

## **Synthèse et caractérisation IR et UV des complexes de Ni(II) et Cu(II) avec des ligands bispyrazoloquinoxaline. Partie I. [Synthesis and IR, UV characterization of Cu(II) and Ni(II) complexes of bispyrazoloquinoxaline ligands. Part 1]**

**Z. Bouanane<sup>1</sup>, M. Bounekhel<sup>1</sup>, M. Ellkoli<sup>1</sup>, A. Takfaoui<sup>2,3</sup>, F. Abridach<sup>2,3</sup>, R. Boyaala<sup>2,3</sup>, R. Touzani<sup>2,3\*</sup>**

<sup>1</sup> Laboratoire des matériaux polymériques multiphasiques « LMPMP », Département de génie des procédés, Faculté de technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-19000, Algérie.

<sup>2</sup> LCAE, COSTE, Faculté des Sciences, Université Mohamed Premier, BP524, Oujda 60000, Maroc.

<sup>3</sup> Faculté Pluridisciplinaire de Nador, Université Mohamed Premier, BP300, Selouane, Nador 62700, Maroc.

Email : [touzanir@yahoo.fr](mailto:touzanir@yahoo.fr)

Received 14 Oct 2015, Revised 15 Nov 2015, Accepted 16 Nov 2015

---

### **Résumé**

La réaction de l'acétylacétone avec la 2,3-dihydrazinoquinoxaline substitués dans le méthanol mène au ligands bispyrazoloquinoxalines (**L<sup>1</sup>** est **L<sup>2</sup>**), 2,3-bis(3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl)quinoxaline (**L<sup>1</sup>**) et 2,3-bis(3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl)-6-nitroquinoxaline (**L<sup>2</sup>**) avec de bon rendements. Six nouveaux complexes de cuivre (II) et de nickel (II) avec ces ligands bis-pyrazole **L<sup>1</sup>** et **L<sup>2</sup>** ont été synthétisé et caractérisé par IR, UV et de la conductance. Ces ligands agissent comme un bis neutres bidentés NN donneur d'électron et forment des complexes polynucléaires.

**Mos clés :** complexes des métaux ; bispyrazoloquinoxaline ; Cu(II) ; Ni(II) ; IR ; UV-Vis ; conductivité.

### **Abstract:**

Reactions of acetylacetone with substituted 2,3-dihydrazinoquinoxaline in methanol gave bispyrazoloquinoxaline ligands (**L<sup>1</sup>** and **L<sup>2</sup>**), 2,3-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl) quinoxaline (**L<sup>1</sup>**) and 2,3-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-nitroquinoxaline (**L<sup>2</sup>**) in excellent yields. Six new copper (II) and nickel (II) complexes of these bis-pyrazole ligands **L<sup>1</sup>** and **L<sup>2</sup>**, have been synthesized and characterized by IR, UV and conductance. These ligands act as a neutral bis bidentate NN donor and form polynuclear complexes.

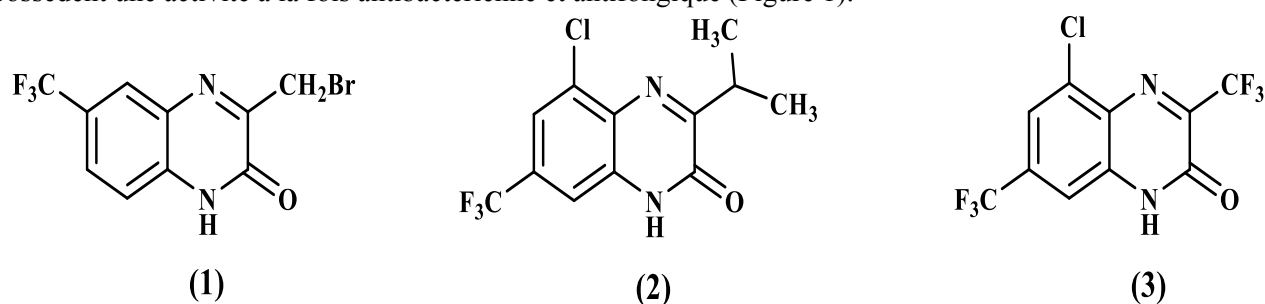
**Keywords:** metal complexes; bispyrazoloquinoxaline; NN donor; IR and UV spectral techniques.

---

### **I. Introduction**

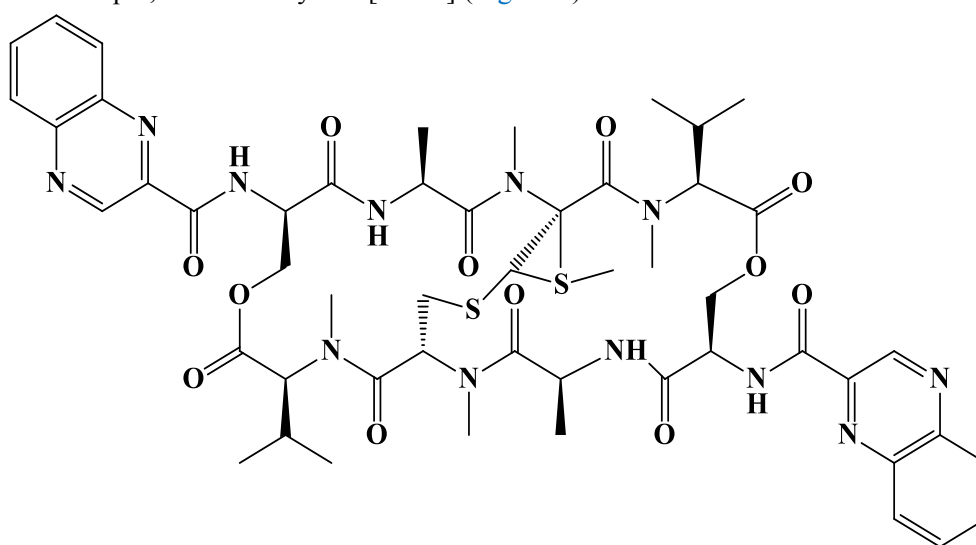
La quinoxaline est un hétérocycle biazoté, également appelé benzopyrazine, en chimie organique. C'est un composé hétérocycle contenant un noyau benzénique et un cycle pyrazine, de formule chimique C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. C'est une poudre incolore ou de couleur jaune, elle fusionne entre 29-32°C et bout entre 220-223°C, soluble dans l'eau et les solvants organiques, stable sous conditions (sensible à la lumière), utilisé dans la synthèse

organique, elle est aussi appelée quinazine, benzopyrazine, 1,4-benzodiazine, 1,4-naphtéridine benzoparadiazine, et aussi 1,4-benzanaphtalène [1]. Les pyrazoles sont des hétérocycles à cinq chaînons, ils constituent une classe de composés particulièrement utiles en synthèse organique et certains d'entre eux ont prouvé leurs efficacités aussi bien dans le domaine pharmaceutique que médicale. Ils possèdent également une activité anticancéreuse et antibactérienne [2]. La substitution d'un hétérocycle azoté en différentes positions par des fragments tels que : groupements alkyles, amines, chlorés, hydroxydes et autres...lui donne des activités biologiques très importantes [3]. Les dérivés de la quinoxaline sont des composés connus et utilisés depuis les années 1940 pour leur activité antibactérienne. Aujourd'hui, leurs propriétés biologiques sont très diversifiées (antifongiques, antiviraux, anticancéreux, insecticides) [4]. Cet hétérocycle est très utilisé dans le domaine des médicaments, notamment dans le traitement du cancer [5], de la tuberculose [6], comme antibiotiques et anti-inflammatoire [7- 8]. Les 1,4-di-N-oxydequinoxalines sont des N-oxydes aromatiques hétérocycliques empêchant la synthèse de l'ADN microbienne, particulièrement dans des conditions anaérobiques [9], ces sont des drogues hypoxi-cytotoxiques dont l'activité change selon les substituants portés par l'hétérocycle de 1,4-di-oxyde quinoxaline [10]. Carta et coll [11] ont démontré que les quinoxalines **1-3** possèdent une activité à la fois antibactérienne et antifongique (Figure 1).



