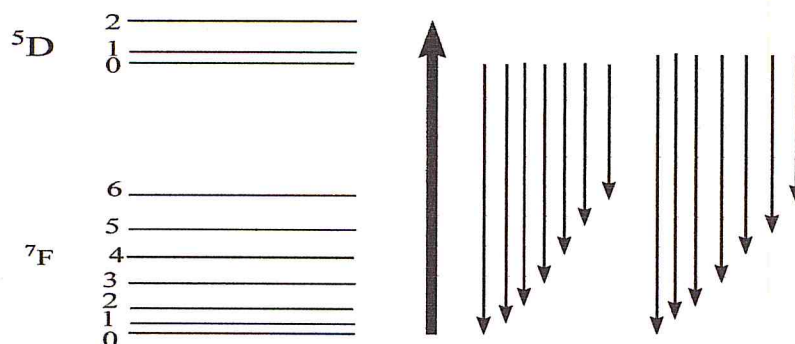


Figure III.1 : Schéma des transitions d'émission possibles pour les complexes d'Eu(III) [6].

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 luminescentes de l'Europium en facilitant le processus de transfert de l'énergie (effet d'antenne) [7].

La figure III.2 montre le mécanisme d'émission de fluorescence des complexes d'euprium (III) (diagramme de Jablonski), tel-que  $S_0$ ,  $S_1$  et  $T_1$  sont l'état fondamental singulet, l'état excité singulet, et l'état triplet respectivement.

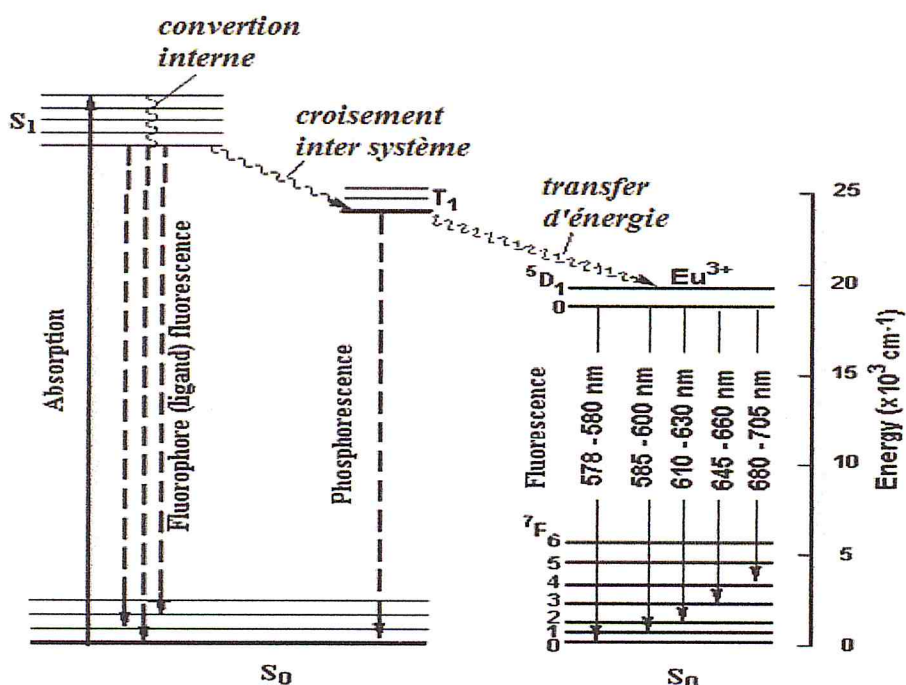


Figure III.2 : Mécanisme d'émission de fluorescence de complexes d'Eu<sup>3+</sup> (diagramme de Jablonski) [8, 9, 10].

Dans ce chapitre on s'est intéressé à la synthèse d'un complexe mononucléaire de Cu (II), de Fe(III) et d'Eu (III) avec le ligand (N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine) (trcbia). L'intérêt de ce dernier complexe est dans sa propriété de fluorescence.

### III.2. Synthèse et caractérisation du complexe de Cu (II) de la N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine:

Ce complexe a été préparé à l'air libre en utilisant le chlorure de cuivre di-hydraté ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) et le ligand sous forme carboxylate trcbia<sup>-3</sup> dans l'eau comme solvant.

Le bilan réactionnel est le suivant :

