

SOMMAIRE

Introduction	1
PARTIE EXPERIMENTALE	2
❖ GENERALITE	3
A°) Synthèse des ligands	3
1°) Préparation du ligand H_1L_A	3
2°) Préparation du ligand H_2L_B	4
3°) Préparation du ligand H_2L_C	5
B°) Synthèse des complexes	6
1°) Synthèse d'un complexe de Nickel à partir de H_1L_A	6
2°) Synthèse d'un complexe de Cuivre à partir de H_2L_C	6
3°) Synthèse d'un complexe de Nickel à partir de H_2L_C	7
4°) Synthèse d'un complexe de Cobalt à partir de H_2L_C	7
5°) Synthèse d'un complexe de Zinc à partir de H_2L_C	7
RESULTATS ET DISCUSSIONS	8
C°) Etudes des ligands	9
1°) Etude du ligand H_2L_B	9
2°) Etude du ligand H_2L_C	12
D°) Etudes des complexes	17
a°) Etude du complexe $(H_2L_C)_2(CuCl_2)_3$	19
b°) Etude du complexe $[Ni(H_2L_C)Cl_2] \cdot H_2O$	21
c°) Etude du complexe $[Co(H_2L_C)_3(CH_3COO)_2]$	22
d°) Etude du complexe $[Zn(H_2L_C)(CH_3COO)]_2$	23
CONCLUSION	26
REFERENCES	27

Figure 1 : Spectre IR du ligand H_2L_B

9

Figure 2 : Spectre RMN du ^{13}C du ligand H_2L_B 10

Figure 3 : Spectre DEPT 135° du ligand H_2L_B 11

Figure 4 : Spectre RMN 1H du ligand H_2L_B 12

Figure 5 : Spectre IR du ligand H_2L_C

13

Figure 6 : Spectre RMN du ^{13}C du ligand H_2L_C 14

Figure 7 : Spectre DEPT 135° du ligand H_2L_C 15

Figure 8 : Spectre RMN du 1H du ligand H_2L_C 16

Figure 9 : Spectre IR du complexe $(H_2L_C)_2(CuCl_2)_3$

19

Figure 10 : Spectre basses fréquences du complexe $(H_2L_C)_2(CuCl_2)_3$ 20

Figure 11 : Spectre IR du complexe $[Ni(H_2L_C)Cl_2] \cdot H_2O$ 21

Figure 12 : Spectre IR du complexe $[Co(H_2L_C)_3(CH_3COO)_2]$ 22

Figure 13 : Spectre IR du complexe $[Zn(H_2L_C)(CH_3COO)]_2$ 23

Figure 14 : Spectre IR basses fréquences du complexe $[Zn(H_2L_C)(CH_3COO)]_2$ 25

Tableau 1 : Attribution des signaux du spectre RMN du ^{13}C du ligand H_2L_B 10

Tableau 2 : Attribution des signaux du spectre RMN du 1H du ligand H_2L_B 12

Tableau 3 : Attribution des signaux du spectre RMN du ^{13}C du ligand H_2L_C 14

Tableau 4 : Attribution des signaux du spectre RMN du 1H du ligand H_2L_C 16

Tableau 5 : Résultats C, H, N des complexes préparés 18

Schéma I : Structure du complexe $(H_2L_C)_2(CuCl_2)_3$

20

Schéma II : Structure du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}_\text{C})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	22
Schéma III : Structure du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}_\text{C})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	23
Schéma IV : Structure du complexe $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}_\text{C})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$	25

RESUME

Dans ce présent travail nous avons préparé trois ligands polydentates :

- l'Acide -(4,6-diméthyl)-2-thiopyrimidinyl acétique ($\text{H}_1\text{L}_\text{A}$),
- le 6,14-Bis-(1-hydroxy-éthylidène)-5, 7, 13, 15 tétraoxodibenzo cyclododécène-8, 16-dione ($\text{H}_2\text{L}_\text{B}$) et
- le(E)-N'-(2-hydroxybenzylidene)-2-(diméthylamino) acétohydrazide ($\text{H}_2\text{L}_\text{C}$), pouvant loger un ou plusieurs éléments métalliques.

Cinq complexes de métaux de transition ont été synthétisés à partir de ces ligands que sont le ($\text{H}_2\text{L}_\text{B}$) et le ($\text{H}_2\text{L}_\text{C}$).

Dans une première étape, nous avons utilisé différentes techniques d'analyses (mesure du point de fusion, spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire du ^1H et du ^{13}C et DEPT 135°) pour établir la structure des ligands.

Dans une deuxième étape, les complexes obtenus sont étudiés et des structures ont été proposées sur la base des analyses élémentaires et de leurs données infrarouge.

Les structures proposées sont toutes discrètes, les ligands se comportant comme polydentates. L'environnement autour des métaux est tétraédrique ou octaédrique sauf pour le complexe C2 dans lequel une des structures proposées contient des atomes de cuivre à environnement pentagonal.

INTRODUCTION

La chimie des complexes des métaux de transition avec les ligands organiques à plusieurs sites donneurs a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années [1, 2, 3].

Les complexes qui contiennent deux ou plusieurs centres métalliques très proches ont des propriétés très importantes [4, 5]. Sous l'angle de la coordination sélective des différents atomes électro-donneurs Fenton et *coll.* [6], Bailey et *coll.* [7], J. Powell et *coll.* [8] de même que Schefantz et *coll.* [9] ont étudié une large variété de complexes. En effet il est prouvé que beaucoup de protéines ont une paire d'ions cuivriques avec un couplage antiferromagnétique [10].

L'objectif de ce présent travail est la synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands et de leurs complexes avec des métaux de transition tels que le Cuivre, le Nickel, le Cobalt et le Zinc. Ainsi trois ligands polydentates: l'acide -(4,6-diméthyl)-2-thiopyrimidinyl acétique (**H₁L_A**), le 6,14-bis-(1-hydroxy-éthylidène)-5, 7, 13, 15 -tétraoxodibenzo cyclododécène-8, 16-dione (**H₂L_B**) et le (E)-N'-(2-hydroxybenzylidène)-2-(diméthylamino) acétohydrazide (**H₂L_C**) ont été synthétisés. Deux de ces ligands sont caractérisés par différentes techniques spectroscopiques [11, 12] et sont utilisés pour préparer les complexes :

- 1- $\text{Ni}(\text{H}_1\text{L}_\text{A})\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: **C1.**
- 2- $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}_\text{C})_2\text{Cl}_6$: **C2.**
- 3- $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}_\text{C})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: **C3.**
- 4- $\text{Co}(\text{H}_2\text{L}_\text{C})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$: **C4.**
- 5- $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}_\text{C})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$: **C5.**

Ces complexes ont été ensuite caractérisés par mesures physiques (analyses élémentaires ; température de fusion) et spectroscopiques (Infrarouge, Résonance Magnétique Nucléaire ¹H et ¹³C).

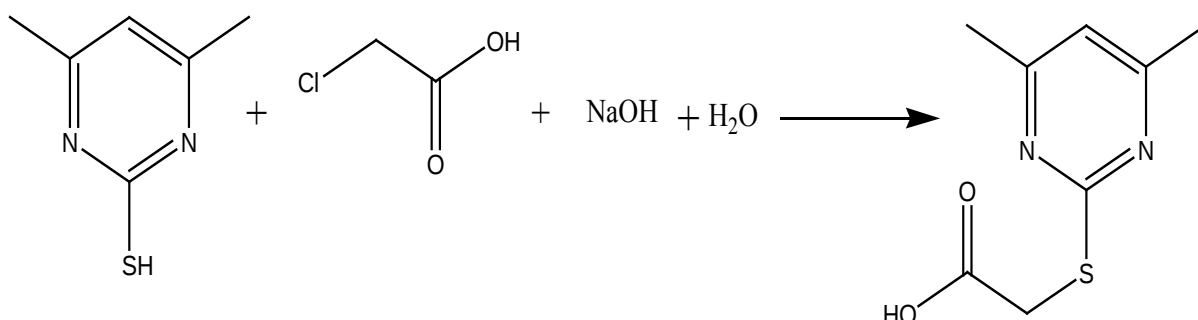
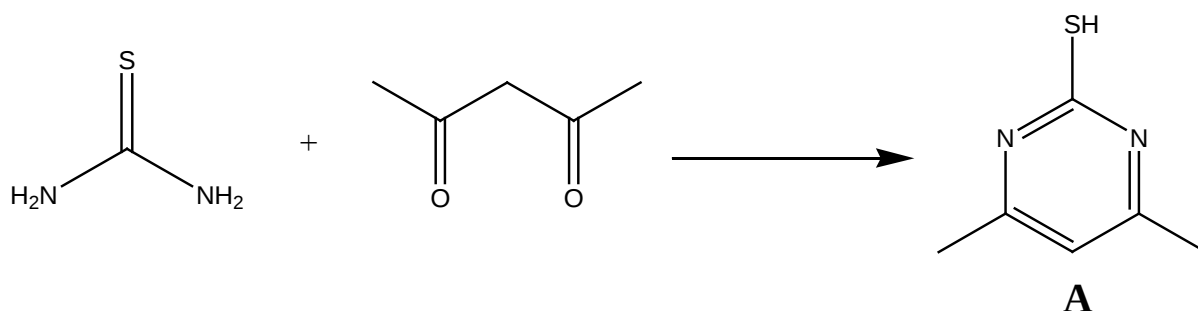
PARTIE EXPERIMENTALE

❖ GENERALITE

Tous les produits chimiques sont utilisés sans autres purification. Les sels de métal qui sont utilisés sont des chlorures ou des acétates. Les spectres RMN ont été enregistrés à l'aide d'un appareil spectromètre Bruker 400 au laboratoire de chimie Organique, département de chimie Organique (Faculté des Sciences Université de Vigo, Espagne), les spectres Infrarouge ont été enregistrés au département de Physique de la faculté des Sciences et techniques de l'UCAD à l'aide d'un spectromètre Nicolet 5SXC FT-IR, dans du Nujol. Les analyses élémentaires de C, H, N ont été effectuées à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg.

A°) Synthèse des Ligands

1°) Préparation du ligand : Acide -(4,6-diméthyl)-2-thiopyrimidinyl acétique : H_1L_A



Mode opératoire :

Un mélange contenant 26 mmol (2 g) de thio-urée, 26 mmol (2,5 g) de penta-2,4-dione et 20 ml d'éthanol est porté à reflux pendant 2 heures. Le mélange est refroidi et on y ajoute une solution de 3,4 ml de HCl concentré tout en agitant doucement. On porte de nouveau la solution à reflux pendant 1 heure avant de la laisser reposer toute la nuit.