**Figure 1.** Composés possédant une activité antibactérienne

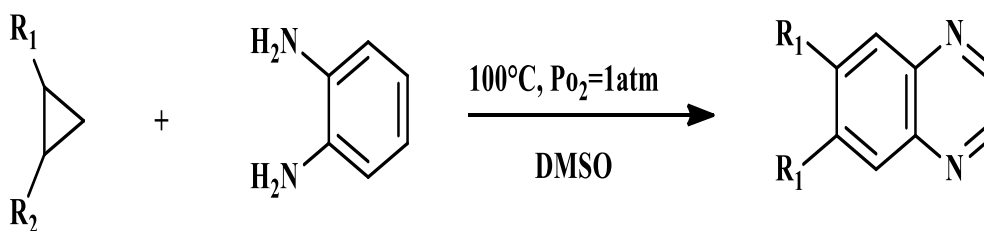
En général, les sulfones et les sulfonanilides sont connus pour leur action anti-inflammatoire [12-13]. Ils sont le plus souvent, peu toxiques. Une série de thiéno- [3, 4-b] quinoxaline monoxydes et dioxydes et de isothiazolo-[3, 4-b] quinoxaline dioxydes a été développée et s'est avérée de potentiel anti-inflammatoire. En plus, elle ne présente aucune toxicité [14]. Beaucoup d'antibiotiques portent le motif quinoxaline : inomycine, enchinomycine, levomycine, et actinoleutine, qui sont actifs contre plusieurs tumeurs, à titre d'exemple, l'enchinomycine [15-16] (Figure 2).



**Figure 2.** L'antibiotique Echinomycine

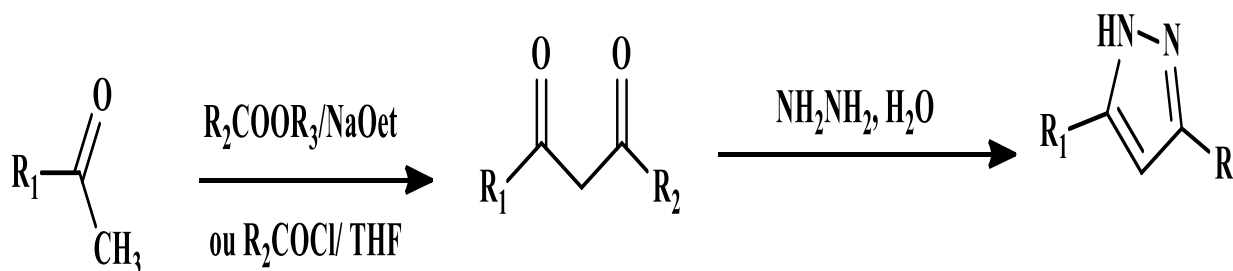
Plusieurs stratégies de synthèses des dérivés de la quinoxaline ont été développées [17-18] dont la plus utilisée consiste à procéder à la condensation d'une 1, 2-diamine avec un composé 1,2-dicarbonylé. Les

stratégies décrites correspondent à une cyclo addition aboutissant aux dérivés de la quinoxaline désirés [19]. Cependant d'autres méthodes furent développées et s'avère intéressantes quant à la préparation de ces dérivés. Une voie de synthèse intéressante fut proposée par Sylvain Antoniotti et coll [20] partants de composés époxydes et diamines aromatiques pour la synthèse des dérivés de la quinoxaline (Figure 3). Le quinoxaline est préparée aussi par thermolyse du N-(Phénylhydrazonoéthylidène) aniline à 600°C [21].



**Figure 3.** Préparation des dérivés quinoxaline à partir des époxydes.

Les pyrazoles sont des composés hétérocycliques à cinq chaînons avec deux atomes d'azote. Les pyrazoles et leurs dérivés sont utilisés en synthèse de produits pharmaceutiques [22], agrochimique, photographiques, et d'autres applications [23]. Les pyrazoles présentent des propriétés anti-inflammatoires et anti-cancéreuses [24]. Les premiers dérivés pyrazoles ont été synthétisés par Knorr en 1883 à partir du 3-oxobutanoate et de la phénylhydrazine [25] et leurs structures ont été déterminées en 1887 [26]. Compte tenu du grand nombre d'applications possibles, les pyrazoles ont fait l'objet de nombreuses études afin de développer et de diversifier les méthodes de synthèses. Historiquement, les pyrazoles ont été synthétisés par réaction des composés  $\beta$ -dicarbonylée sur l'hydrazine ou ses dérivés [27] (Figure 4).

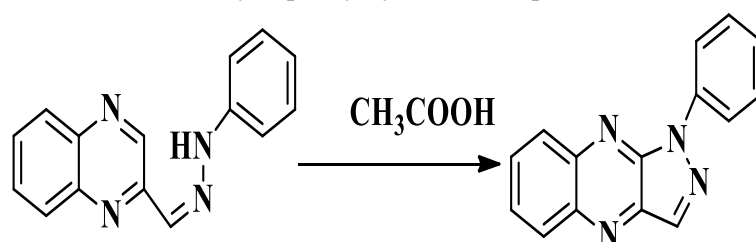


**Figure 4.** Synthèse des pyrazoles par réaction des composés  $\beta$ -dicarbonylée sur l'hydrazine

La réaction des cétones avec les chlorures d'acide carboxylique ou les esters en milieu basique donne les 1,3-dicétones correspondantes qui sont rapidement converties en 3,5-diaryl-1H-pyrazoles [28]. La condensation du 1,3-diarylprop-2-yn-1-one forme initialement l'hydrazone qui se cyclise pour former le 3,5-diaryl-1H-pyrazole [29]. La réaction des cétones  $\alpha$ -éthylénique (chalcones) en milieu aqueux donne l'époxyde correspondant qui réagit avec l'hydrazine pour former les 3,5-diaryl-1H-pyrazoles [30]. La cycloaddition de la prop-2-énone substituée par des halogènes ou des groupements alkoxy, amino ou alkylsulfanyl avec l'hydrazine conduit aux 3,5-diaryl-1H-pyrazoles [31].

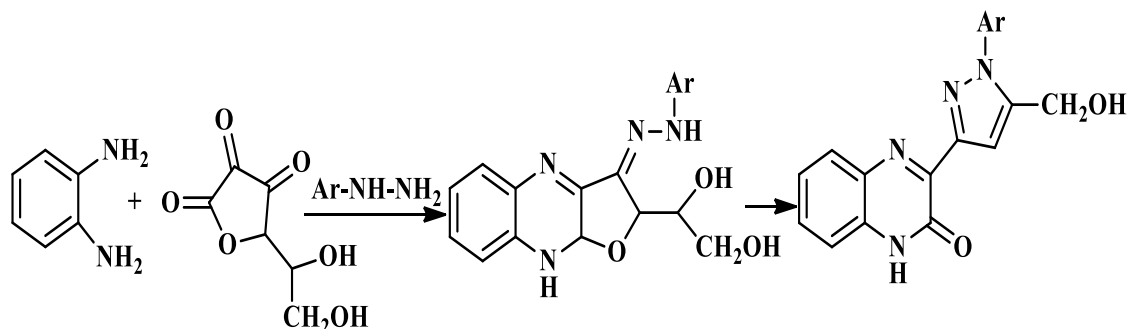
## 2. Méthodes de synthèse des pyrazoloquinoxalines :

Henske et coll [32] Ont réalisé la synthèse de la 1-phenyl-1H-pyrazolo [3,4-b] quinoxaline par la cyclisation oxydative de la quinoxaline-2-carboxaldehyde phénylhydrazone en présence d'acide acétique (Figure 5).