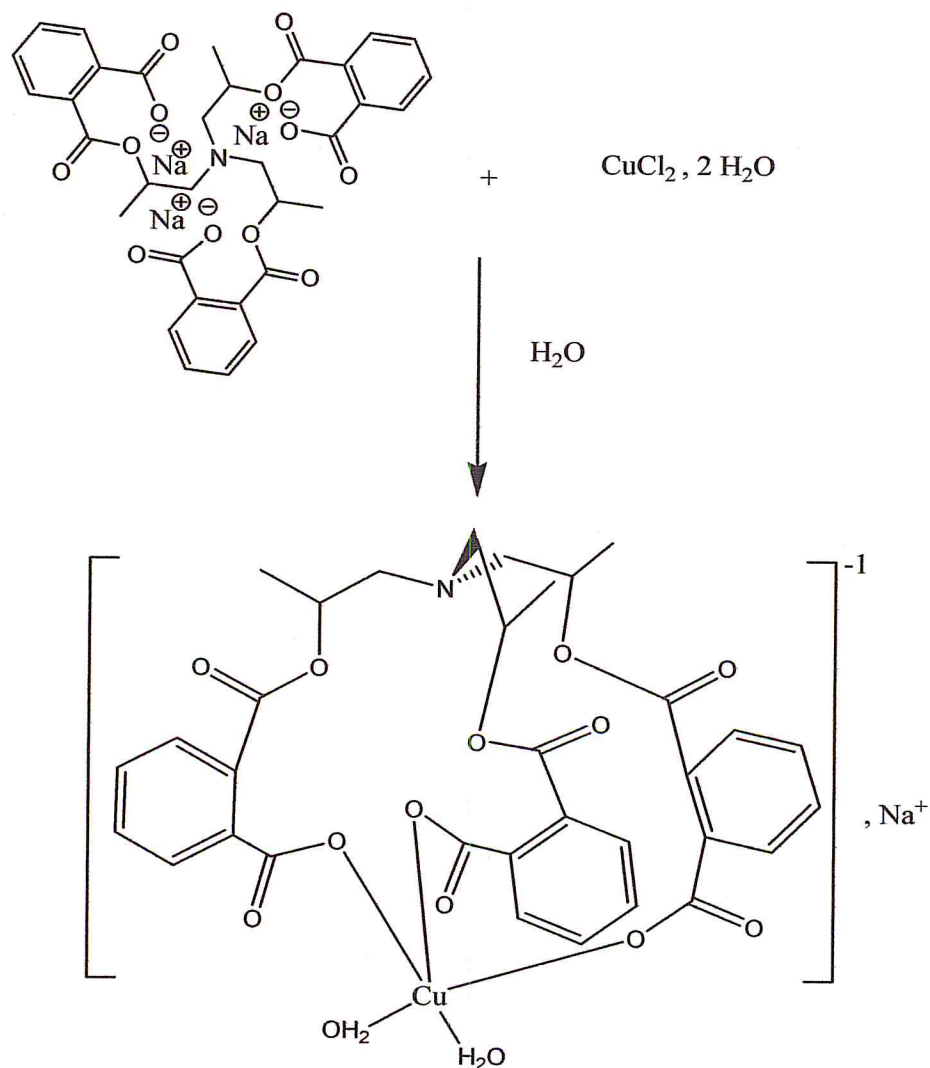


Figure III.3: Synthèse du complexe de Cu (II) de la N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine dans l'eau.

*Mode opératoire :*

À une solution de 0,25 g (1,58 mmole) de  $\text{CuCl}_2$  di-hydraté dans 5 ml d'eau on ajoute une solution de 1g (1,58 mmole) de ligand dans 15 ml d'une solution de soude 0,3 M (4,74 mmole). Dès l'addition de la solution de ligand on obtient un précipité bleu, on agite le mélange à température ambiante durant une heure. On filtre pour obtenir une poudre bleu claire insoluble dans les solvants courants (méthanol, éthanol, éther diéthylique, chloroforme, toluène et l'eau). Nous avons obtenu 1,1 g de produit, avec un rendement calculé par rapport au ligand de 93 %, le point de fusion est égale à 185 C°.

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

Le complexe obtenu se présente sous la forme d'une poudre bleu claire insoluble dans les solvants courants (méthanol, éthanol, éther diéthylique, chloroforme, toluène et l'eau). Il a été caractérisé par spectroscopie d'absorption vibrationnelle dans l'infrarouge.

Le spectre infrarouge du complexe de Cu (II) représenté sur la figure III.4 présente des bandes caractéristiques par rapport à celles du ligand correspondant. Selon la littérature [8,9] la différence  $\Delta\nu$  observée entre les bandes asymétriques et symétriques de l'ion carboxylate peut indiquer la nature de coordination de ce dernier avec l'ion métallique. D'après le spectre FTIR, les bandes à 1616, 1590, 1383  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation de l'ion carboxylate. La différence entre les bandes asymétriques et symétriques est égale à  $\Delta\nu = 233 \text{ cm}^{-1}$  qui suggère un mode de coordination monodenté [11,12]. Par ailleurs, les bandes à 3550  $\text{cm}^{-1}$  et 3475  $\text{cm}^{-1}$  indiquent la coordination de molécules d'eau.



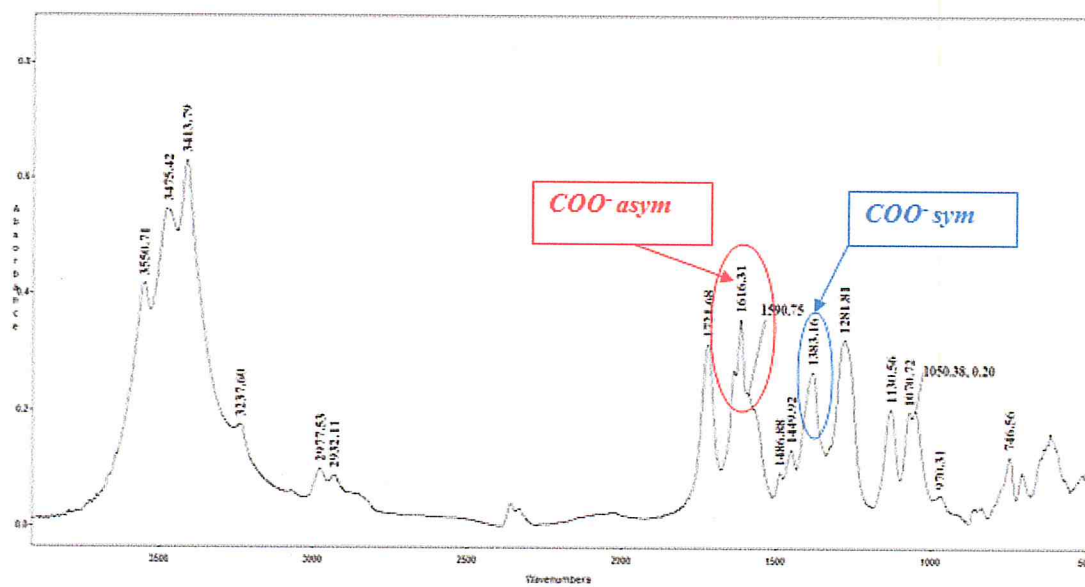
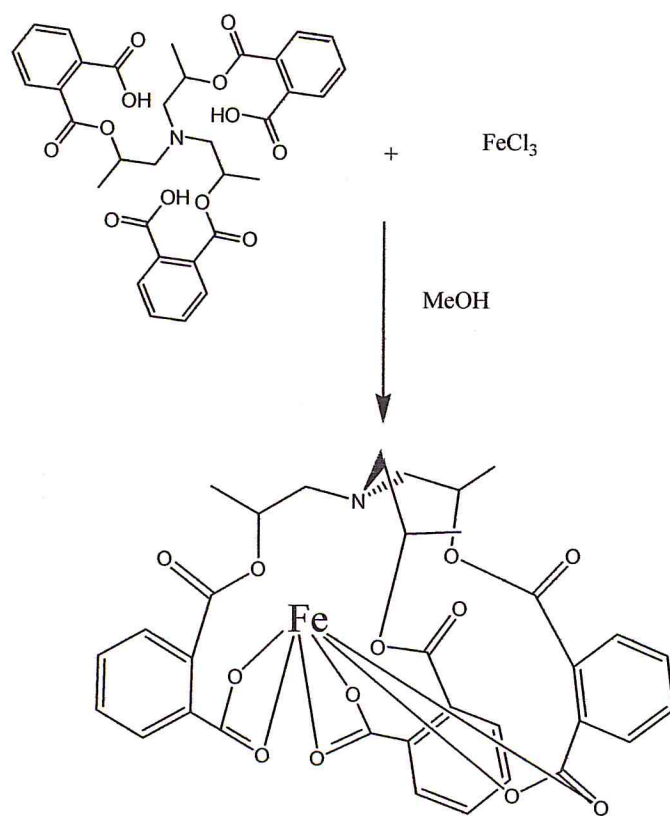


Figure III.4: Spectre FTIR du complexe Na [Cu (trcbia) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] en pastille KBr.