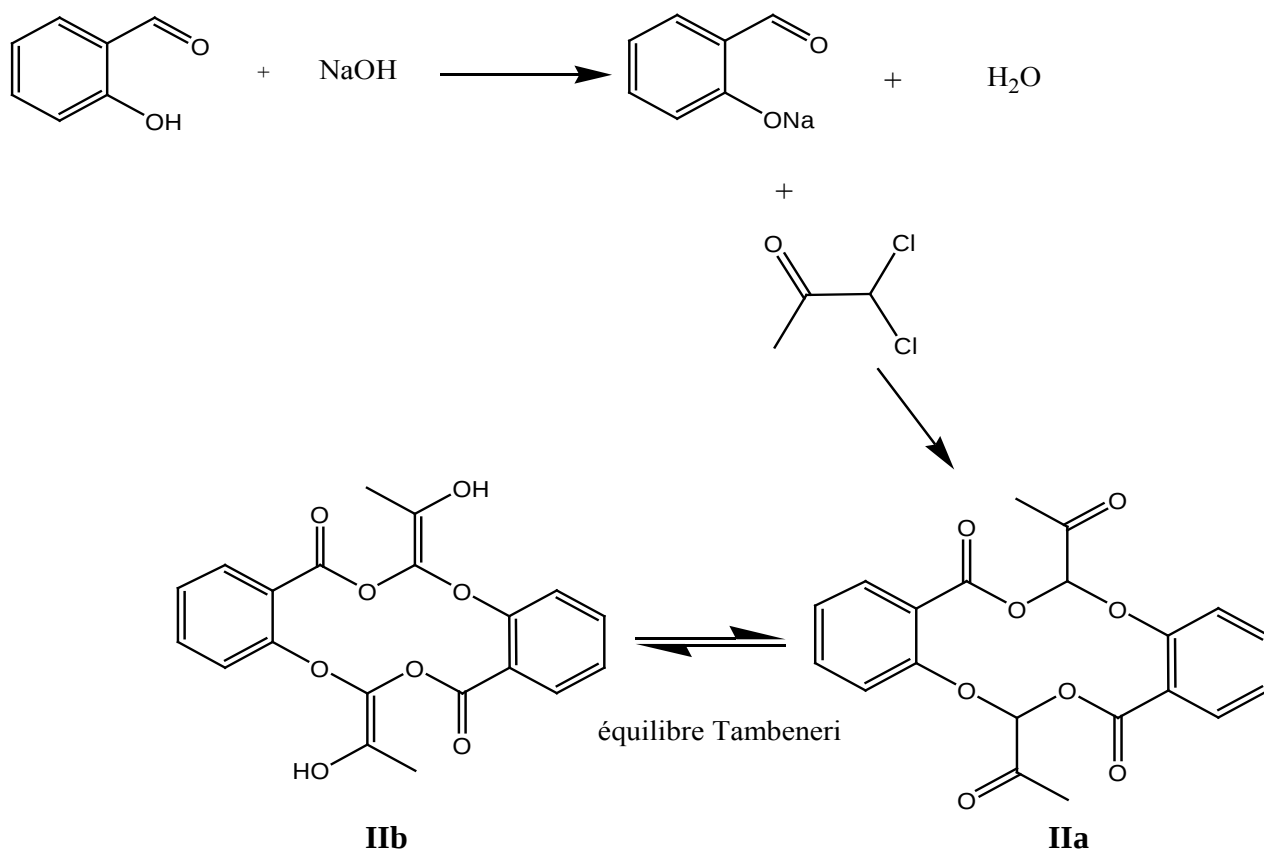
La solution limpide de couleur jaune est mise dans un dessiccateur sous P_2O_5 . Au bout de deux jours, un précipité de couleur jaune est récupéré par filtration. Le rendement de la réaction permettant d'obtenir le produit **A** est de 87,69 % et la température de fusion de ce composé est de 190 °C.

Dans une deuxième étape un mélange de 14,2857 mmol (2 g) de **A**, 14,2857 mmol (1,3499 g) d'acide chloroacétique et 28,5714 mmol (1,1428 g) de soude préalablement dissout dans 20 ml d'eau est mis à reflux pendant 2 heures.

La solution est filtrée à chaud pour éliminer la partie qui n'a pas réagi. On refroidit et le pH est ajusté à 2 avec une solution de HCl 4N.

Le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillée (3 X 20 ml) puis recristallisé dans un mélange eau-éthanol (H_2O / EtOH (50/50)). Le précipité blanc obtenu est récupéré par filtration puis séché dans un dessiccateur sous P_2O_5 . Le rendement de la réaction est de 45,9 % et la température de fusion du composé H_1L_A est de 128 °C.

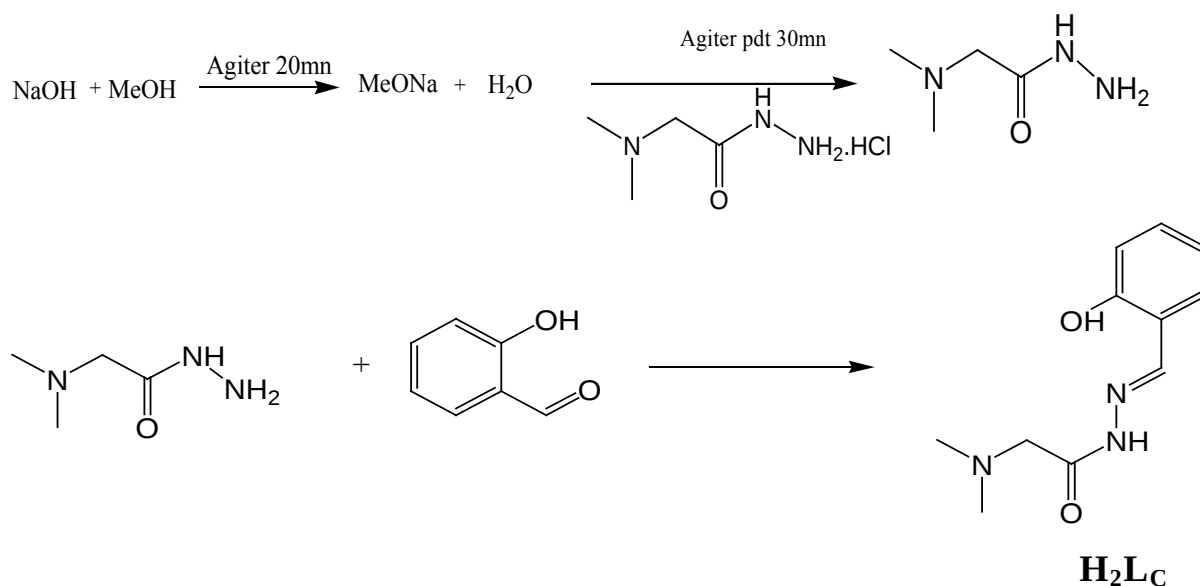
2°) Préparation du ligand : 6,14-Bis-(1-hydroxy-éthylidène)-5, 7, 13, 15 tétraoxodibenzo cyclododécène-8, 16-dione : H_2L_B .



Mode opératoire :

Dans un ballon tricol d'un litre, 100 mmol (12 g) de salicylaldéhyde et 30 ml d'éthanol sont introduits, sous atmosphère d'azote. A ce mélange on ajoute 100 mmol (4 g) de NaOH dans 60 ml d'eau puis 50 mmol (6,4 g) de dichloroacétone dans 60 ml d'éthanol. La solution devient rouge claire. On la chauffe à reflux sous atmosphère d'azote. Après quelques minutes de reflux, la solution devient noire. On laisse à reflux pendant 96 heures avant de refroidir à 0 °C jusqu'à sa cristallisation. Le précipité est filtré et recristallisé dans un mélange éthanol-eau (EtOH/H₂O (2/1)). Le filtrat est mis en évaporation lente; après une semaine il devient pâteux. La pâte est dissoute dans de l'éthanol et la solution, mise en évaporation lente pendant plusieurs semaines, donne des cristaux de couleur jaune. Le rendement de la réaction est de 61,87 % et la température de fusion du composé est de 192°C.

3°) **Préparation du ligand : (E)-N'-(2-hydroxybenzylidene)-2-(diméthylamino)acétohydrazide : H₂L_C**

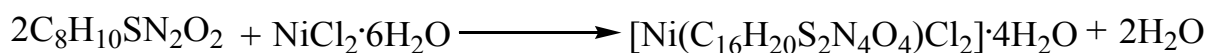


Mode opératoire :

0,025 mol (1 g) de soude dissoute dans 30 ml de méthanol est agitée pendant 20 mn ; on ajoute 0,025 mol (3,85g) de chlorhydrate de diméthyl-acéthydrazide-ammonium et on continue l'agitation pendant 30 mn. On filtre ensuite dans un ballon afin d'éliminer le NaCl et on ajoute 0,025 mol (3,05g) de salicylaldéhyde et deux gouttes d'acide acétique glacial. Le mélange est chauffé à reflux pendant deux heures puis refroidi. On n'a pas de précipité, le filtrat mis en évaporation lente pendant une semaine devient pâteux. On ajoute de l'éther en remuant jusqu'à formation d'un précipité blanc. Le rendement de la réaction est de 79 % et la température de fusion du précipité de 112°C.

B°) Synthèse des Complexes

1°) Synthèse d'un complexe de Nickel à partir du ligand $\text{H}_1\text{L}_\text{A}$

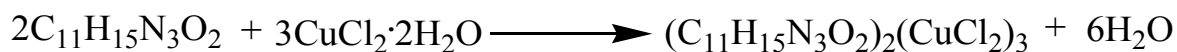


Mode opératoire:

On introduit 2 mmol (0,396 g) de $\text{H}_1\text{L}_\text{A}$ dans un ballon contenant 8 ml d'éthanol et 5 ml d'eau. On chauffe à 80°C et on ajuste le pH à 7 avec une solution d'ammoniac. On ajoute ensuite 1 mmol (0,237g) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissout dans 3 ml d'éthanol. Le mélange est porté à reflux pendant 6 heures. Après quelques minutes de reflux, on note un changement de coloration et un dépôt de précipité indiquant la formation du complexe.

Le précipité est dissous dans du DMF et la solution obtenue est laissée en évaporation lente pendant plus d'un mois. Des cristaux verts ont été récupérés. La température de décomposition du produit obtenu est comprise entre 220°C et 224°C.

2°) Synthèse d'un complexe de cuivre à partir du ligand H_2L_C



Mode opératoire:

On dissout dans un minimum d'éthanol 2 mmol (0,4426 g) de H_2L_C . On ajoute ensuite 1 mmol (0,1705 g) de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ préalablement dissout dans de l'éthanol. Le mélange réactionnel de couleur vert-claire est porté à reflux pendant deux heures. Après une heure de reflux on note un changement de coloration entraînant la formation du complexe. Le précipité est séché sous P_2O_5 et le filtrat est mis en évaporation lente. Après deux semaines une petite quantité de cristaux est récupérée. La température de fusion du précipité est supérieure à 260°C.

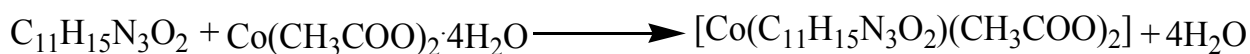
3°) Synthèse d'un complexe de Nickel à partir du ligand H_2L_C



Mode opératoire:

On dissout dans un minimum d'éthanol 1 mmol (0,2212 g) de H_2L_C . On ajoute ensuite 2 mmol (0,4754 g) de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ préalablement dissout dans de l'éthanol. Le mélange réactionnel de couleur vert foncé est porté à reflux. Après une heure, il apparaît un précipité vert clair qui est récupéré après deux heures de reflux et séché dans un dessiccateur sous P_2O_5 . La température de fusion du précipité est supérieure à 260°C.