**Figure 5.** La cyclisation oxydative la quinoxaline-2-carboxaldehyde phénylhydrazone

La condensation de l'acide déhydroascorbique avec l'o-phénylènediamine en présence des arylhydrazines conduit à la formation d'un dérivé d'hydrofuro [3,2-b] quinoxalin-3(2H)-ylidene)-2-arylhiazine qui se transforme en dérivé de pyrazolylquinoxalinone [33-34] (Figure 6).



**Figure 6.** Synthèse du pyrazolylquinoxalinone

Les pyrazoloquinoxalines sont des composés de synthèse qui possèdent eux aussi des propriétés biologiques très diversifiées, antifongiques, antivirales, anticancéreuses et comme insecticides [35]. Le noyau pyrazolo [3,4-b] quinoxaline est connu sous le nom « Flavazole » qui est une association de la quinoxaline et du pyrazole. Une étude préliminaire du 3-aminopyrazolo [3,4-b] quinoxaline a montré une activité antiproliférative, contre les kinases CDK5/p25 et GSK-3 du cerveau [36]. La substitution du noyau flavazole en position 3 par un hétéroaromatique conduit à la formation d'un composé qui possède une large activité fongicide [37]. Aussi, le 1-(4-nitrophényl)-1H-pyrazolo [3,4-b] quinoxaline-3-carbohydrazide a montré une activité antibactérienne contre les grams positifs et négatifs [38].

## 2.2. Les complexes des dérivés des quinoxalines

Les complexes en métal des dérivés de la quinoxaline ont suscité l'attention en raison de leurs propriétés de liage potentielles en métal et applicabilités prometteurs. Des complexes de Vo (II), Cr (III), Mn(II), Fe (III), Co (II), Ni (II) et Cu (II) de la 2,3-bis (2-(2-nitrobenzylidene) hydrazinyl) quinoxaline (BNBHQ) ont été synthétisés et caractérisés. [39] aussi une série des complexes de cobalt (II), nickel (II), cuivre (II) et zinc (II) à base des dérivés de la quinoxaline ont été synthétisés par P. Nath. et coll. [40]

Une nouvelle série de complexes en métal de transition de Cu (II) et Vo (IV) ont été synthétisés du ligand 2,3-diphényl-quinoxaline. Les complexes synthétisés ont été examinés pour leur activité antifongique et antibactérienne contre les pathogènes humains [41].

L'étude menée par Kirubavathy et coll.,[42] sur la synthèse des nouveaux dérivés de quinoxaline et la préparation des complexes de cuivre et du cobalt et l'étude de l'effet de ces composés sur l'activité de LDH (lactate déshydrogénase) une enzyme primaire au processus de la glycolyse anaérobie, qui est la source d'énergie en cellule de tumeur.

Les ligands de chélation de la synthèse incorporant le groupe de pyrazole a produit de l'intérêt considérable dans la chimie de coordination, avec au-dessus de cent ligands de chélation basés par pyrazole connus. La cristallographie monocristalline de rayon X a indiqué l'existence de divers modes de liaison pour n'importe quel système donné de ligand une fois présentée à différents centres en métal [43].

## 2.3. Application des complexes des métaux de transition

L'un des domaines les plus importants de la chimie des complexes de métaux de transition est l'électrocatalyse. Les propriétés particulières de ces complexes de métaux de transition telles que la stabilité de plusieurs états redox, la stabilité d'espèces à 18 et 16 électrons, la flexibilité de la sphère de coordination sont des facteurs privilégiés pour en faire des catalyseurs homogènes ou hétérogènes.

La catalyse chimique est d'une importance cruciale pour la synthèse, le raffinage du pétrole, les pots catalytiques d'échappement pour automobile. Parmi les nombreux travaux utilisant des complexes de métaux de transition spécialement les complexes de Ni et de Cu comme catalyseurs dans les réactions chimiques, on

peut citer les travaux de Losada et coll.[44] qui ont étudié le comportement électrochimique par la voltamétrie cyclique de différents complexes de Cu (II) avec des ligands bases de Schiff contenant des groupes de pyrrole dans les solvants aprotiques.

### 3. Résultats et discussion

Cette partie présente les résultats expérimentaux concernant la synthèse et la caractérisation de complexes bispyrazoloquinoxalines  $L^1$  et  $L^2$  avec des métaux de transition tels que le cuivre et le nickel. La préparation de ces complexes peut être réalisée en trois étapes, à savoir :

- ✓ Synthèse des 2,3-dihydrazinoquinoxaline substitués (**1.a** et **1.b**).
- ✓ Synthèse des 2,3-bis (3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl)quinoxaline substitués ( $L^1$  et  $L^2$ ).
- ✓ Synthèse des complexes ( $CP_X$ ).

#### 3.1 Préparation des 2,3-dihydrazinoquinoxaline substitués (**1.a** et **1.b**)

La substitution des chlorures par les hydrazines est en général, facile à réaliser et à contrôler. Ces halogénures sont très sensibles aux attaques nucléophiles.

Ce type de substitution bénéficie de la nucléophilie de l'atome d'azote due à la présence du doublet électronique. Par ailleurs, l'hydrazine ainsi que ses dérivés réagissent mieux que les amines primaires et secondaires. Ce sont d'excellents agents nucléophiles.

Les différents 2,3-dihydrazinoquinoxalines **1.a**, et **1.b** sont préparés à partir des composés 2,3-dichloroquinoxalines **a** et **b** en présence de l'hydrazine hydratée dans l'éthanol (Figure 7). [45-46]

#### 3. 2. Synthèse des ligands 2,3-bis(3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl)quinoxalines ( $L^1$ et $L^2$ ):

Ces dérivés bis-pyrazoloquinoxalines  $L^1$  et  $L^2$  [46] sont conçus à partir des composés dihydrazinoquinoxalines **1.a** et **1.b** (Figure 7). C'est une réaction de condensation avec l'acétylacétone dans de l'éthanol absolu à reflux.