### III.3. Synthèse et caractérisation du complexe de Fe (III) de la N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine :

Ce complexe a été préparé à l'air libre en utilisant le chlorure de fer anhydre ( $\text{FeCl}_3$ )  
et le ligand trcbia dans le méthanol.

Le bilan réactionnel est le suivant :



**Figure III.5 :** Synthèse du complexe de Fe (III) de la N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine.

*Mode opératoire :*

A une solution de 0,125 g (0,7 mmole) de  $\text{FeCl}_3$  anhydre dans 7 ml de méthanol on ajoute une solution de 0,45 g (0,7 mmole) de ligand dans 10 ml de méthanol. Dès l'addition de la solution de ligand le mélange devient marron foncé, on agite le mélange à température ambiante pendant 1 heure. Après évaporation à sec on obtient une poudre jaune-marron. Nous avons obtenu 0,45 g de produit avec un rendement calculé par rapport au ligand de 93 %. Le point de fusion est égal à 138 C°.

**III.3.1. Résultats et discussions :**

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

Le spectre électronique d'absorption du complexe de Fe (III) dans le domaine UV à  $2 \cdot 10^{-4}$  M (figure III.6), présente une bande à  $\lambda = 360$  nm qui correspond à une bande de transfert de charge (TC). A noter que le spectre de  $\text{FeCl}_3$  montre deux bandes à 400 nm et 330 nm ce qui montre le changement des ions qui coordonné avec le fer. Dans le domaine UV le complexe de fer montre une bande à  $\lambda = 237$ nm ( $A = 2.9574$ ,  $\epsilon = 14786$  l  $\text{cm}^{-1}$  mole $^{-1}$ ), correspondant à la transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  du groupement carbonyle qui à été déplacé avec 10 nm avec diminution de leur intensité ce qui confirme la coordination de l'oxygène de groupement carbonyle avec le métal.

Le spectre infrarouge du complexe de Fe (III) représenté sur la figure III.7 présente des bandes caractéristiques par rapport à celles du ligand correspondant. D'après le spectre FTIR, les bandes à 1606, 1582, 1412  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation de l'ion carboxylate. La différence entre les bandes asymétriques et symétriques estimée à  $\Delta\nu = 194$   $\text{cm}^{-1}$  indique un mode de coordination bidenté [11,12]. On observe une diminution de l'intensité de la bande à 1288  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O de l'ester. Ce changement est expliqué par l'interaction entre le métal et l'oxygène de l'ester d'où, probablement que le métal est encapsulé par le ligand.

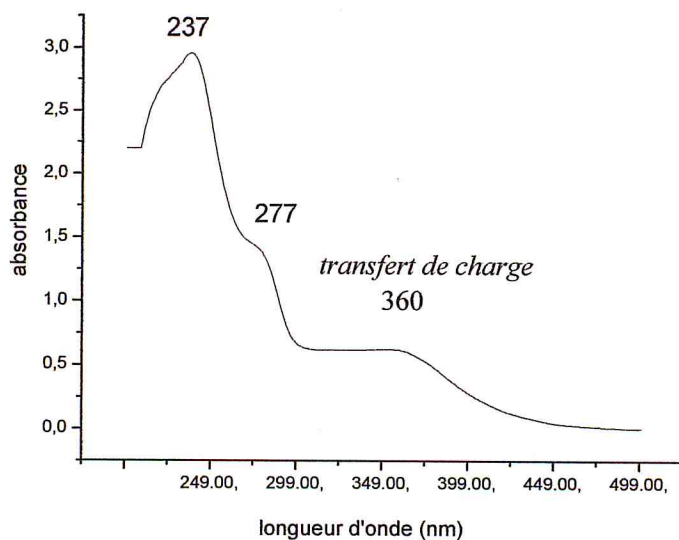


Figure III.6 : Spectre électronique d'absorption dans l'UV-visible du complexe de fer (III) dans le méthanol.

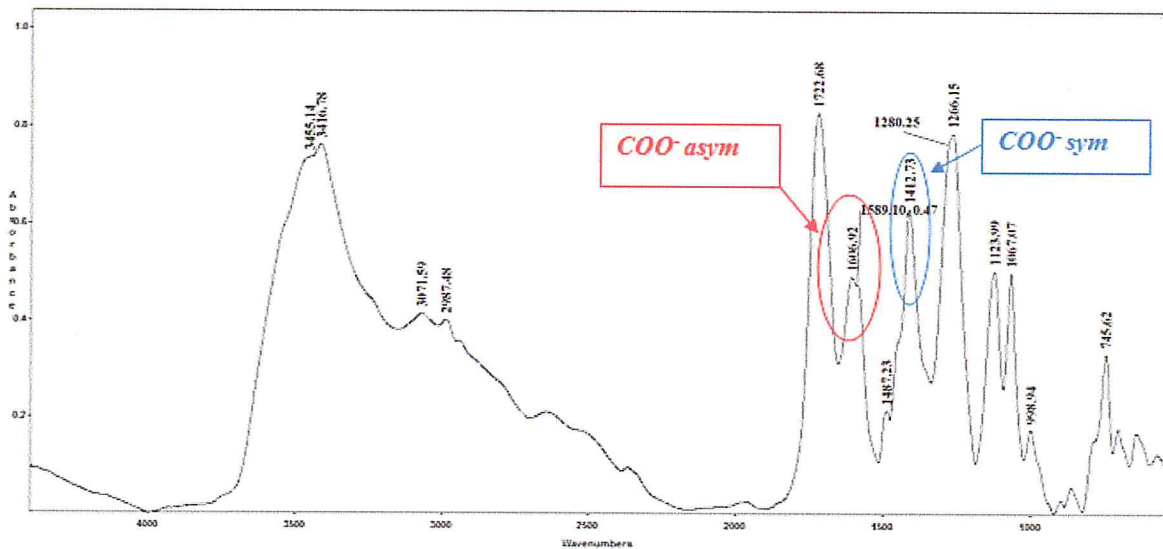


Figure III.7: Spectre FTIR du complexe de fer (III) en pastille KBr.