4°) Synthèse du complexe de Cobalt avec le ligand H_2L_C

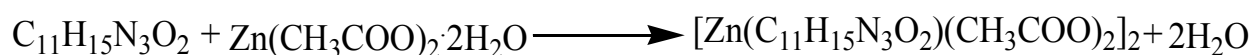


Mode opératoire:

On dissout dans un minimum d'éthanol 2 mmol (0, 4424 g) de $\text{H}_2\text{L}_\text{C}$. On ajoute ensuite 1 mmol (0, 2491 g) de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ préalablement dissout dans de l'éthanol. Le mélange réactionnel de couleur noire est porté à reflux. Après 30 mn environ il apparaît un précipité de couleur marron qui est récupéré et séché sous P_2O_5 pendant deux heures de reflux.

La température de fusion du précipité est supérieure à 260°C .

5°) Synthèse d'un complexe de Zinc à partir du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{C}$



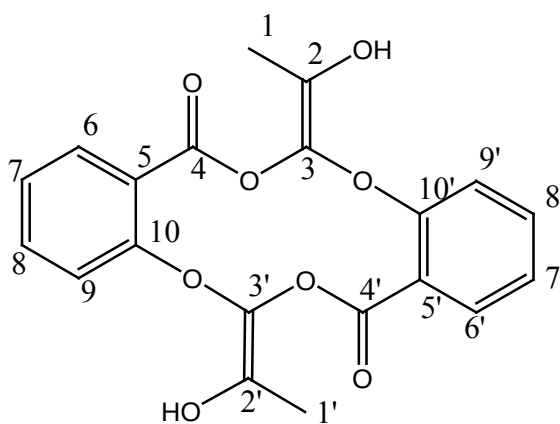
Mode opératoire:

On dissout dans un minimum d'éthanol 2 mmol (0, 4424 g) de $\text{H}_2\text{L}_\text{C}$. On ajoute ensuite 1 mmol (0, 2195 g) de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ préalablement dissout dans de l'éthanol. Le mélange réactionnel de couleur jaune clair est porté à reflux pendant deux heures. Après quelques minutes la couleur passe au jaune pâle avec un dépôt de précipité qui est filtré puis séché sous P_2O_5 à la fin du reflux. La température de fusion du précipité est supérieure à 260°C .

RESULTATS ET DISCUSSIONS

C°) -ETUDE DES LIGANDS :

1°) Etude du ligand H_2L_B :



IIb

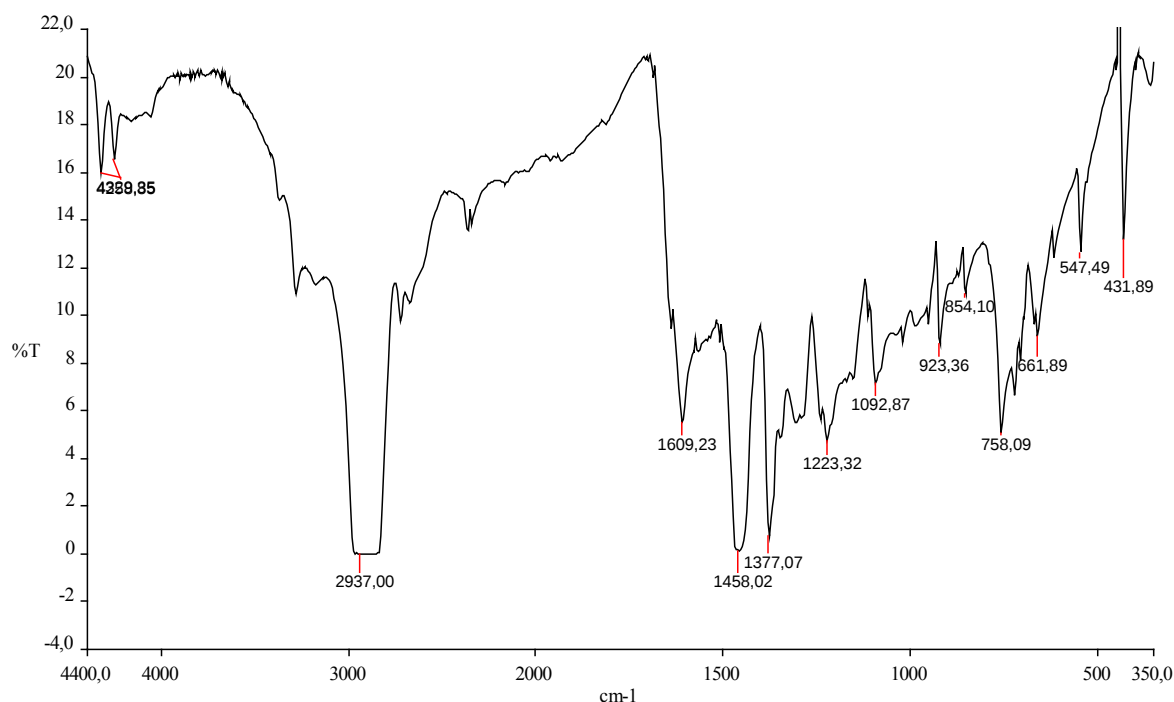


figure 1 : Spectre IR du ligand (H_2L_B)

Le spectre Infrarouge du ligand H_2L_B (**figure 1**) montre une bande vers 3300 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence $\nu(\text{OH})$ [13] qui confirme le passage de la fonction cétone à la fonction énol. La bande à 1609 cm^{-1} est attribuée à $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la fonction cétone. Celle qui apparaît à 1223 cm^{-1} est attribuée $\nu(\text{C}-\text{O})$.

Sur le spectre RMN ^{13}C (**figure 2**) apparaissent dix signaux correspondant aux vingt atomes de carbone de la molécule qui sont deux à deux équivalents.

Les signaux des atomes de carbone du noyau aromatique C5, C6, C7, C8, C9 et C10 apparaissent respectivement à 118,04 ppm, 138,51 ppm, 124,33 ppm, 149,21 ppm, 121,51 ppm et 155,52 ppm [14].

Les autres signaux qui apparaissent à 15,15 ppm, 125,48 ppm, 132,99 ppm, et 172,37 ppm sont attribués respectivement à C1, C3, C2 et C4 de la fonction cétone.

Tableau 1 : Attribution des signaux du spectre RMN du ^{13}C du ligand (H_2L_B) :

Attribution	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
δ (ppm)	15,15	132,99	125,48	172,37	118,04	138,51	124,33	149,21	121,51	155,52

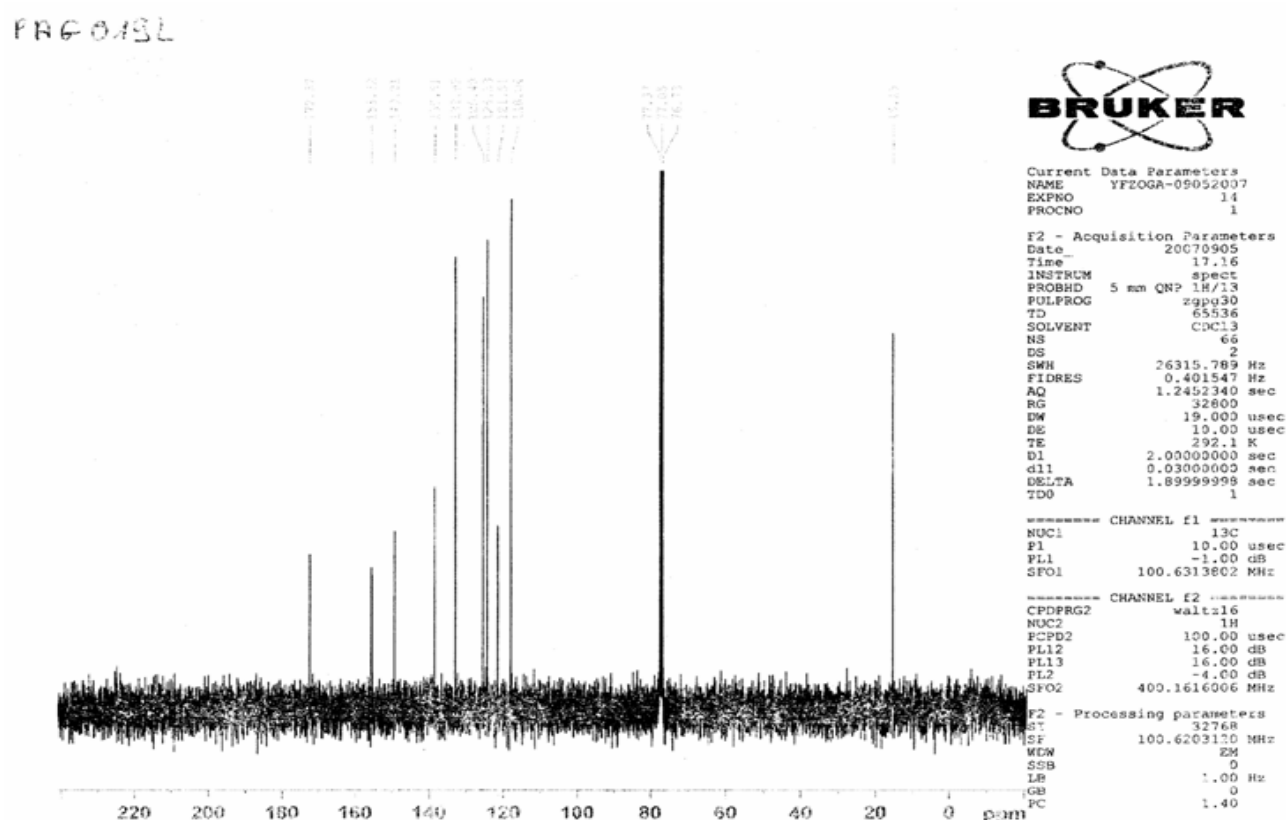


Figure 2 : Spectre RMN du ^{13}C du ligand (H_2LB)

Le spectre DEPT 135° (**figure 3**) montre que cinq atomes de carbones portent des atomes d'hydrogène. On note la disparition des signaux des atomes de carbone: C2, C3, C4, C5 et C10 correspondant aux atomes de carbone quaternaires, l'absence de $-\text{CH}_2$ dans la structure proposée est confirmée par l'absence de signal vers le bas qui est indicateur d'atome de carbone porteur d'un nombre pair d'hydrogène. L'absence de l'atome de carbone C3 dans le spectre DEPT 135° montre la formation de la structure **Iib** d'où l'énolisation.

Le spectre RMN ^1H (**figure 4**) révèle la présence de deux singulets et un multiplet. Il présente entre 6,2 ppm à 7,7 ppm un multiplet attribué aux protons aromatiques [15]. L'absence du signal du proton de l'aldéhyde attendu entre 9,5-10 ppm [16] confirme la condensation. Le signal des protons du groupement $-\text{CH}_3$ apparait sous forme de singulet à 2,4 ppm [17].