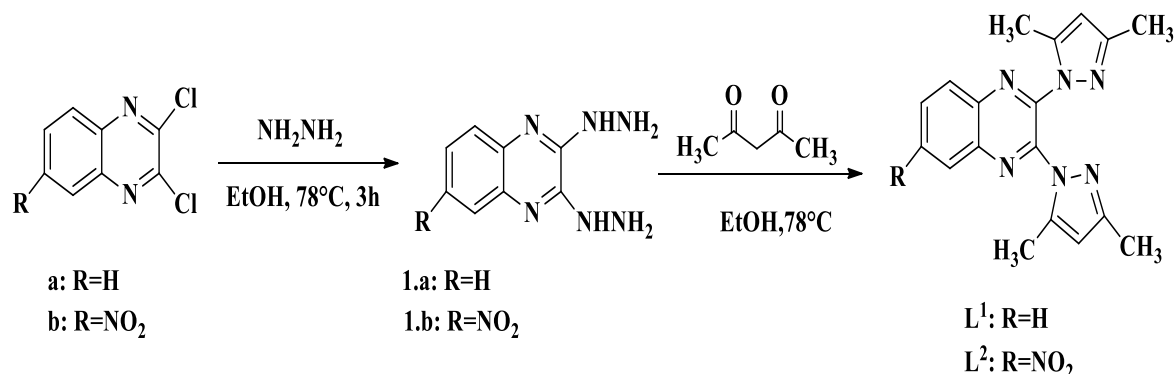


Figure 7. Synthèse des ligands  $L^1$  et  $L^2$

##### 3.2.1. Analyse par spectrophotométrie de résonance magnétique des ligands $L^1$ et $L^2$

L'analyse des spectres RMN  $^1\text{H}$  des pyrazoles  $L^1$  et  $L^2$  montre la disparition des protons caractéristiques de la fonction hydrazine et l'apparition des protons entre 6.01 et 5.95 ppm qui confirme la formation du noyau pyrazole ( $H_{\text{pyrazole}}$ ).

Pour le ligand  $L^1$ : Les protons aromatiques résonnent sous forme de deux multiplets : l'un entre 8.19 et 8.16 ppm correspond aux deux protons  $H_8$  et  $H_5$ , l'autre entre 7.86 et 7.83 ppm correspond aux protons  $H_7$  et  $H_6$ . Les groupements méthyles résonnent sous forme de deux singulet entre 2.23 et 2.16 ppm.

Pour le ligand  $L^2$ : Les deux protons  $H_7$  et  $H_8$  apparaissent respectivement sous forme de doublet dédoublé (dd) à 8.56 ppm et à 8.24 ppm. Un singulet à 9.00 ppm correspondant au proton  $H_5$ . Les groupements méthyles de ce dérivé résonnent sous forme de singulet entre 2.42 et 2.15 ppm.

L'examen des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  nous a permis de distinguer des pics entre 152.0 et 139.5 ppm correspondant aux carbones quaternaires, les carbones hybridés  $sp^2$  de la quinoxaline apparaissent entre 144.2 et 128.3 ppm.

On enregistre la présence d'un pic caractéristique, celui du carbone de noyau pyrazole ( $\underline{\text{CH}}$ ) entre 108.4 et 106 ppm, suivi par les carbones hybridés  $\text{sp}^3$  des groupements méthyles entre 13.5 et 11.5 ppm.

Le [tableau 1](#) résume les propriétés physiques des produits préparés ainsi que les différentes données spectrales obtenues.

**Tableau 1.** Les propriétés analytique, physique et spectrales des ligands  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$

Composés	$\text{L}^1$	$\text{L}^2$
Point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	205	179
$R_{\text{dt}}$ (%)	70	83
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	24	36
RMN $^1\text{H}$ (DMSO, ppm)	8.19-8.16 ( $\text{H}_8$ , $\text{H}_5$ , m, 2H); 7.86-7.83 ( $\text{H}_7$ , $\text{H}_6$ , m, 2H); 5.95 ( $\text{H}_{\text{pyrazole}}$ , s, 2H); 2.23 (pyrazole $\underline{\text{CH}_3}$ , s, 6H); 2.19 (pyrazole $\underline{\text{CH}_3}$ , s, 6H)	9.00 ( $\text{H}_5$ , s, 1H); 8.56 ( $\text{H}_7$ , dd, 1H); 8.24 ( $\text{H}_8$ , dd, 1H); 6.01 ( $\text{H}_{\text{pyrazole}}$ , s, 2H); 2.42 (pyrazole $\underline{\text{CH}_3}$ , s, 6H); 2.15 (pyrazole $\underline{\text{CH}_3}$ , s, 6H)
RMN $^{13}\text{C}$ (DMSO, ppm)	150.7-140.2 (C); 130.9-128.9 (CH); 107.5 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{Pyrazole}}$ ); 13.5 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ); 11.5 ( $\underline{\text{CH}_3}$ )	151.4-138.5 (C); 148.2-124.2 (CH); 108.4-108.1 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{Pyrazole}}$ ); 13.5 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ); 12.0 ( $\underline{\text{CH}_3}$ )
IR $\nu$ ( $\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{CH}(\text{aromatique})$ 3048 ; $\nu\text{CH}(\text{aliphatique})$ $\nu(\text{C}=\text{N})$ 2925, 1633, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatique}}$ 1570 ; 968 $\nu(\text{N}-\text{N})$	$\nu\text{CH}(\text{aromatique})$ 2993 ; $\nu\text{CH}(\text{aliphatique})$ 2640 ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1570 ; $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatique}}$ 1562 ; $\nu(\text{NO}_2)_{\text{asym}}$ 1527 ; $\nu(\text{NO}_2)_{\text{sym}}$ 1346 ; 970 $\nu(\text{N}-\text{N})$

### 3.2.2. Analyse par spectrophotométrie IR-FT du 2,3-bis (3,5- diméthyle-1H- pyrazol-1 yl) quinoxaline( $\text{L}^1$ )

Les bandes caractéristiques observées sont :

-entre  $736\text{-}968\text{ cm}^{-1}$  : vibration de déformation des liaisons C-H de type aromatique

Benzéniques.

- $1091\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$  : de liaison (C-N).

- $1346\text{ cm}^{-1}$  : vibration d'élongation des liaisons C-H dans  $\text{CH}_3$ ,

-autour de  $1500\text{ cm}^{-1}$  : vibration de déformation des liaisons C-C aromatiques,

- aux alentours de  $3000\text{ cm}^{-1}$  : vibrations correspondant aux liaisons C-H aromatiques,

-  $2933\text{ cm}^{-1}$  : vibration d'élongation C-H du groupement méthyle,

On remarque la disparition des vibrations des fonctions hydrazine, précédemment observées aux alentours de  $3400$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ . La bande intense à  $1385\text{ cm}^{-1}$ , il s'agit toujours de C-H aliphatique confirmé par la bande à  $2933\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.3. Analyse par spectrophotométrie IR-FT du ligand 2,3-bis (3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl)-6-nitroquinoxaline ( $\text{L}^2$ ):

Les bandes caractéristiques observées sont :

- $1124\text{-}1282\text{ cm}^{-1}$  : de liaison (C-N).

- $1350\text{ cm}^{-1}$  : vibration d'élongation des liaisons C-H dans  $\text{CH}_3$ ,

-autour de  $1500\text{ cm}^{-1}$  : vibration de déformation des liaisons C-C aromatiques,

Une bande de vibration correspondant aux liaisons C-H aromatiques, aux alentours de  $3000$ . On remarque la disparition des vibrations des fonctions hydrazine aux alentours de  $3200$ .