### III.4. Synthèse et caractérisation du complexe d'Eu (III) de la N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine:

#### III.4.1. Première méthode de synthèse:

Ce complexe a été préparé à l'air libre en utilisant le chlorure d'euporium ( $\text{EuCl}_3$ ) et le ligand trcbia sous sa forme sel de sodium dans l'eau.

Le bilan réactionnel est le suivant :

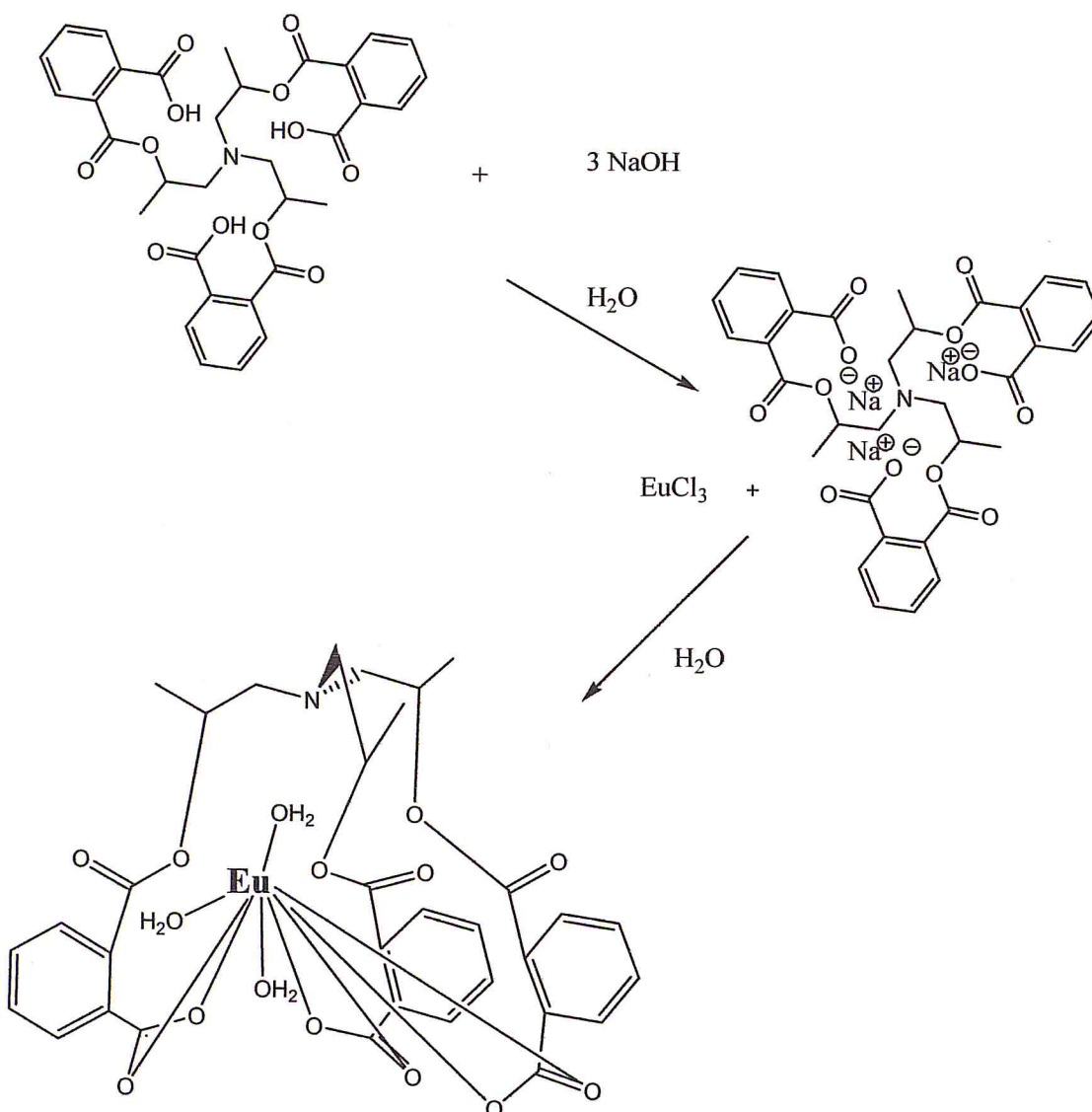


Figure III.8: Synthèse du complexe d'Eu (III) de la N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine dans l'eau.

Mode opératoire :

À une solution de 0,56 g (1,58 mmole) d'EuCl<sub>3</sub> hexahydraté dans 5 ml d'eau on ajoute une solution de 1g (1,57 mmole) de ligand dans 15 ml d'une solution de soude 0,3 M (4,74 mmole). Dès l'addition de la solution de ligand on obtient un précipité blanc, on agite le mélange pendant 1 heure à température ambiante. On filtre pour obtenir une poudre blanche. Nous avons obtenu 1,28 g de produit avec un rendement calculé par rapport au ligand de 96 %. À 220 C° ce complexe commence à se dégrader et il n'a pas été possible de déterminer sa température de fusion. Le filtrat est évaporé et on obtient 58 mg d'une poudre blanche qui contient des résidus du complexe et des sous produits de la réaction.

III.4.1.1. Résultats et discussions :

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

Le spectre électronique d'absorption du complexe d'euporium (III) dans le domaine UV (figure III.9) présente les bandes caractéristiques observées dans le spectre du ligand avec un déplacement de 9 nm de la bande caractéristique à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du groupement carbonyle et diminution de son intensité ce qui confirme la coordination de l'oxygène de groupement carbonyle avec le métal.

Le spectre électronique d'absorption de filtrat représenté sur la figure III.10 montre aussi la présence des bandes du reste de ce complexe.

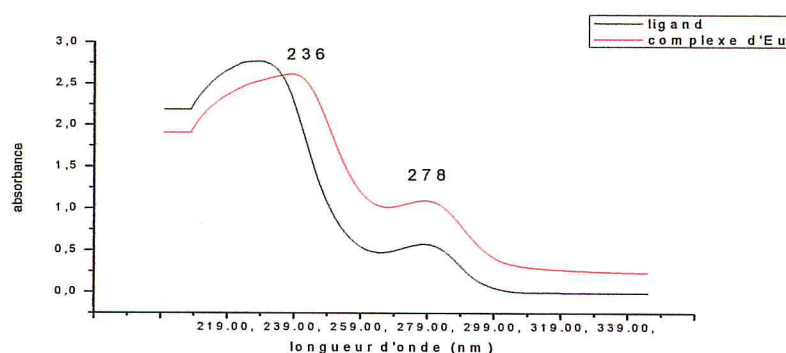


Figure III.9 : Spectre électronique d'absorption dans l'UV du complexe d'Eu dans le méthanol.