PAG019L

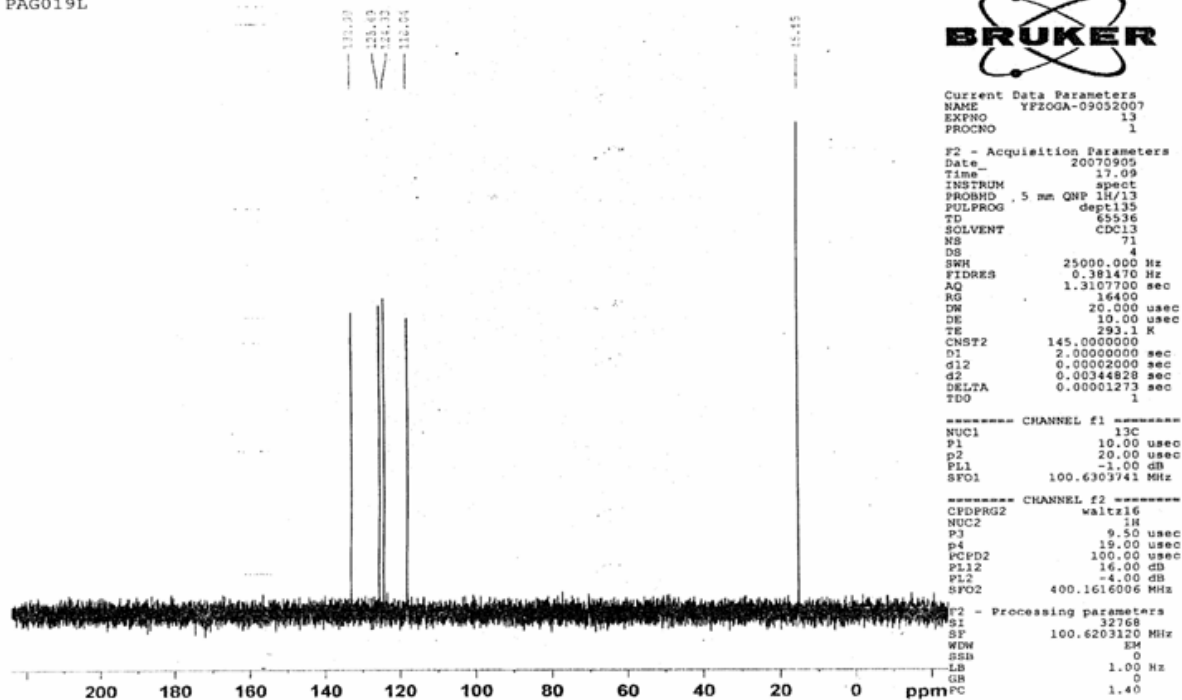


Figure 3 : Spectre DEPT 135° du ligand (H₂L_B)

PAG019L

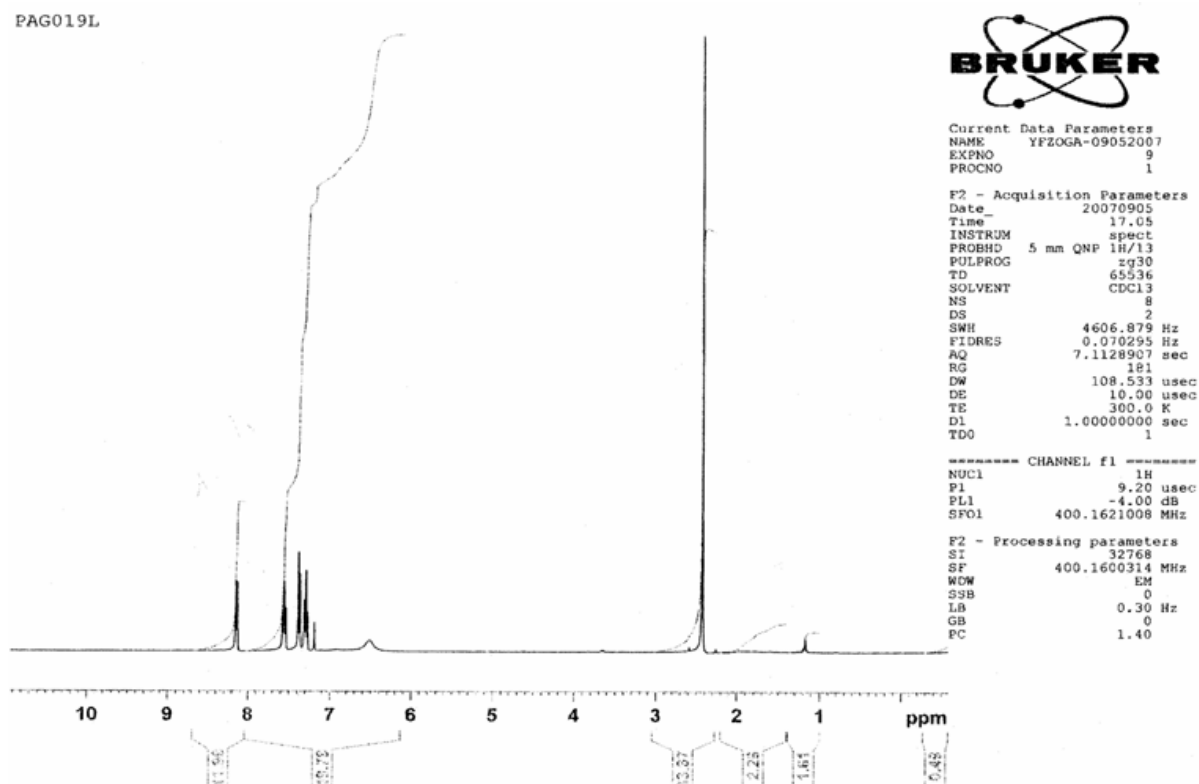


Figure 4 : Spectre RMN ¹H du ligand (H₂L_B)

Tableau 2 : Attribution des signaux de la RMN ^1H du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{B}$.

δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution
2,4	s	6	$-\text{CH}_3$
6,2-7,7	m	8	H-aromatique
8,2	s	2	$-\text{OH}$

2°) Etude du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{C}$:

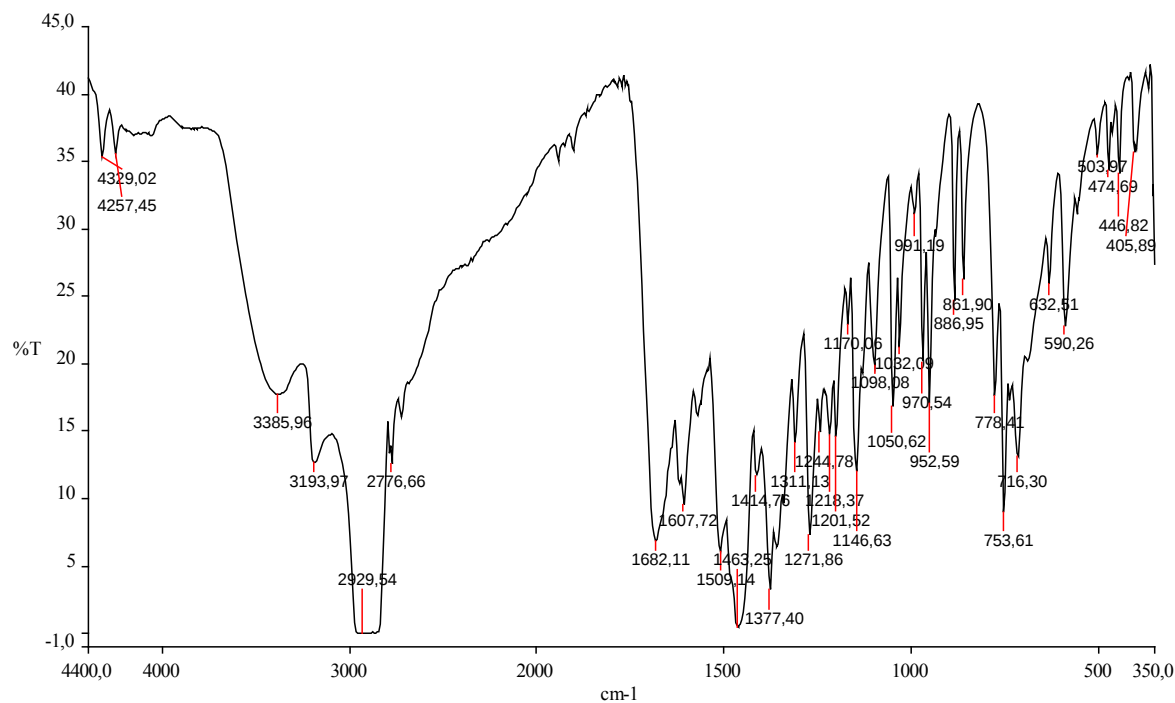
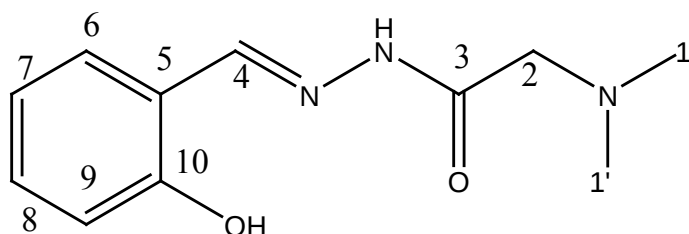


Figure 5 : Spectre IR du ligand ($\text{H}_2\text{L}_\text{C}$)

Le spectre IR (**figure 5**) de $\text{H}_2\text{L}_\text{C}$ montre deux bandes à 3385 cm^{-1} et à 3193 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux vibrations de valence $\nu(\text{OH})$ [13] de l'hydroxyle et $\nu(\text{NH})$

[18] de l'imine. La bande à 1682 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison $\nu(\text{C}=\text{O})$ [19] de l'amide. Les bandes situées à 1607 cm^{-1} et à 1509 cm^{-1} sont attribuées respectivement à $\nu(\text{C}=\text{N})$ [15] de la fonction imine et $\nu(\text{C}=\text{C})$ du noyau aromatique ; alors que les bandes à 1271 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence $\nu(\text{C}-\text{O})$ phénolique [20] et $\nu(\text{N}-\text{N})$ [21].

Le spectre RMN du ^{13}C (**figure 6**) présente 10 signaux correspondant aux onze atomes de carbone de la molécule. Les signaux des atomes de carbone du phénol C5, C6, C7, C8, C9 et C10 apparaissent respectivement à 117,37 ppm ; 130,92 ppm ; 119,92 ppm ; 131,89 ppm ; 117,23 ppm et à 158,55 ppm [14]. Les signaux des atomes de carbone C1 et C1' apparaissent à 46,11 ppm. Les signaux à 150,86 ppm et à 166,17 ppm sont attribués respectivement à l'atome de carbone C4 de la fonction imine et C3 de la fonction amide.