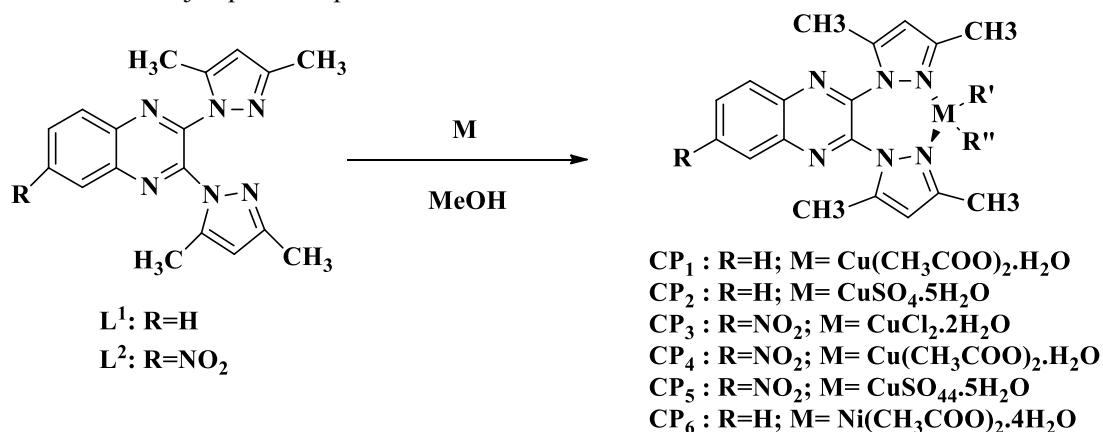
### 3.3. Synthèse de complexes de cuivre (II) et de nickel (II) :

Le présent travail décrit la synthèse, la caractérisation de complexes de cuivre (II) et de nickel (II) ( $\text{CP}_1$ ,  $\text{CP}_2$ ,  $\text{CP}_3$  et  $\text{CP}_4$ ,  $\text{CP}_5$  et  $\text{CP}_6$ ).

En ce qui concerne la synthèse, elle consiste à la complexation du ligand (métal-pyrazoloquinoxalines) par action de différents sels de métaux ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

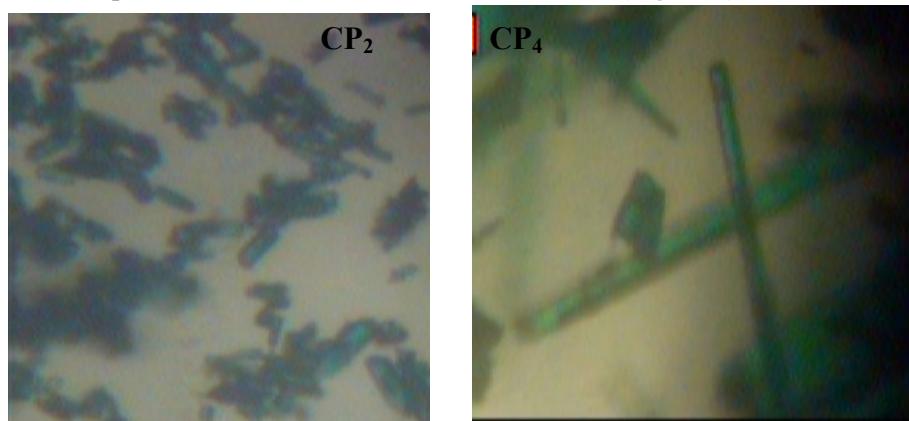


dans le méthanol sous reflux (Figure 8), après filtration et récupération des précipités de différents couleurs, on a laissé les solutions jusqu'à l'évaporation des solvants.



**Figure 8.** Synthèse des complexes  $CP_1$ ,  $CP_2$ ,  $CP_3$ ,  $CP_4$ ,  $CP_5$  et  $CP_6$

On note que pour les complexes  $CP_1$  et  $CP_3$  on a obtenu des cristaux (Figure 9).



**Figure 9.** Cristaux des complexes  $CP_1$  et  $CP_3$

### 3.4. Propriétés physiques et analytiques des complexes :

Tous les complexes synthétisés sont solides et stables à l'air et à température ambiante. Leurs points de fusion sont supérieurs à 200°C. Des tests de solubilité sur l'ensemble des complexes révèlent que tous les complexes sont solubles dans le DMF et dans le DMSO, mais ils sont insolubles dans le méthanol, dans l'éthanol et dans l'acétone.

**Tableau 2.** Les propriétés analytique et physique des complexes  $CP_1$ ,  $CP_2$ ,  $CP_3$ ,  $CP_4$ ,  $CP_5$  et  $CP_6$ .

Composés	Ligand	Métal	Point de fusion (°C)	$R_{dt}$ (%)	Conductivité ( $\mu S/cm$ )
$CP_1$	$L^2$	$Cu(CH_3COO)_2$	196	44	67
$CP_2$	$L^1$	$CuSO_4$	165	68	08
$CP_3$	$L^2$	$CuCl_2$	193	69	58
$CP_4$	$L^2$	$Cu(CH_3COO)_2$	161	30	49
$CP_5$	$L^2$	$CuSO_4$	170	57	03
$CP_6$	$L^1$	$Ni(CH_3COO)_2$	180	51	18

La conductivité molaire des espèces solides dans des solvants à températures ambiante nous permet de déterminer la nature des complexes ionique ou neutre. Les valeurs des conductivités molaires mesurées pour nos échantillons, ligands et complexes, pour des concentrations de  $10^{-3}M$  dans le DMF, varient entre  $\Lambda = 3$  et

67 ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$ ) ce qui signifie que les bis-pyrazoles ainsi que leurs complexes correspondants ne sont pas conducteurs. Les propriétés analytique et physique des complexes synthétisés et leurs ligands sont regroupées dans le tableau 2.

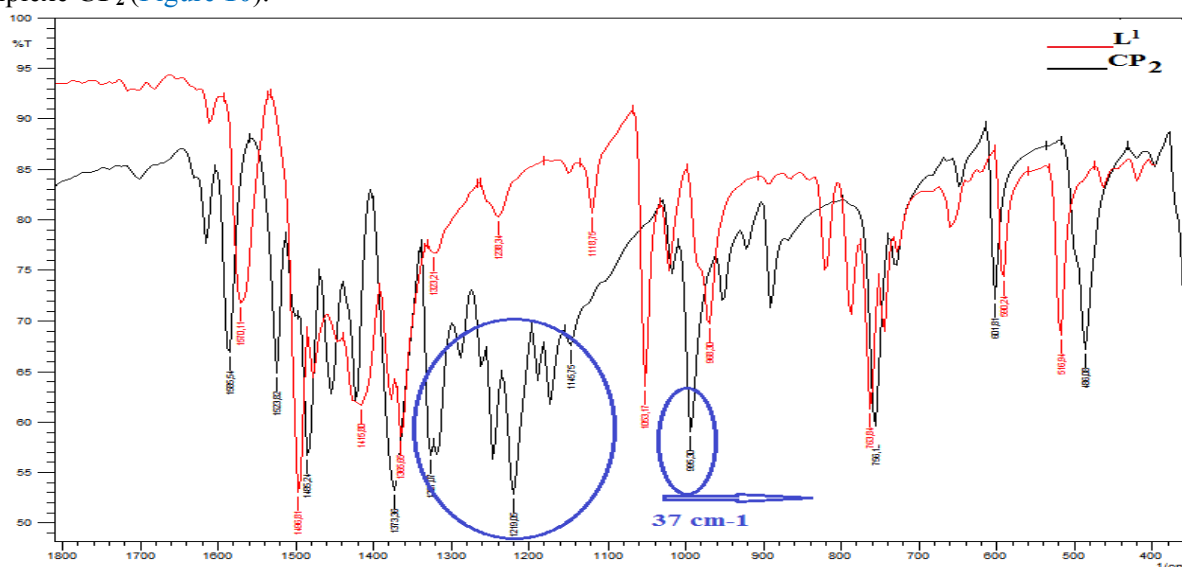
### 3.5. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge(IR) :

La totalité des bandes de vibrations de ces composés sont rassemblés dans le [tableau 3](#).