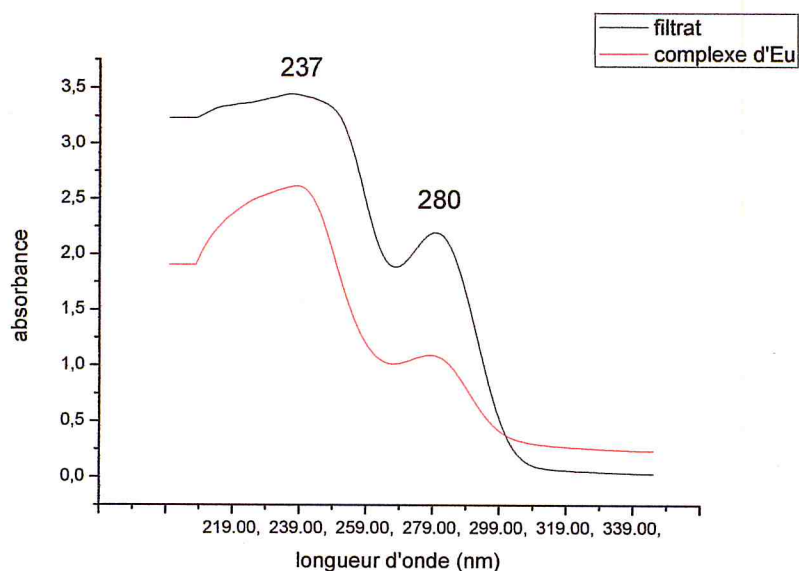


Figure III.10 : Spectre électronique d'absorption dans l'UV du filtrat.

Le spectre infrarouge du complexe représenté sur la figure III.11 présente des bandes caractéristiques par rapport à celles du ligand correspondant. Selon la littérature [11,12] 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 1587, 1564, 1410  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation de l'ion carboxylate. La différence entre les bandes asymétrique et symétrique estimée à  $\Delta\nu = 177 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de coordination bidenté [8,9].

Le spectre infrarouge représenté sur la figure III.12 est celui de la poudre obtenue après évaporation du filtrat. Il montre la présence de quelques bandes de faibles intensités qui caractérisent le complexe. La masse obtenue après évaporation est de 58 mg et sachant que la masse attendue de NaCl sous produit de la réaction est de 39,5 mg le filtrat est donc probablement un mélange de NaCl et du reste du complexe qui n'a pas précipité.

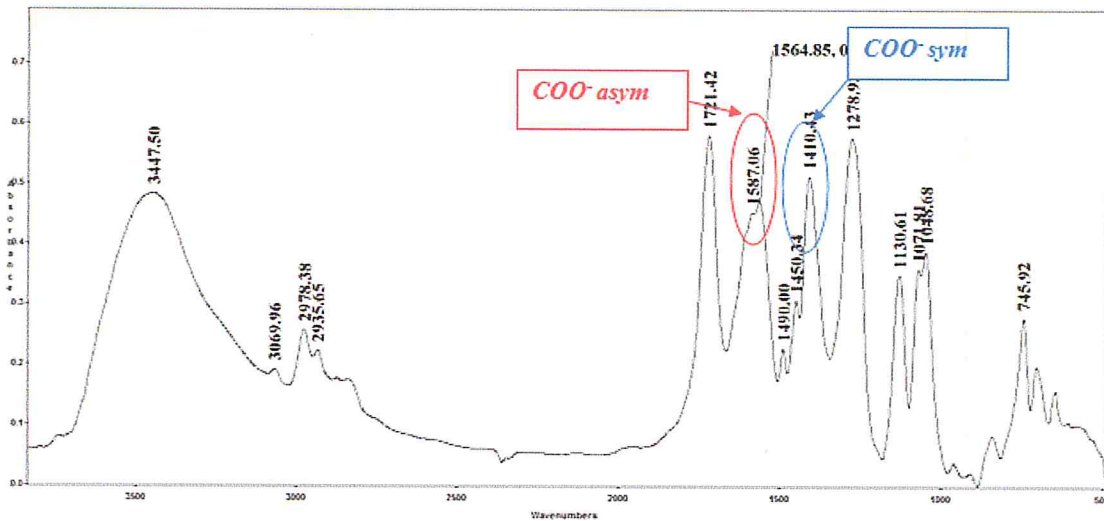


Figure III.11: Spectre FTIR du complexe d'Euprium en pastille KBr.

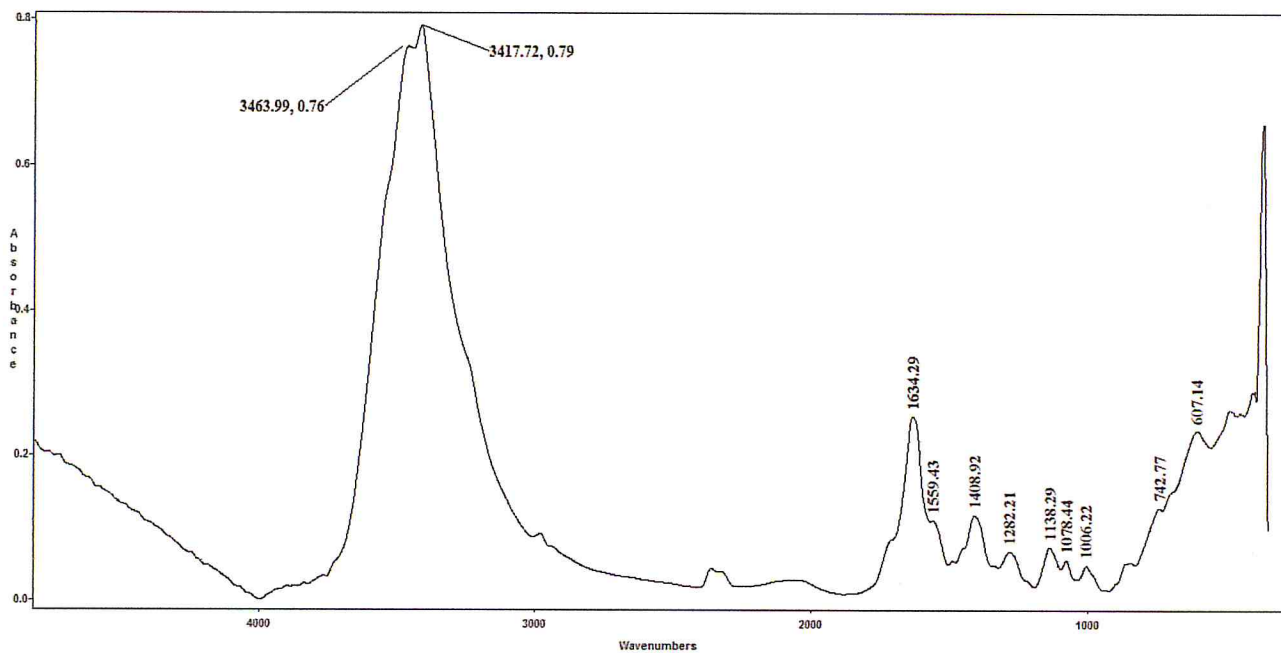


Figure III.12: Spectre FTIR du filtrat en pastille KBr.