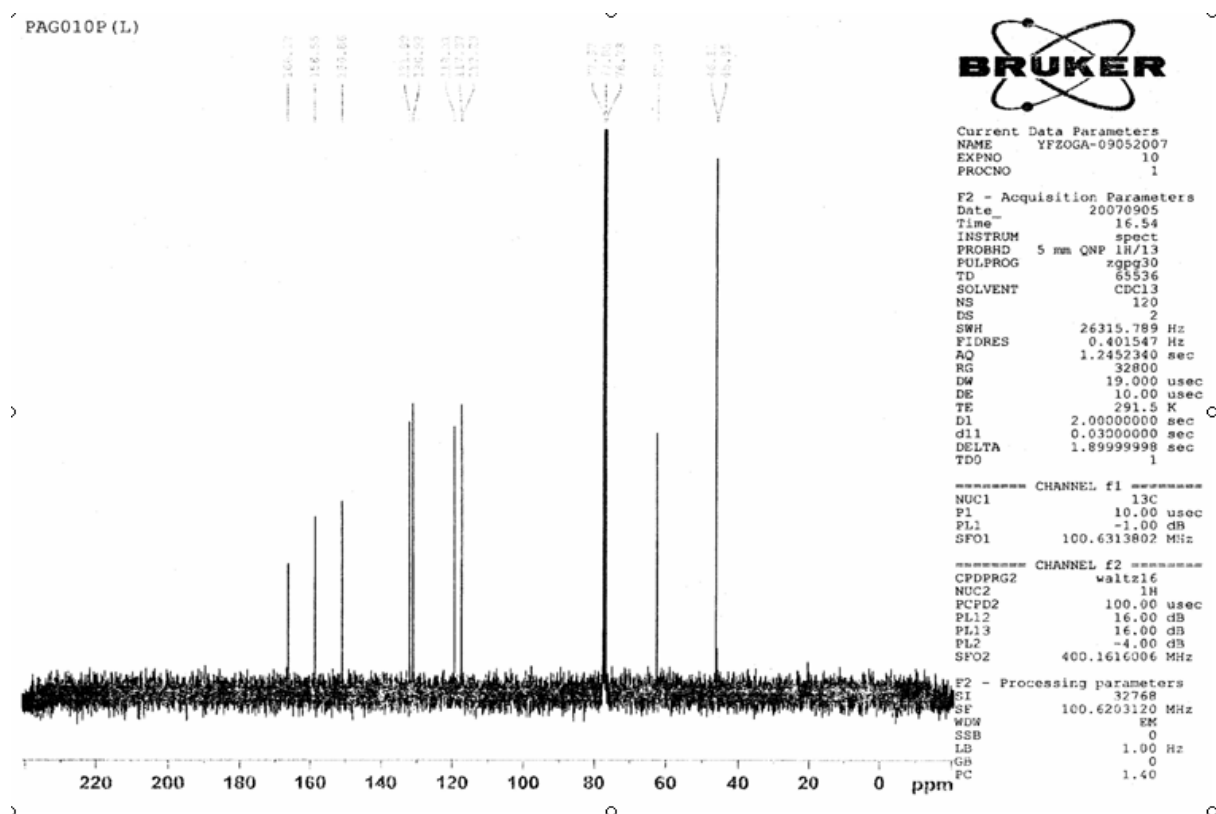


Figure 6 : Spectre RMN du ^{13}C du ligand (H_2LC)

Tableau 3 : Attribution des signaux du spectre RMN du ^{13}C du Ligand H_2LC .

Attribution	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
δ (ppm)	46,11	62,47	166,17	150,86	117,37	130,92	119,31	131,89	117,23	158,55

Le spectre DEPT 135° (**figure 7**) montre que sept atomes de carbone portent des atomes d'hydrogène. Nous observons un signal à 62,47 ppm, dirigé vers le bas qui est attribué à C2 qui porte deux atomes d'hydrogène. Les atomes de carbone quaternaire qui ne doivent pas apparaître dans un spectre DEPT 135° c'est-à-dire: C3 ; C5 et C10 sont absents confirmant la structure proposée.

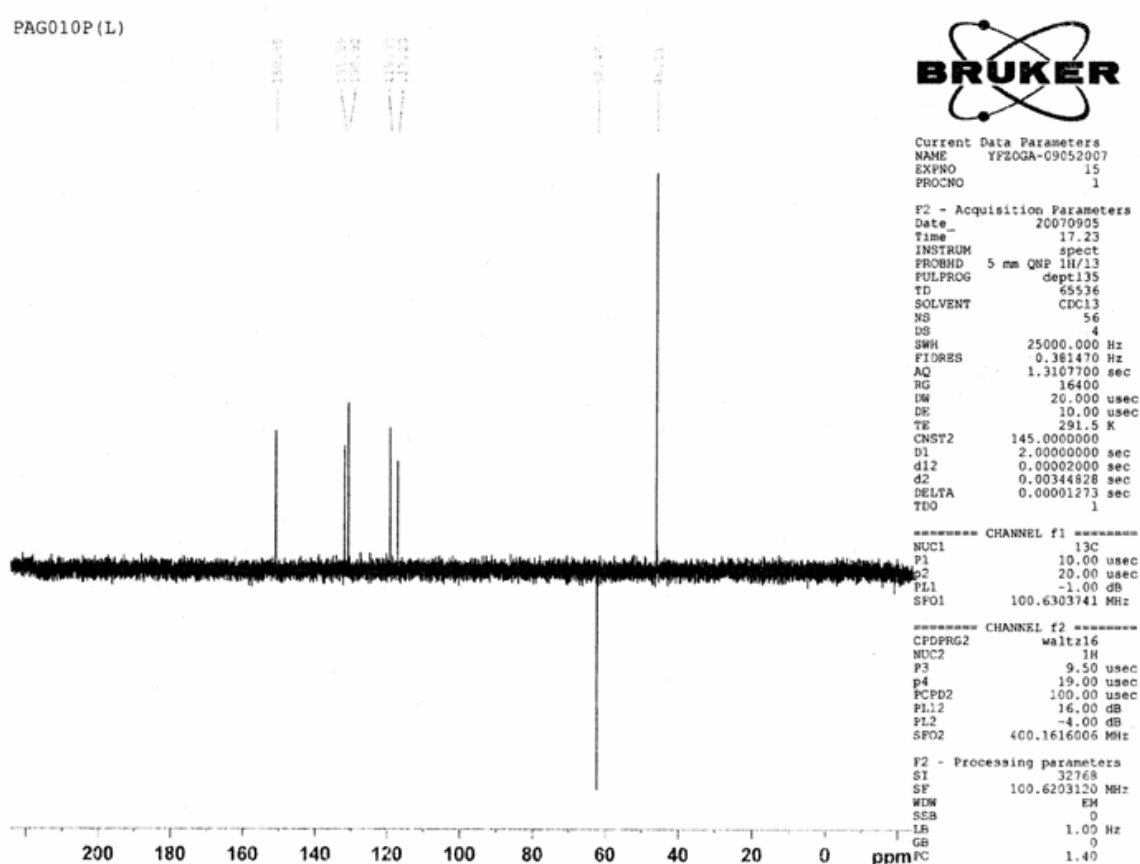


Figure 7 : Spectre DEPT 135° du ligand (H_2LC)

Le spectre RMN 1H (**figure 8**) du ligand présente entre 6,8 ppm et 7,5 ppm un multiplet complexe attribué aux protons du noyau aromatique [15]. Les signaux des protons – CH_2-N et CH_3-N-CH_3 apparaissent sous forme de singulet, respectivement à 3,2 ppm [22] et à 2,4 ppm [17]. L'absence du signal du proton de l'aldéhyde attendu entre 9,5 ppm et 10 ppm et l'apparition sous forme de singulet à 8,4 ppm du proton de la fonction imine [15] confirme la condensation entre l'amine et l'aldéhyde.

ETUDE DES COMPLEXES

Sur le tableau 1 sont reportées les analyses élémentaires C, H, N trouvées et calculées, les températures de fusion ainsi que la couleur des complexes synthétisés.

Tableau 1 :

Complexes	%C Trouvé(Calculé)	%H Trouvé(Calculé)	%N Trouvé(Calculé)	TF (°C)	Couleur
$[\text{Ni}(\text{H}_1\text{L}_\text{A})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	32,99 (32,13)	5,32 (4,72)	9,78 (9, 37)	222	Vert
$(\text{H}_2\text{L}_\text{C})_2(\text{CuCl}_2)$	30,45 (31,24)	3,28 (3,57)	9,51 (9,94)	>260	Vert
$[\text{NiH}_2\text{L}_\text{C}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	35,88 (35,82)	5,93 (4,65)	10,81 (11,39)	>260	Vert
$\text{Co}(\text{H}_2\text{L}_\text{C})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$	51,19 (51,69)	6,05 (6,17)	15,09 (14,67)	>260	marron
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}_\text{C})(\text{CH}_3\text{COO})]$ 2	43,85 (44,15)	5,55 (5,13)	13,88 (11,88)	>260	jaune

✓ **TF** : Température de Fusion

D°) ETUDES DES COMPLEXES

a°) Etude du complexe $(H_2L_C)_2(CuCl_2)_3$

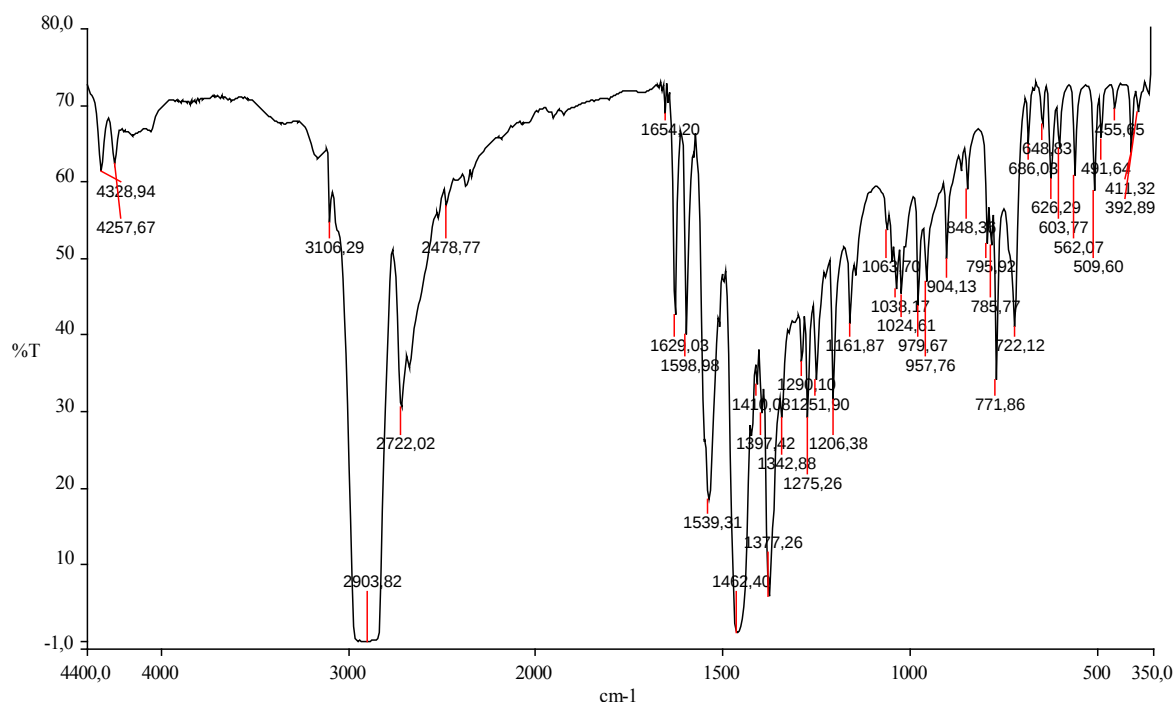


figure 9 : Spectre IR du complexe

Le spectre Infrarouge du complexe (**figure 9**) présente une bande à 1629 cm^{-1} attribuée à la $\nu(C=O)$ [23]. Le déplacement de la valeur de la fréquence de cette bande vers les basses fréquences indique la coordination. La valeur de la fréquence de la vibration de valence $\nu(C-O)$ phénolique passe de 1271 cm^{-1} sur le spectre du ligand à 1206 cm^{-1} sur le spectre du complexe, ce qui indique que l'atome d'oxygène du groupe phénolique participe à la coordination du métal. La fréquence $\nu(C=N)$ de l'imine glisse également vers les basses fréquences, elle passe de 1607 cm^{-1} sur le spectre du ligand à 1598 cm^{-1} sur le spectre du complexe indiquant ainsi la participation de l'atome d'azote à la coordination du métal.