#### 3.5.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge(IR) de complexes de cuivre (II):

L'analyse des spectres IR s'est effectuée par comparaison des spectres des complexes avec ceux des ligands correspondants. En effet, s'il y a complexation, on observe un déplacement de certaines bandes du ligand et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités qui sont apparues entre 778 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , indiquant que la coordination des ligands s'est effectuée avec le cation central. Nous avons rassemblé les différentes valeurs des nombres d'ondes principales de chaque ligand et de chaque complexe dans le [tableau 3](#).

-La bande d'azométhine  $\text{C}=\text{N}$  apparaît dans le spectre de ligand vers 1633  $\text{cm}^{-1}$ . Cette valeur va diminuer vers 1622-1581  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres des complexes ce qui montre bien le déplacement bathochrome de cette bande. L'apparitions d'une bande caractéristique dans la région entre 550 et 535  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué à la vibration  $\text{Cu}-\text{N}$ . Une bande caractéristique dans la région de 430  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration  $\text{Ni}-\text{N}$ . La présence de deux bandes entre 1327  $\text{cm}^{-1}$  et 1292 qui caractérisent le groupement  $\text{SO}_4$  dans les spectres du complexe  $\text{CP}_2$  ([Figure 10](#)).



**Figure 10.** Spectres IR du ligand 2,3-bis(3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl) quinoxaline( $\text{L}^1$ ), et du complexes  $\text{CP}_2$  dans l'intervalle de 1800 à 400 $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.5.2. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge(IR) de complexes de nickel (II):

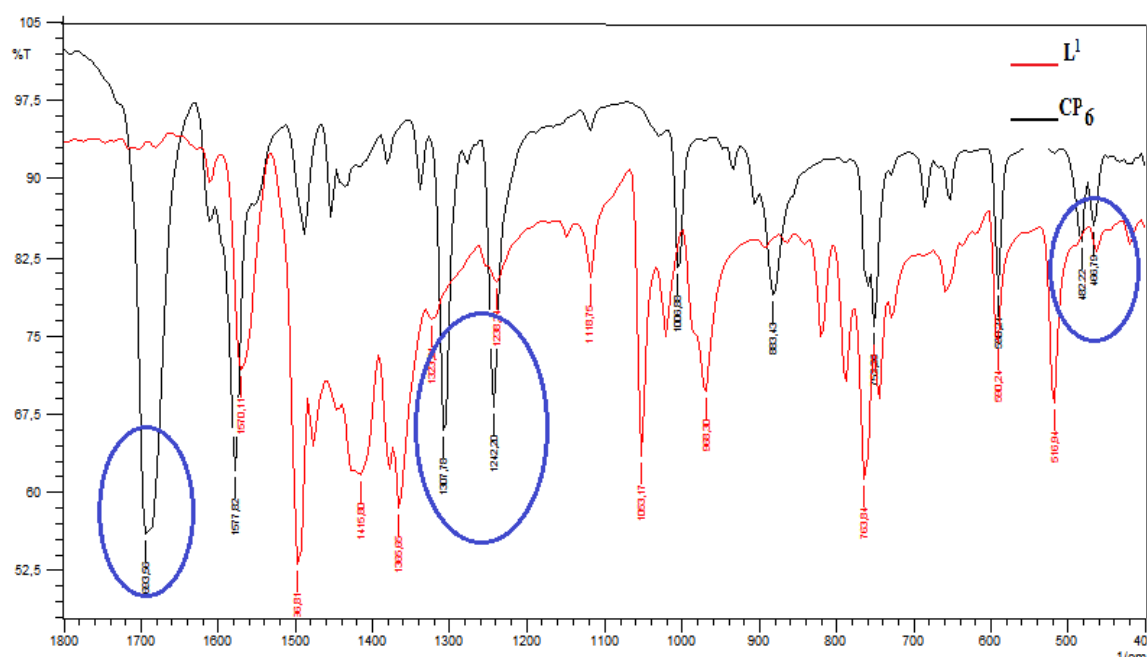
D'après le spectre (IR) enregistré dans la [Figure 11](#), la vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement méthyle  $\text{vs}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{vas}(\text{CH}_3)$  apparaissent respectivement vers 2935, 2850  $\text{cm}^{-1}$ , une bande de vibration située à 3015 $\text{cm}^{-1}$  indique les CH aromatiques.

L'absorption enregistrée à 1693 $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du groupement ( $\text{C}=\text{O}$ ) de l'acétate du sel de métal. Cette bande est confirmé par la présence des bandes d'élongation d'acétate ( $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ ) entre 1302 et 1242  $\text{cm}^{-1}$ .

L'apparitions de deux bandes caractéristiques, l'une à 488 $\text{cm}^{-1}$  et l'autre à 466  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux deux vibrations  $\text{Ni}-\text{N}$  et  $\text{Ni}-\text{O}$  respectivement.

L'absorption enregistrée à 1452 $\text{cm}^{-1}$  et 1366  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation du groupement méthyle.





**Figure 11.** Spectres IR du ligand 2,3-bis(3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl) quinoxaline( $L^1$ ), et du complexes  $CP_6$  dans l'intervalle de 1800 à 400 $cm^{-1}$ .

**Tableau 3.** les bandes caractéristiques des ligands  $L^1$ ,  $L^2$  et leurs complexes  $CP_1$ ,  $CP_2$ ,  $CP_3$  et  $CP_4$ ,  $CP_5$ ,  $CP_6$  et  $CP_7$ .

Composés	vCH (aromatique) élongation	vCH (aliphatique)	v(C=N)	v(C=C) <sub>aromatique</sub>	v(NO <sub>2</sub> ) <sub>asym</sub>	v(NO <sub>2</sub> ) <sub>sym</sub>	v(N-N)	nouvelles bondes
$L^1$	3048	2925	1633	1570	-	-	968	-
$L^2$	2993	2640	1570	1562	1527	1346	970	-
$CP_1$	2934	2839	1631	1568	-	-	1039	420
$CP_2$	2997	2931	1585	1523	-	-	798	1340; 1220;493
$CP_3$	3106	2950	1620	1570	1530	1353	922	435
$CP_4$	2988	2897	1562	1531	1483	1342	979	547
$CP_5$	3100	2450	1618	1566	1528	1343	979	430; 440
$CP_6$	2978	2850	1577		-	-	883	1693(C=O); 1302;1242; 488; 466

### 3.6. Analyse par spectrophotométrie d'ultraviolet-visible :

Les spectres UV-vis des complexes sont enregistrés dans le domaine (200-1100) nm en milieu DMF. Ainsi, les spectres obtenus exhibent une bande d'absorption vers 295 nm attribué à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , une bande à 360 nm qui attribué à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupe azométhine (C=N) et une autre bande à 480 nm attribué à la transition d-d de l'espèce de Cu(II), qui caractérise le complexe de Cu comme la montre la [Figure 12](#).

Les spectres électroniques d'absorption des complexes synthétisés présentent une bande se trouvant dans le visible est située à 513nm.

## 4. Partie expérimentale :

### 4.1 Matériels et méthodes d'identification

Les point des fusions ont été effectués à l'aide d'un BUCHI Melting point B-540. Les valeurs n'ont pas été corrigées. Les spectres UV-Vis sont enregistrés sur un appareil de type Pye Unicam UV 300 à doubles faisceaux. Les spectres infrarouges sont enregistrés sur un appareil de type Spectrum1000, de marque Perkin

Elmer. Les nombres d'onde sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ . La conductivité molaire des espèces solides dans des solvants à températures ambiante évaluée à l'aide d'un appareil de type WTW, Multi3420.