La photo représentée sur la figure III.13 est celle d'une solution du complexe d'Euporium dans le méthanol excitée à  $\lambda = 254$  nm à l'aide d'une lampe UV. La coloration rouge qui apparait est due à l'émission de fluorescence du complexe d'euporium.



**Figure III-13:** La solution du complexe d'Euporium dans le méthanol excitée à  $\lambda = 254$  nm.

### III.4.2. Deuxième méthode de synthèse:

Ce complexe a aussi été synthétisé selon un mode opératoire différent. On a utilisé le méthanol comme solvant avec le ligand trcbia sous sa forme acide dans une 1<sup>ère</sup> étape. Dans la 2<sup>ème</sup> étape de la synthèse on a rajouté une quantité adéquate de soude pour former le complexe souhaité.

Le bilan réactionnel est le suivant :

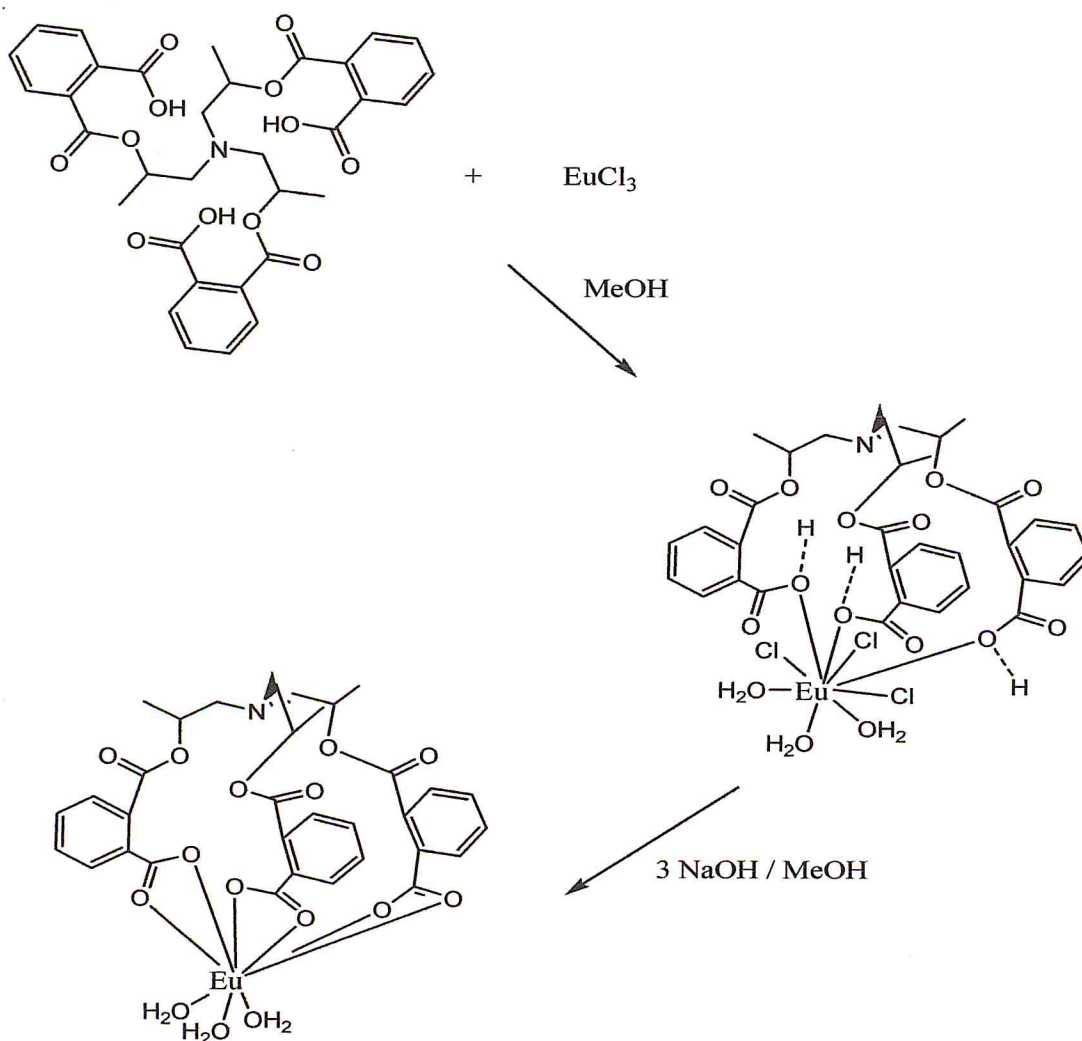


Figure III.14 : Synthèse du complexe d'Eu (III) de la N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine dans le méthanol.