Le spectre basse fréquence (**figure 10**) de ce complexe montre plusieurs bandes. La bande à 260 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence $\nu(CuCl_2)$ [24, 25, 26]. Les bandes qui apparaissent respectivement à 410 cm^{-1} et à 509 cm^{-1} sont attribuées à $\nu(Cu-N)$ [27] et $\nu(Cu-O)$ confirmant la coordination de l'azote et de l'oxygène au métal.

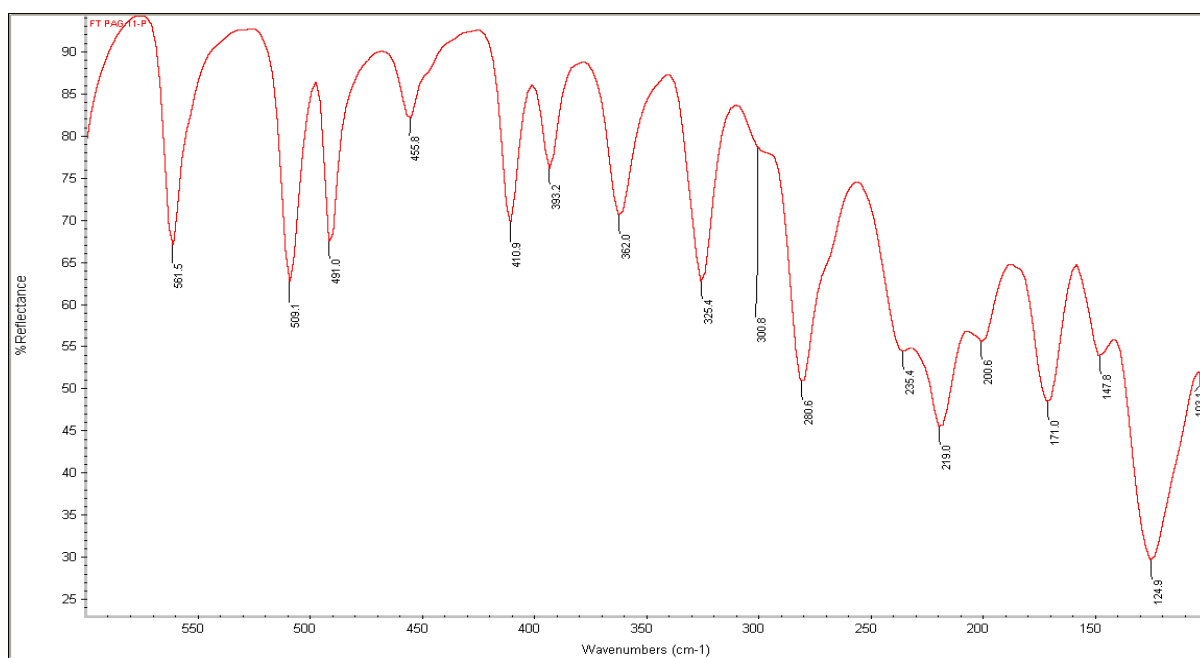


Figure 10 : Spectre Basse Fréquence du complexe

Les structures découlant des données spectroscopiques et de l'analyse élémentaire sont discrètes avec un environnement tétraédrique autour du cuivre (**Schéma Ia**) et deux types de cuivre l'un à environnement pentagonal et l'autre à environnement octaédrique (**Schéma Ib**). La structure du **Schéma Ia** devrait être plus stable à cause des gênes stériques autour du cuivre sur la structure du (**schéma Ib**).

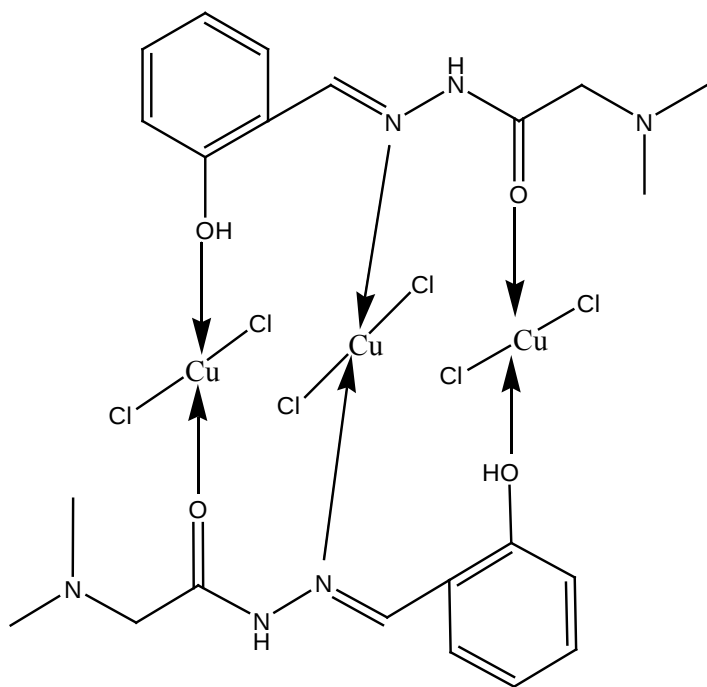


Schéma Ia

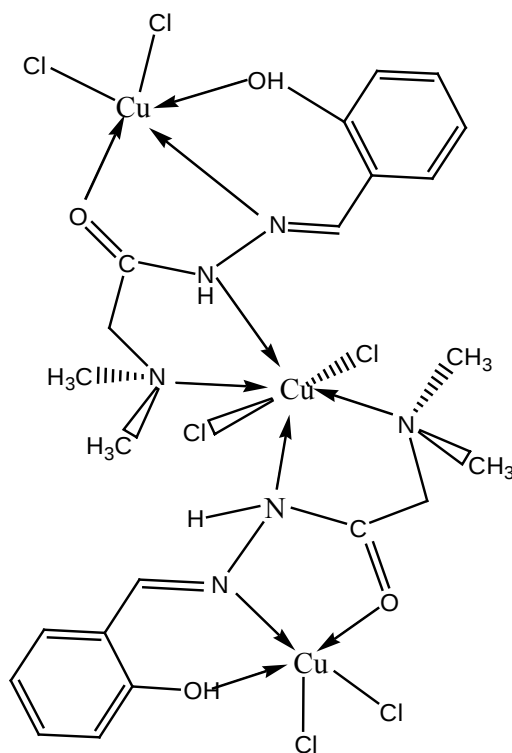


Schéma Ib

b°) Etude du complexe: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}_\text{C})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

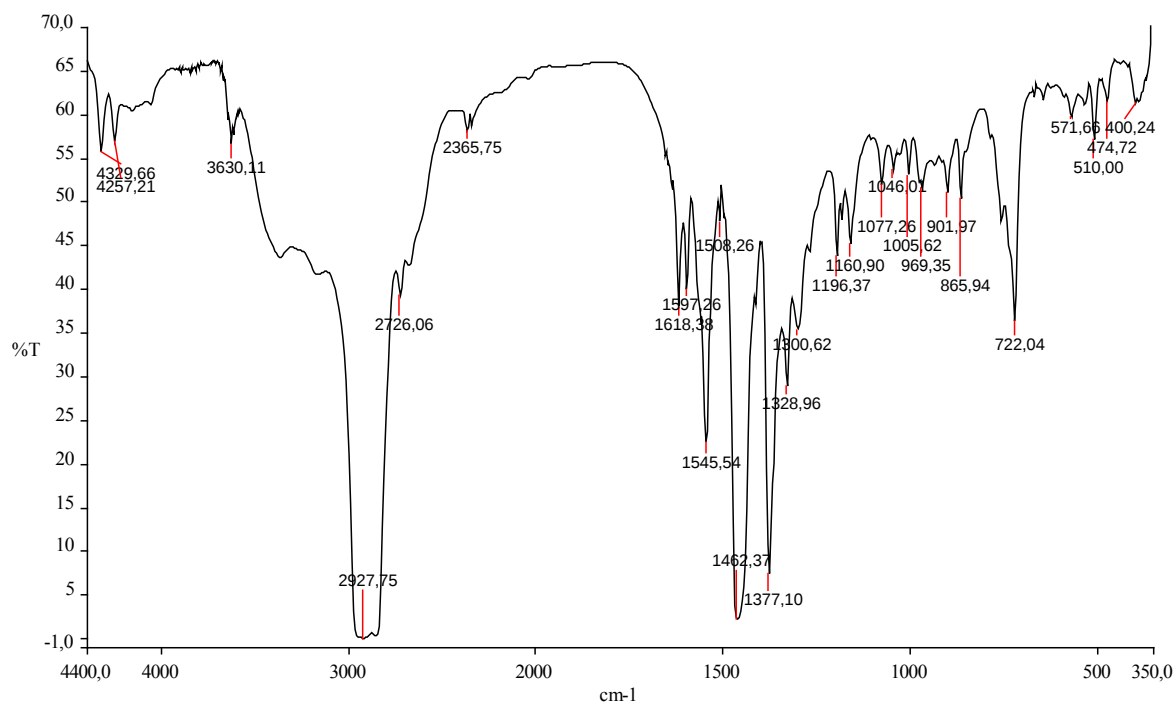


figure 11 : Spectre IR du complexe

Le spectre IR (**figure 11**) de ce complexe présente une absorption large vers 3300 cm^{-1} indiquant l'existence d'une liaison hydrogène.

La vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{O})$ passe de 1682 cm^{-1} sur le spectre du ligand à 1618 cm^{-1} sur le spectre du complexe. Il en est de même pour la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{N})$ qui se déplace de 1607 cm^{-1} sur le spectre du ligand à 1597 cm^{-1} sur celui du complexe. Le déplacement des bandes de valence $\nu(\text{C}=\text{N})$ et $\nu(\text{C}=\text{O})$ vers les basses fréquences sur le spectre du complexe comparativement à celui du ligand indique la participation de l'hétéroatome de la fonction à la sphère de coordination du métal. Nous notons aussi dans la zone des basses fréquences des bandes à 474 cm^{-1} et à 510 cm^{-1} attribuées respectivement à la vibration de valence $\nu(\text{Ni}-\text{N})$ [28, 29] et $\nu(\text{Ni}-\text{O})$ [30].

Les résultats spectroscopiques nous permettent de proposer deux structures reportées sur les schémas **II_A** et **II_B** avec deux types d'environnement autour du Nickel: tétraédrique et octaédrique.

La structure du **Schéma II_A** devrait être plus stable que celle du **Schéma II_B** à cause des gênes stériques autour du nickel.