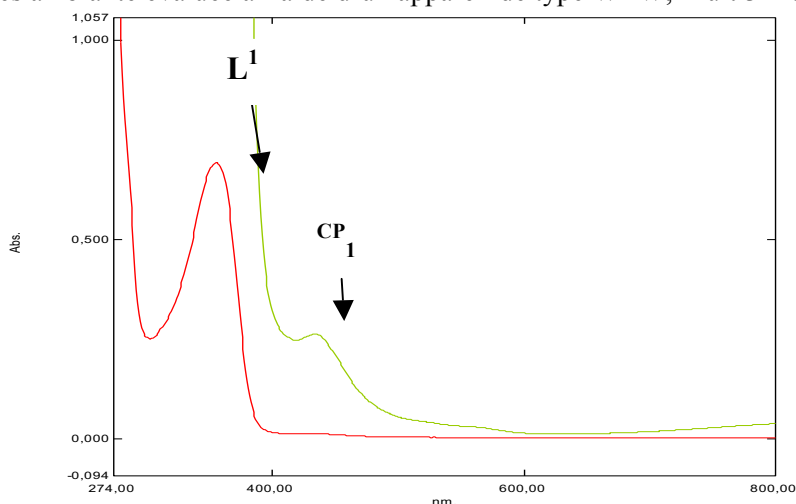


Figure 12. Spectres ultra-violet des ligands  $L^1$  et le complexe de cuivre  $CP_1$ .

#### 4.2 Méthodes de préparation :

##### Synthèse de ligand 2,3-bis (3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl) quinoxaline :

Dans un ballon de 250 ml, on introduit sous agitation à l'ambient 6,88g (0,03 moles) de 2,3-hydrazinoquinoxaline **1.a** et 150 ml de méthanol. 15 ml (0,26 moles) d'acétylacétone sont ajoutés goutte à goutte au mélange réactionnel qui est maintenu à reflux à 64-65°C et sous agitation magnétique. Après évaporation, le contenu du ballon est lavé à l'éthanol puis séché à l'air libre. On obtient une poudre jaune. Point de fusion = 123°C. Rendement = 70%. Rapport frontal (Acétate d'éthyle / n-hexane) (2/1) = 0,69. Solubilité dans le DMSO et MeOH. **Spectre UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO/nm)** : 356, 304, 275. **Spectre IR –TF v (KBr/ $\text{cm}^{-1}$ )** : 2926, 1573, 1609, 1495. **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ , J Hz)**: 8.19-8.16 ( $H_8$ ,  $H_5$ , m, 2H); 7.86-7.83 ( $H_7$ ,  $H_6$ , m, 2H); 5.95 ( $H_{\text{pyrazole}}$ , s, 2H); 2.23( $\text{pyrazoleCH}_3$ , s, 6H); 2.19 ( $\text{pyrazoleCH}_3$ , s, 6H). **RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ ppm}$ )**: 150.7-140.2 (C); 130.9-128.9(CH); 107.5 ( $\text{CH}_{\text{pyrazole}}$ ); 13.5 ( $\text{CH}_3$ ); 11.5 ( $\text{CH}_3$ )

##### Synthèse de ligand 2,3-bis (3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl) nitroquinoxaline :

Selon les mêmes conditions opératoires décrites auparavant, on utilise 8,04 g de 2,3-hydrazino 6-nitroquinoxaline **1.b**, 12,86 ml d'acétylacétone et 200 ml de méthanol. On obtient 10,28 g de poudre orange. Point de fusion= 179°C. Rendement = 83%. Rapport frontal (n-hexane / Acétate d'éthyle) (7/3)= 0,53. Solubilité dans le DMSO et MeOH. **Spectre UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO/nm)** : 375, 290, 258. **Spectre IR –TF v (KBr/ $\text{cm}^{-1}$ )** : 3676, 2892, 2978, 1599, 1393. **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ , J Hz)**: 9.00 ( $H_5$ , s, 1H); 8.56 ( $H_7$ , dd, 1H); 8.24 ( $H_8$ , dd, 1H); 6.01( $H_{\text{pyrazole}}$ , s, 2H); 2.42( $\text{pyrazoleCH}_3$ , s, 6H); 2.15 ( $\text{pyrazoleCH}_3$ , s, 6H). **RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ ppm}$ )**: 151.4-138.5 (C); 148.2-124.2(CH); 108.4-108.1( $\text{CH}_{\text{pyrazole}}$ ); 13.5 ( $\text{CH}_3$ ); 12.0 ( $\text{CH}_3$ )

##### Synthèse des complexes de cuivre et de nickel en utilisant le ligand $L^1$ et $L^2$ :

###### Mode opératoire générale :

Dans un ballon de 50 ml équipé d'un réfrigérant, 1mmoles du dérivé 2,3-bis (3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl) quinoxaline  $L^1$  ou et  $L^2$ , 1 mmole de sel de métal sont additionnés à 20 ml de méthanol. Le mélange réactionnel est porté à reflux et sous agitation pendant 4 heures. Après filtration un précipité est obtenu. Il est lavé abondamment au méthanol. Le séchage se fait à l'air libre.

###### Complexe $CP_1$

Cristaux bleu-vert. Point de fusion : 192-195°C. Rendement = 44%. Solubilité dans le DMSO, DMF. **Spectre UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO /nm)** : 560; 434; 420; 295. **Spectre IR –TF v (KBr/ $\text{cm}^{-1}$ )** : 1039; 1568; 796; 684.

### **Complexe CP<sub>2</sub>**

Cristaux vert. Point de fusion : 165°C. Rendement = 68 %. Solubilité dans le DMSO, DMF. **Spectre UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO /nm) :** 326; 260; 273. **Spectre IR –TF  $\nu$  (KBr/cm<sup>-1</sup>) :** 1577; 1105; 619; 1425.

### **Complexe CP<sub>3</sub>**

Poudre vert. Point de fusion : 193°C. Rendement = 69%. Solubilité dans le DMSO, DMF. **Spectre UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO /nm) :** 436; 350; 420. **Spectre IR –TF  $\nu$  (KBr/cm<sup>-1</sup>) :** 2359; 1340; 811.

### **Complexe CP<sub>4</sub>**

Poudre jaune. Point de fusion : 161°C. Rendement = 30%. Solubilité dans le DMSO, DMF. **Spectre UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO /nm) :** 337; 306; 430. **Spectre IR –TF  $\nu$  (KBr/cm<sup>-1</sup>) :** 2353; 1511; 1340; 918.

### **Complexe CP<sub>5</sub>**

Poudre jaune moutarde est obtenu. Point de fusion : 170°C Rendement = 57 %. Solubilité dans le DMSO, DMF. **Spectre UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO /nm) :** 349,5; 284; 248. **Spectre IR –TF  $\nu$  (KBr/cm<sup>-1</sup>) :** 2368; 1341; 1744; 2979.

### **Complexe CP<sub>6</sub>**

Fibres blanc cassé sont obtenu. Point de fusion : 180°C ; Rendement = 51%. Solubilité dans le DMSO, DMF. **Spectre UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO /nm) :** 321 ; 264 ; 284. **Spectre IR –TF  $\nu$  (KBr/cm<sup>-1</sup>) :** 2978; 2850; 1577; 1302; 488.