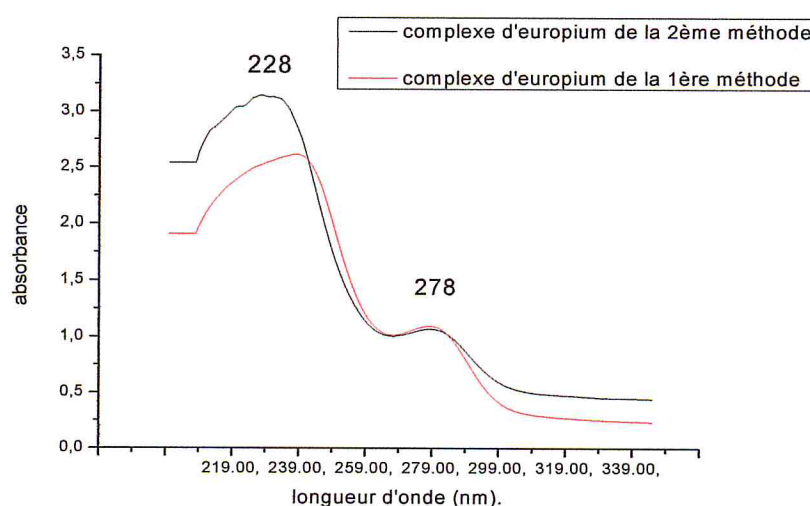
*Mode opératoire :*

À une solution de 0,504 g (1,4 mmol) d'EuCl<sub>3</sub> hexahydraté dans 5 ml de méthanol on ajoute une solution de 0,9 g (1,4 mmole) de ligand dans 10 ml de méthanol. On agite le mélange transparent pendant 1 heure. On ajoute une solution de 0,17 g de NaOH dans 5 ml de méthanol (4,3 mmole). Dès l'addition de la solution dans le mélange précédent on obtient un précipité blanc. On agite le mélange pendant 1 heure. On filtre pour obtenir 0.9 g d'une poudre blanche avec un rendement calculé par rapport au ligand de 96 %. À 220 C° ce complexe commence à se dégrader et il n'a pas été possible de déterminer sa température de fusion.

**III.4.2.1. Résultats et discussions :**

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

Le spectre électronique d'absorption du complexe d'euporium (III) dans le domaine UV (figure III.15) présente les mêmes bandes caractéristiques que celles du complexe obtenu par la première méthode de synthèse. Toutefois, on observe une légère augmentation dans l'intensité de la bande à 228 nm.

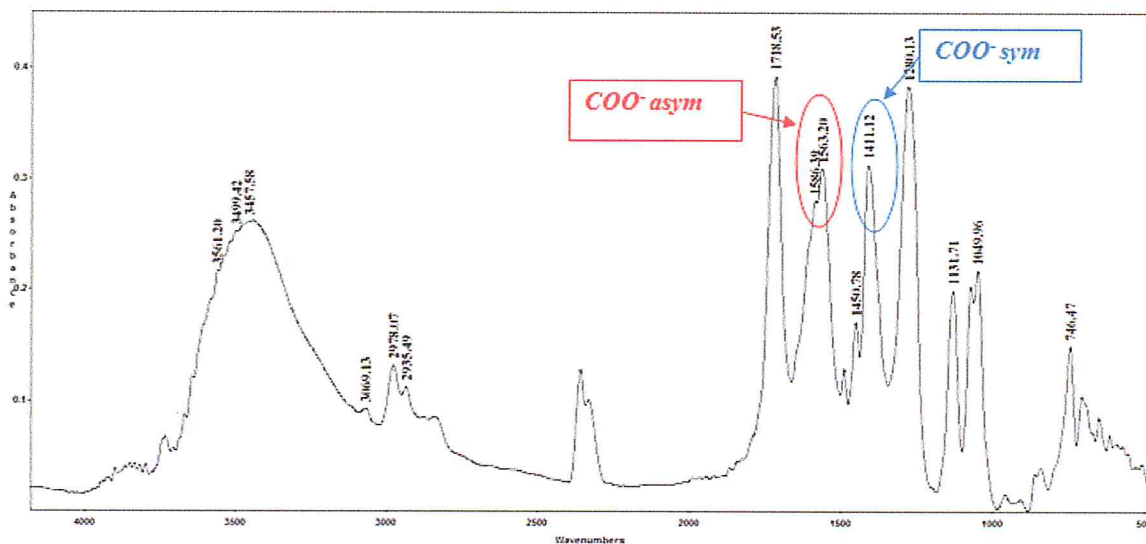


**Figure III.15 :** Spectre électronique d'absorption dans l'UV du complexe d'euporium synthétisé dans la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> méthode, dans le méthanol.



Dans le spectre infrarouge de complexe d'euprium obtenu dans cette méthode représenté sur la figure III.16. D'après le spectre FTIR, les bandes à 1586, 1563, 1411  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation de l'ion carboxylate. La différence entre les bandes asymétriques et symétriques estimée à  $\Delta\nu=175 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de coordination bidenté [11,12]. De même, les bandes à 3561  $\text{cm}^{-1}$  et 3499  $\text{cm}^{-1}$  indiquent la coordination des molécules d'eau.

La figure III.17 représente une comparaison entre les spectres IR des complexes d'euprium synthétisé dans l'eau (1<sup>ère</sup> méthode) et dans le méthanol (2<sup>ème</sup> méthode). On observe les mêmes bandes caractéristiques et donc ces complexes sont identiques.



**Figure III.16 :** spectre infrarouge de complexe d'euprium obtenu dans la 2<sup>ème</sup> méthode.



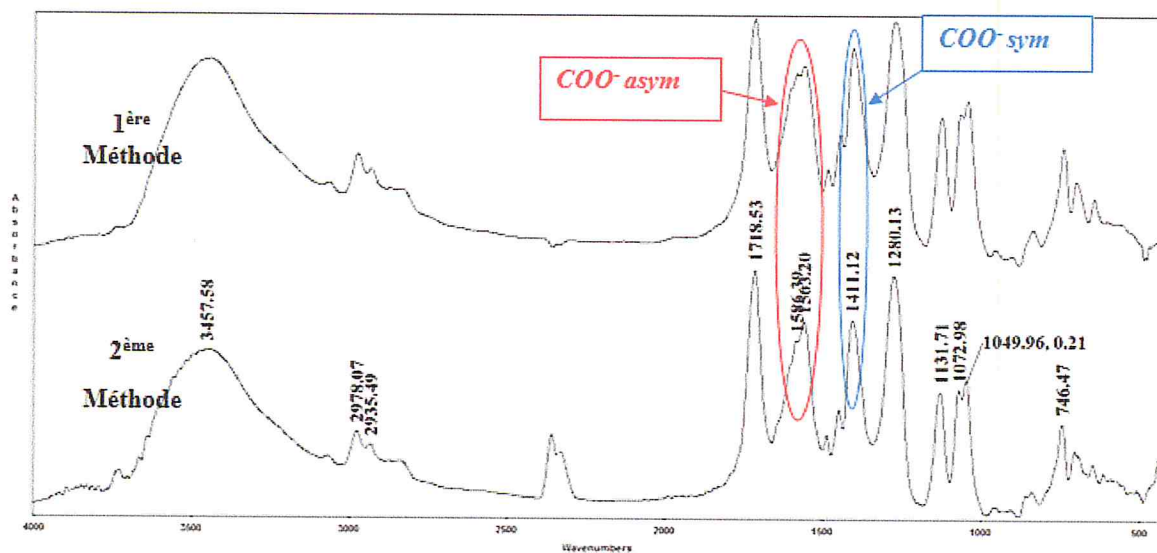


Figure III.17 : Comparaison entre les spectres IR du complexe d'euprium synthétisé dans l'eau et dans le méthanol.