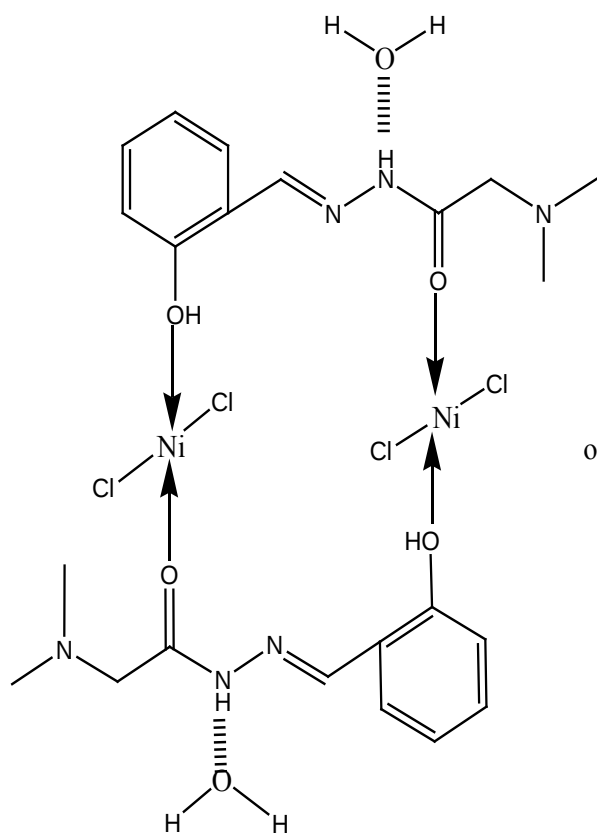


Schéma II_A

ou

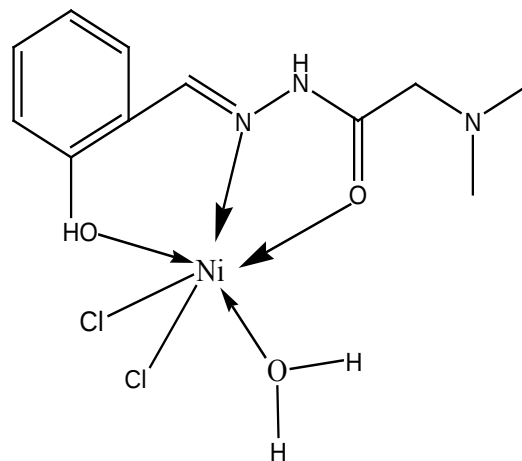


Schéma II_B

c°) Etude du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}_\text{C})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

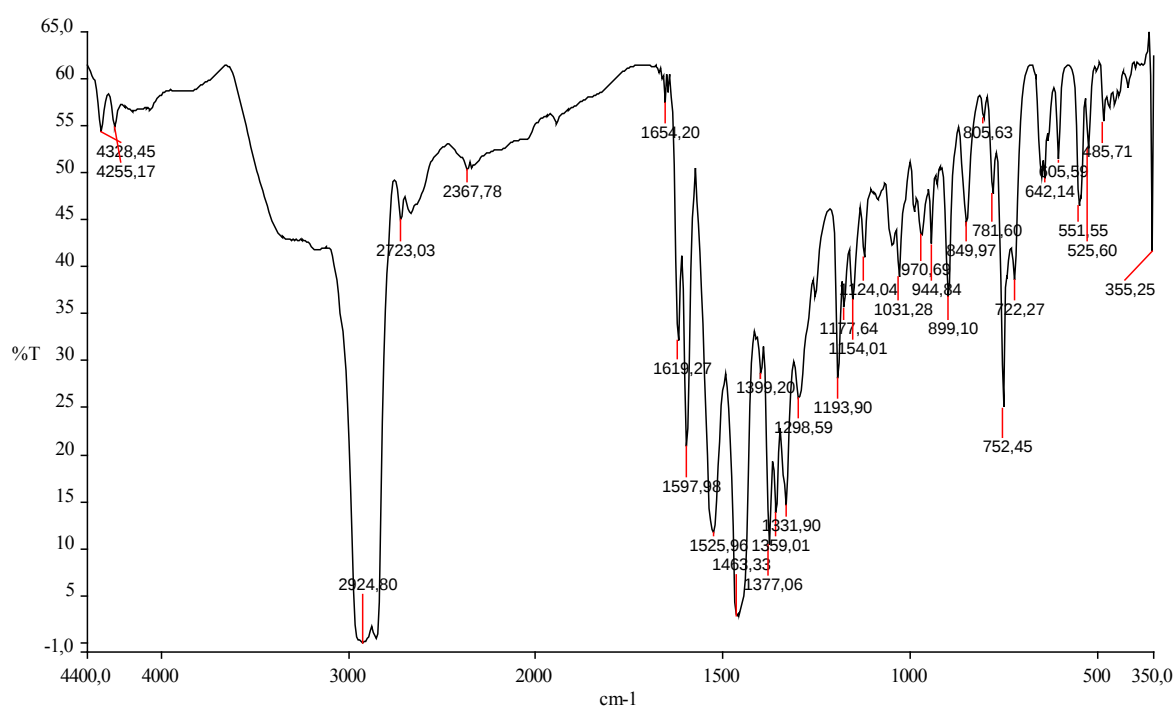


figure 12 : Spectre IR du complexe

Comme dans le spectre du complexe précédent, celui-ci aussi indique un déplacement des vibrations de valence vers les basses fréquences de $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C}=\text{N})$ indiquant la coordination de l'oxygène et de l'azote au métal. En outre la bande à 1525 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence antisymétrique ν_{as} de CH_3COO^- et 1359 cm^{-1} à la vibration de valence symétrique ν_{s} [31]. La bande à 355 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence $\nu(\text{Co}-\text{N})$ [32] et la bande à 525 cm^{-1} est attribuée à $\nu(\text{Co}-\text{O})$ [33].

La structure à partir de ces données spectroscopiques est représentée sur le schéma **III**.

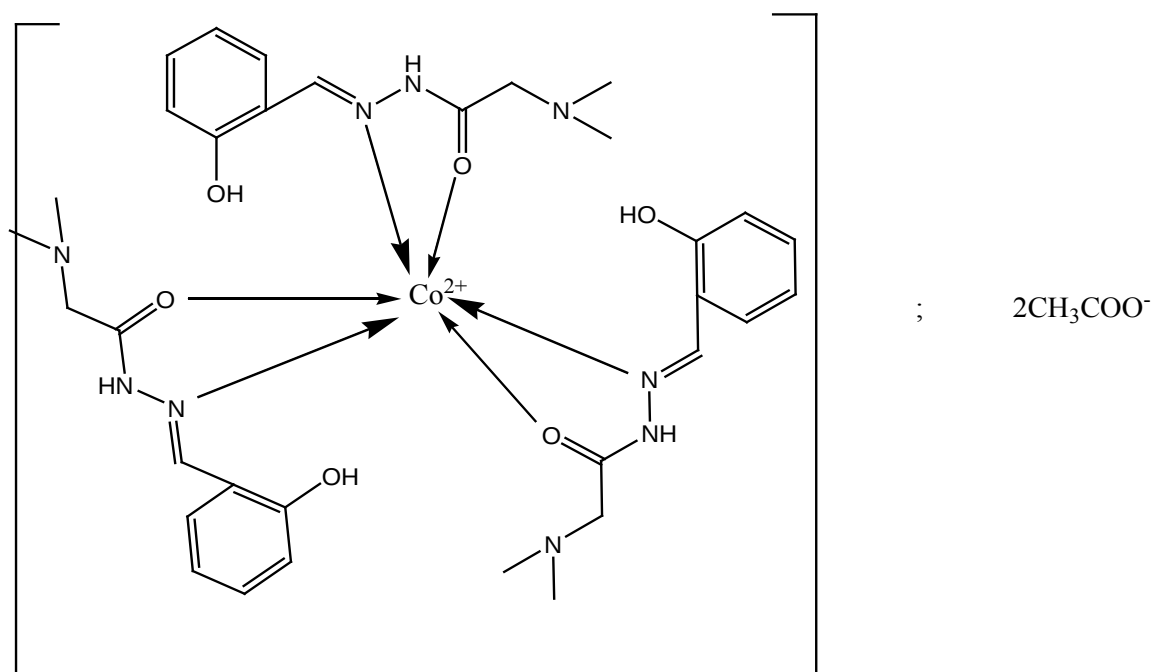


Schéma III

d°) Etude du complexe $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}_\text{C})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

La bande large vers 3500 cm^{-1} attribuée à $\nu(\text{H}_2\text{O})$ indique la présence d'une molécule d'eau [34].

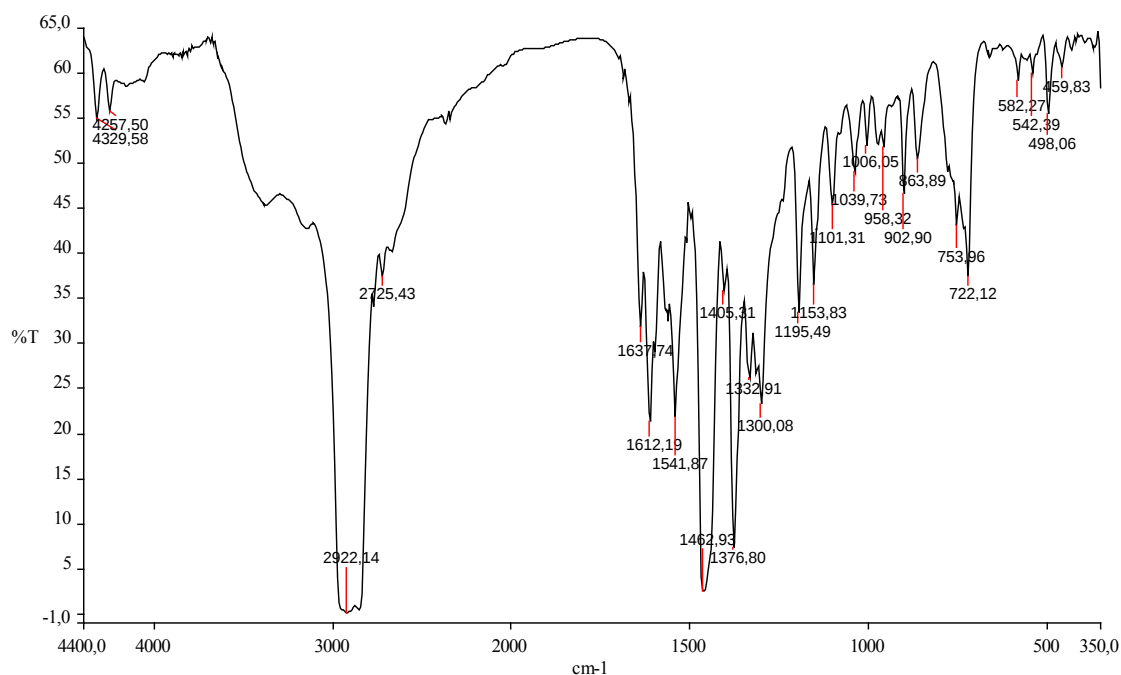


figure 13 : Spectre IR du complexe

Les fréquences des vibrations de valence des liaisons $\nu(\text{C-O})$ phénolique; $\nu(\text{C=O})$; $\nu(\text{C=N})$ et $\nu(\text{C-N})$ localisées à 1271 cm^{-1} ; 1682 cm^{-1} ; 1607 cm^{-1} et 1414 cm^{-1} sur le spectre IR du ligand connaissent un léger déplacement et apparaissent respectivement à 1195 cm^{-1} ; 1612 cm^{-1} ; 1541 cm^{-1} et 1332 cm^{-1} dans le spectre du complexe. Le déplacement de ces bandes vers les basses fréquences indique une coordination métal-ligand.