## **5. Conclusion**

Nous avons synthétisé deux ligands bispyrazoloquinoxalines obtenus par condensation de la 2,3-dihydrazinoquinoxaline et le 2,4-pentanedione. Six nouveaux complexes de Cu(II) et de Ni(II). Les rendements molaire de ces derniers sont très acceptables. De tels composés sont aisément préparés dans les conditions douces et les temps de réaction sont relativement courts. A partir des résultats d'IR, on peut conclure que le ligand a des coordonnées bidentées avec l'ion métallique par les atomes d'azote d'azométhine (C=N). Cette étude nous a pas permet de conclure que la géométrie exactes des complexes avec les différents ligands et tétraédrique.

## **Remerciement**

Les auteurs remercient tous le personnel du Laboratoire de Chimie Analytique au Département de Pharmacie, Faculté de Médecine, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, pour les analyses spectroscopiques d'infra rouge. Ainsi que l'Université Mohamed Premier Oujda pour l'accueil des stagiaires.

## **Références**

1. D. J. Brown, E. C. Taylor. **John Wiley & Sons, New York, 16, (2004)..**
2. T. Nagametsus, T. Fugita, K. Endo. **J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I, 33 (2000).**
3. J. M. Vierfond, L. Legendre, C. Martain, P. Rinjard, M. Miocque. **Medicinal chemistry, 251, 255 (1963).**
4. A. Carta, P. Corana, M. Loriga. **Curr Med Chem, I5, 288 (2005).**
5. M. Kamelia, M. F. Magda, B. Ismail, N. Eman, H. Dalia. **Bioorg. Med. Chem, 14, 6917, 6923 (2006).**
6. A. Carta. **Europ. J. Med. Chem, 39, 195, 203 (2003).**
7. R. P. Diez. **J. Mole. Graph. Mod, 25 , 487, 494 (2006).**
8. M. Abid, A. Azam. **Bioorg. Med. Chem. Lett, 16, 2812, 2816 (2006).**
9. C. Allyn. **Inorganica. Chimica. Acta, University of Wyoming, 359, 44, 52 (2006).**
10. N. Rahhal, **Biochem. Pharmacol, 679, 84 (2001).**
11. A. Carta, M. Loriga M., S. Zanetti, L. Sechi, **II Farmaco, 58, 1251 (2003).**
12. G. Moore. **Eur. J. Med. Chem, I386, 1391 (1975).**

13. E. Kamalova., **Farmakol Toksikol**, **42**, 261,265 (1979).
14. J. M Vierfondl, L Legendrez, C. Martin, P. Rinjards, M. Miocque. **Eur. J. Med. Chem**, **25**, 251-255 (1990).
15. B. K. Yun, H. K. Yong, Y. P .Ju, K. K. Soo. **Bioorg. Med. Chem. Lett**, **2003**, **14**, 541, 544 (2003).
16. Majid M. Heravi, K. Bakhtiari, Maryam H. Tehrani, Negar M. Javadi, Hossien A. Oskooie. **arkivoc**, **06**, 16-22 (2006).
17. G. Sakata, K. Makino, Y. Kurasana. **Heterocycles**, **27**, 2481 (1988).
18. G. H. C. Woo, J. K.Snyder, Z. K. Wan, Prog. **Heterocyclic. chem**, **14**, 279 (2002).
19. M. M. Heravi, M. Rahimzadeh, M. Bakavoli, M. Ghassemzadeh. **Tetrahedron Lett**, **45**, 5747 (2004).
20. S. Antonioti, E. Dunach. **Tetrahedron let**, **43**, 3971 (2002).
21. D. J. Brown. **John Wiley and Sons, Inc, New Jersey-USA**, **61**, (2004).
22. J. Elguero. **Edited by Katritzky A Pergamon Press, Oxford**, **5**, (1984), pp.277.
23. J. Elguero. **Edited by Shinkai (Elsevier, Oxford)**, **3**, (1996), pp. 3.
24. Y. S. Abdel-Ghany. **J .Pharm. Scien**, **22(1)**, 31 (2008).
25. L. Knorr, Ber. **Dtsch. Chem, Ges**, **16**, 2597 (1883).
26. L. Knorr. **Justus Liebigs Ann. Chem**, **238**, 137(1887).
27. A. N. Kost, I. I. Grandberg. **Heterocyclic Chem**, **6**, 347 (1996).
28. S. T. Heller, S. R. Natarjan. **Org. Lett**, **8**, 2675 (2006).
29. F. G, Baddar, F. H. Al-Hajjar, N.R. El-Rayyes. **J. Heterocyclic Chem**, **13(2)**, 257 (1976).
30. F. Chimenti, R. Fioravanti, A. Bolasco, F. Manna, P. Chimenti, D. Secci, O. Befani, P. Turin, F. Ortuo, S. Alcaro. **J. Med. Chem**, **50(3)**, 425 (2007).
31. D. Simon, O. Lafont, C. Farnoux and M. Miocque. **J. Heter. Chem**, **22(6)**, 1551 (1985).
32. G. Heneske, N. Dose, K. Dittrich. **Angew. Chem**, **69**,479 (1957).
33. J. Gris, R. Glisoni, L. Fabian, B. Fernandez, G. Albertina. **Tetra. Lett**, **49**, 1053 (2008).
34. V. D. Romanenko, S. I. Burnistrov. **Khim. Geterotsiki soedin**, **6**, 852(1973). **Chem. Abstr.**, **79**, 92158 (1973).
35. A. Carta, P. Corona, M. Loriga. **Curr. Med. Chem**, **12**, 2259 (2005).
36. M. A. Ortega, M. E. Montoya, B. Zarranz, A. Jaso, I. Aldana, S. Leclerc, L. Meijerc, A. Mongea. **Bio. Med. Chem**, **10**, 2177 (2002).
37. Y. Kurasawa, M. Muramatsu, K. Yamazaki, S. Tajima, Y. Okamoto, A. J. Takada. **Heterocycl. Chem**, **23**, 1379 (1986).
38. H. S. Kim, J. Y. Chung, E. K. Kim, Y. T. Park, Y. S. Hong, M. K. Lee, Y. Kurasawa, A. J. Takada. **Heterocycl. Chem**, **33**, 1855 (1996).
39. D .S .Rani, A. Lakshmi, V. J. Raju. **J. Pharm. , Biol. Chem. Sci**, **5(2)**, 10304 (2014).
40. P. Nath. S. D. Dhumwad. **J. Chem**, **5**, (2), 235 (2012).
41. J. Kirubavathy, S., bVelmurugan, R., CParameswari. **Inter. J. Rec. Sci**, **5**, 290 (2014).
42. A. A. Ismaeel, N. F. Yousif, K. F. Ali and F. H. Mousa. **Pak. J. Chem**, **3(4)**, 177 (2013).
43. E. D. Davies . **Thèse de Doctorat, Université Cardiff, Etats Unies**, **2007**, pp.3.
44. J. Losada, I. del Peso, L. Beyer. **Inorganica Chemica Acta**, **321**, 107 (2001).
45. Mohga. M. Badran, Khaled. A. M. Abouzid, M. H. M. Hussein. **Arch. Pharm. Res**. **26**, 107 (2003).
46. Mohga. M. Badran, Khaled. A. M. Abouzid, M. H. M. Hussein. **Transition Metal Chemistry**, **19**, 75-77(1994).
47. D. Sandhya Rani, P.V. Anantha Lakshmi, V. Kamala Prasad, V. Jayatyaga Raju. **Chin. J. Inorg. Chem.****28**, 1245 (2012).

(2015) ;<http://revues.imist.ma/?journal=mjpas&page=index>