L'excitation de ce complexe avec un rayonnement UV à la longueur d'onde 254 nm a donné la même fluorescence rouge que le complexe synthétisé dans l'eau (1<sup>ère</sup> méthode).

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

Dans ce chapitre, notre objectif consiste à préparer des complexes du Cu (II), de Fe (III) et d'Eu (III) avec le ligand trcbia. Ce dernier est intéressant du fait qu'il est susceptible d'être fluorescent.

Les analyses spectroscopiques relatives à ces trois complexes sont en accord avec les structures proposées. Dans tous les cas les rendements de synthèse obtenus sont élevés.

Concernant les modes de coordination, les spectres IR indiquent un mode de coordination monodenté pour le complexe de Cu et un mode de coordination bidenté dans le cas du fer (III).

Dans le cas du complexe d'euporium avec le ligand trcbia les données tirées des spectres FTIR indiquent que l'ion Eu (III) a formé des liaisons bidentées avec les résidus carboxylates avec la présence de molécules d'eau de coordination.

L'excitation de ce complexe avec un rayonnement UV à la longueur d'onde 254 nm a donné une fluorescence rouge caractéristiques des complexes de l'euporium.

Dans tous les cas cette étude préliminaire nécessite un complément d'analyses.

**Bibliographie**

- [1] R.Cini, G.Tamasi, S.Defasio and M.B. Hursthouse, *J .inorg Biochem.*, 2007, 101,8, 1140-1152.
- [2] G.G.Mohamed, *spectrochim.Acta .*, 2006, 64, 188 -195.
- [3] B.Dudova, D.Hudecova, R.pokorny, M.Mickova, M.palicova, P.Segl'a et M.Melnik, *Folia Microbiol.*, 2002, 47 ,3, 225 -229.
- [4] C. Marchal, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008, France.
- [5] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (1968) Maison d'édition: Wiley Interscience, New-York, USA.
- [6] J-C. G. Bünzli, N. André, M. Elhabiri, G. Muller, C. Piguet (2000) *J. Alloys Comp.* 303-304, 66-74.
- [7] 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.
- [8] Pu, Lin. Synthesis and study of binaphthyl-based chiral dendrimers. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 2003, 155(1-3), 47-55.
- [9] Prasanna de Silva, A. Bright spies for chiral molecules. *Nature* 1995, 374(6520), 310-11.
- [10] Beer, G.; Rurack, K.; Daub, J. Chiral discrimination with a fluorescent boron-dipyrromethene dye. *Chemical Communications* 2001, (12), 1138-1139.
- [11] L. Wen , D. Wang , C. Wang , F. Wang , D. Li , K. Deng, *Journal of Solid State Chemistry*, 2009,182,574–579 .
- [12] M. Bera, A. B.S. Curtiss, G. T. Musie, D. R. Powell, *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, 11, 1033–1036.

### *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 la synthèse d'un nouveau ligand tripode de type acide carboxylique. Sa formation a été obtenue par la réaction entre la triisopropanolamine et l'anhydride phtalique. L'objectif poursuivi était de synthétiser et de caractériser de nouveaux complexes de cuivre (II), de Fer (III) et d'Europium (III) à partir de ce ligand.

La synthèse du ligand N1, N1, N1-tris (O-carboxybenzoate d'isopropyle) amine « trcbia » a été réalisée avec succès, avec un bon rendement de l'ordre de 65%. Le spectre infrarouge de la trcbia indique clairement l'apparition de la bande de l'ester et la disparition de celle de l'anhydride phtalique. Le spectre infrarouge de la trcbia après son dosage en retour par la soude et l'acide chlorhydrique a confirmé la formation des trois branches acide et donc que la réaction d'estérification a été totale.

Toutefois, ces résultats doivent être complétés par une analyse RMN du proton pour confirmer la structure du ligand.

Dans le dernier chapitre la synthèse de complexes métallique a été abordée. La réaction de formation du complexe de cuivre (II) a donné un rendement élevé de l'ordre de 93%. L'analyse du spectre infrarouge a montré que le mode de coordination du métal avec les ions carboxylates du ligand est monodenté.

La réaction de complexation de la trcbia avec le Fer (III) et l'Europium (III) a aussi donné de bons rendements, de l'ordre de 93% et 96% respectivement. En comparant les spectres infrarouges des complexes et du ligand on a confirmé que le mode de coordination des ions carboxylates du ligand avec le métal est bidenté.

Dans le cas de complexe d'Europium, le test d'excitation avec un rayonnement UV à la longueur d'onde 254 nm a donné une fluorescence rouge caractéristiques des complexes de l'euporium.

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.



## 1. REACTIFS ET SOLVANTS

### 1.1. Réactifs

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







**Tableau (1) : Les différents réactifs utilisés pour la synthèse avec leurs fiches technique**

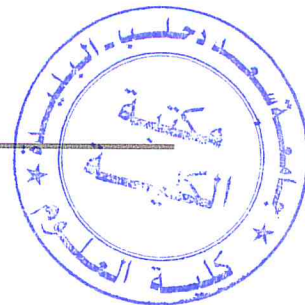
Réactifs	Masse molaire (g /mole)	Origine
Triisopropanolamine	191.24	ALDRICH
Anhydride phtalique	148 .11	PANREAC
Soude	40	PANREAC
CuCl <sub>2</sub> di-hydraté	170.45	RIEDEL-DEHAËN
EuCl <sub>3</sub> hexahydraté	366,41	SIGMA-ALODRICH
FeCl <sub>3</sub> anhydre	162,21	FLUKA

### 1.2. Solvants

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

**Tableau (2) : Origine des solvants utilisé**

Solvants	Température d'ébullition (°C)	Origine	Remarque
Ethanol	79	SIGMA-ALODRICH	
Méthanol	65	PANREAC	
Chloroforme	61	SIGMA-ALODRICH	
Ether diéthylique	35	SIGMA-ALODRICH	
Toluène	102	SIGMA-ALODRICH	 



## **2. TECHNIQUES UTILISES:**

### **1.1. Spectroscopie 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 1 cm d'épaisseur.

### **2.2. Spectroscopie infrarouge**

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

### **2.3. Tests de la fluorescence :**

Les testes sont fait dans le méthanol à température ambiante à l'aide d'une lampe UV-254 nm BIOBLOCK SCIENTIFIC VL.4.C, les cellules sont en quartz de 1 cm d'épaisseur.