Les bandes à 1543 cm^{-1} et à 1405 cm^{-1} correspondent respectivement à la vibration de valence antisymétrique et symétrique de l'acétate libre.

Le spectre basse fréquence montre une bande forte à 316 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence $\nu(\text{Zn-N})$ [35; 36] et celle à 497 cm^{-1} attribuée à $\nu(\text{Zn-O})$.

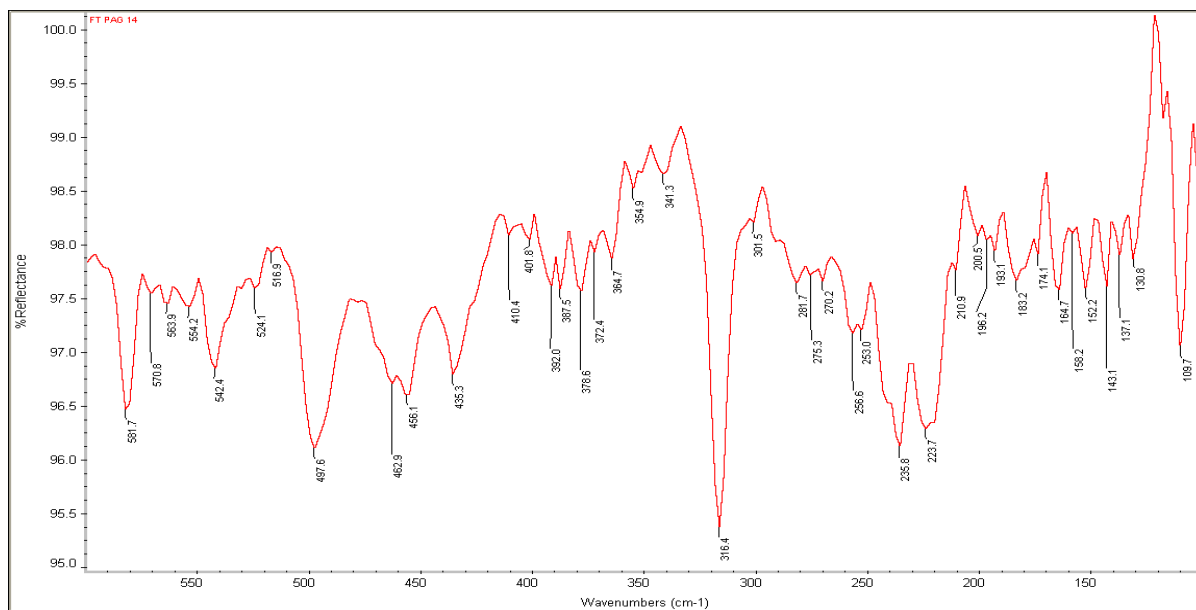


figure 14: Spectre Basse Fréquence du complexe

La structure découlant des données spectroscopique est discrète et est représentée sur le schéma IV.

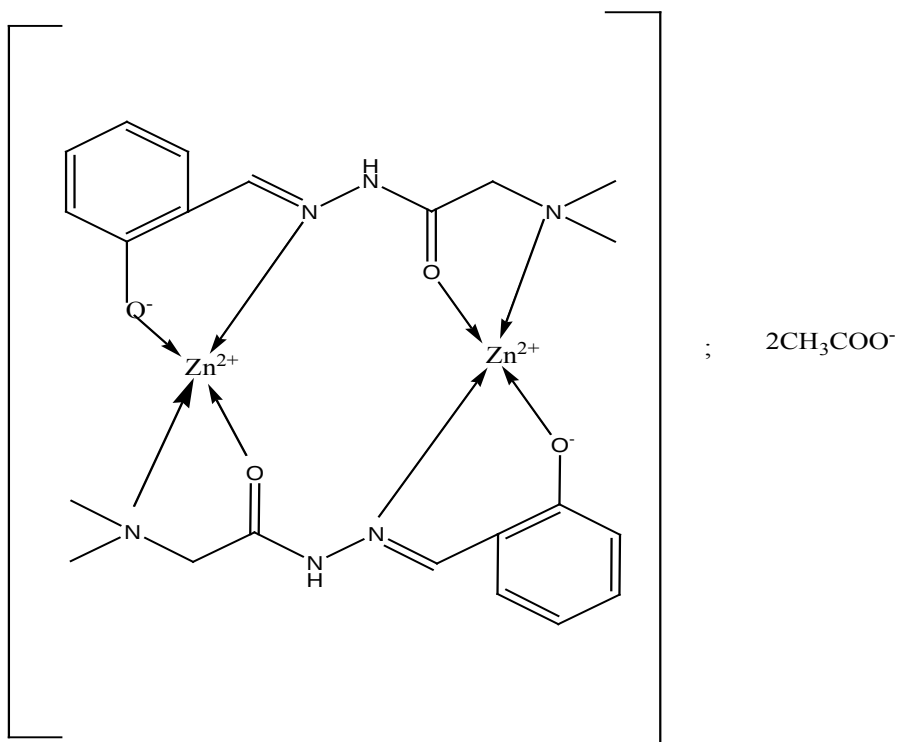


Schéma IV

CONCLUSION

Au cours de ce travail, trois ligands :

- l'Acide -(4,6-diméthyl)-2-thiopyrimidinyl acétique (H_1L_A),
- le 6,14-Bis-(1-hydroxy-éthylidène)-5, 7, 13, 15 tétraoxodibenzo cyclododécène-8, 16-dione (H_2L_B) et
- le (E)-N'-(2-hydroxybenzylidène)-2-(diméthylamino) acétohydrazide (H_2L_C),

ont été synthétisés et utilisés pour synthétiser cinq complexes avec les métaux de transition que sont le: Nickel, Cuivre, Cobalt et Zinc.

Les différentes méthodes physiques (analyses élémentaires et température de fusion) et spectroscopiques (IR, RMN 1H , ^{13}C et DEPT 135°) utilisées, nous ont permis de caractériser d'abord les ligands et ensuite de proposer des structures pour ces complexes. Les structures proposées sont toutes discrètes, les ligands se comportant tous comme polydentates.

Dans la suite du travail, d'autres mesures telles que la conductimétrie, la spectrométrie de masse, le magnétisme, l'UV et la diffraction des rayons X nous permettront de mieux élucider les structures des complexes proposés.

La synthèse et la caractérisation des complexes organostanniques de ces ligands sont aussi envisagées.

REFERENCES

- [1]- H. Sigel, A. Saha, N. Saha, P. Caroli, L. E. Kapinos, R. Griesser *Inorg. Biochem.* (2000), **78**, **2**, 130.
- [2]- N. K. Davidenko, P.A. Manorik *Chim. Inorg.* (1980), **25**, 437.
- [3]- H. H. Hakimov, Voies de Synthèse des composés complexes biologiquement actifs. *Mater. Conf. Scienti. Jubilé Centenaire de Lenine V. I. ed. Inst. Pharm. Tachkent*, (1973), **157**, 196.
- [4]- C. J. Mckenzie, R. J. Robsen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1988), 112.
- [5]- Jr L. Que, *Coord. Chem. Rev.*, (1983), **50**, 73.
- [6]- D. E. Fenton, E. Gayda, U. Casellato, P. A. Vigato, M. Vidali, *Inorg. Chim. Acta.*, (1978), **27**, 9.
- [7]- A. Bailey, S. F. Davison, J. R. Elliot, D. E. Fenton, E. Godbehere, S. K. Holdroyd, C. R. de Barbarin, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, (1984), 1073.
- [8]- J. Powell, C. J. May, *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), **104**, 2636.
- [9]- A. Schefantz, J. P. Mcdevitt, *J. Am. Chem. Soc.*, (1989), **111**, 5976.
- [10]- R. Lontie, *Journ. of Inform. Biochem. G. I. Eichorm, Ed. Elsevier, Amsterdam*, (1973), **11**, 344.
- [11]- K. Biemann. *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, (1989), **1160**, 1140.
- [12]- O. Diouf, M. Gaye, A. S. Sall, F. Tamboura, A. H. Barry, T. Jouini; *Z. Kristallogr. NCS*, (2001), **216**, 421.
- [13]- M. Diop, thèse de Doctorat de spécialité, Dakar (2004), 44.
- [14]- P. M. Haba, thèse de Doctorat de spécialité, Dakar (2005), 56.
- [15]- J. Castro, S. Cabaleiro, P. Perez-lourido, J. Romeiro, J. A. Garcia-Vazquez, A. Sousa, *Polyhedron*, (2001) **20**, 2330.
- [16]- A. Sy, Mémoire de Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA), Dakar (2005), 9.
- [17]- I. Beloso, J. Castro, J. A. Garcia-Vazquez, P. Perez-Lourido, J. Romero, A. Sousa, *Polyhedron*, (2003) **22**, 1108.
- [18]- R. Murray and D. C. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, (1968) **3**, 429.
- [19]- S. Qing-Lao, J. Pan-ming, W. Xiao-Li, H. Guo-sheng, M. Young-Xiang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, (1996) **26**(10), 1753.

- [20]- S. C Chan, L. L. Koh, P. H. Leung, J. D. Ran Ford, K. Y. Sim, *Inorg. Chim. Acta*, (1995) **236**, 101.
- [21]- B. Singh, P. Sahai and P. K. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, (1998) **28** (5), 685.
- [22]- X. Tang, D. Zhang, S. Jie, Wen-Hua Sun, J. chen, *Org. Met. Chem.*, (2005) **690**, 3924.
- [23]- F. B. Tamboura, thèse de Doctorat de spécialité; Dakar (2002), 119.
- [24]- N. S. Gill, H. J. Kingdon, *Aust. J. Chem.*, (1966) **19**, 2197.
- [25]- W. R. McWhinnie, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1965) **27**, 2573.
- [26]- D. E. Billing, A. E. Underhill, *J. Inorg. Nucl. Chem.*; (1968) **30**, 2147.
- [27]- G. W. Rayner-Canham, A. B. P. Lever; *Can. J. Chem.*, (1972) **50**, 3866.
- [28]- E. P. Bertin, I. Nakagawa, S. Mizushima, T. L. Lane, J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, (1958) **80**, 525.
- [29]- S. Süzer, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987) **109**, 300.
- [30]- C. P. Prabhakaran, C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1972) **34**, 3485.
- [31]- Infrared and Raman K. Itoh, H. J. Beinstein, *Can. J. chem.*, (1956) **34**, 170.
- [32]- A. B. P. Lever, E. Mantovani, *Can. J. Chem.*, (1973), **51**, 1567.
- [33]- Y. chen, D. H. Christenson, O. F. Nielsen, and E. Pedersen, *J. Mol. Struct.*, (1993), **294**, 215.
- [34]- Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, *Bioinorg. Chem.*, (1963), 5th ed, 109.
- [35]- K. H. Schmidt, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.*, (1976) **19**, 41.
- [36]- L. Sacconi, A. Sabatini, P. Gans, *Inorg. Chem.*, (1964) **3**, 1772.