

Synthèse et caractérisation IR des complexes de Cd(II) ; Co(II) et Mn(II) avec des ligands bispyrazoloquinoxaline. Partie II. [Synthesis and IR characterization of Cd(II) ; Co(II) and Mn(II) complexes of bispyrazoloquinoxaline ligands. Part 2]

**Z. Bouanane¹, M. Bounekhel¹, M. Ellkoli¹, A. Takfaoui^{2,3}, F. Abridach^{2,3},
R. Boyaala^{2,3}, R. Touzani^{2,3*}**

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

² LCAE, COSTE, Faculté des Sciences, Université Mohamed Premier, BP524, Oujda 60000, Maroc.

³ Faculté Pluridisciplinaire de Nador, Université Mohamed Premier, BP300, Selouane, Nador 62700, Maroc.

*Corresponding author: touzanir@yahoo.fr

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

Résumé

Une nouvelle série de complexes de Cd(II), Co(II) et Mn(II) dérivé des ligands bispyrazoloquinoxaline (**L**¹ est **L**²), 2,3-bis(3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl)quinoxaline (**L**¹) et 2,3-bis(3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl)-6-nitroquinoxaline(**L**²) ont été synthétisé et caractérisé. La nature des liaisons et la géométrie des composés ont été déduites par la spectroscopie IR et des mesures de conductivité. Les mesures molaires de la conductivité dans le DMF correspondent à la nature non-électrolytique des nouveaux composés. Les spectres IR confirment que ces ligands agissent comme un bis neutres bidentés NN donneur d'électron.

Mots clés : complexes des métaux ; bispyrazoloquinoxaline ; Cd(II) ; Co(II) ; Mn(II) ; IR.

Abstract

A new series of Cd(II), Co(II) and Mn(II) complexes derived from bispyrazoloquinoxalines ligands(**L**¹ and **L**²), 2,3-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl) quinoxaline(**L**¹) and 2,3-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-nitroquinoxaline(**L**²), have been synthesized and characterized. The nature of the bonding and geometry of the complexes were deduced from IR and conductivity measurements. The molar conductance measurements of the complexes in DMF correspond to non -electrolytic nature of the new complexes. IR spectra show that these ligands act as a neutral bis bidentate NN donor.

Keywords: metal complexes; bispyrazoloquinoxaline; Cd(II) ; Co(II) ; Mn(II) ; IR.

1. Introduction

Les hétérocycles présentent depuis toujours un grand intérêt dans la recherche de molécules bioactives. Ils composent la majorité des biomolécules produites par les êtres vivants. La synthèse d'analogues structuraux à

ces molécules naturelles peut conduire après des études de criblage et de relation structure activité à des substances pourvues de propriétés pharmacologiques intéressantes [1]. Les dérivés de la quinoxaline présentent des propriétés biologiques et pharmaceutiques intéressantes. Les 1,4-di-N-oxidequinoxalines utilisés pour le traitement de la tuberculose [2], les pyrimido[4,5-b] quinoxalines utilisés comme anti-hypertenseurs [3], aussi quelques dérivés de la quinoxaline ont un effet cytotoxique sur les cellules cancéreuses [4-5]. Aujourd'hui, leurs propriétés biologiques sont très diversifiées (antifongiques, antiviraux, anticancéreux, insecticides) [6].

Récemment la complexation de ces dérivés par les métaux de transition est en développement spectaculaire en biologie, en médecine, dans le domaine de la catalyse, dans l'industrie pharmaceutique, en métallurgie et dans la protection de l'environnement. [7-13]

Dans ce travail, nous présentons l'utilisation des ligands L^1 et L^2 [14- 16] dans la synthèse des complexes de Cadmium(II), Cobalt(II) et Manganèse(II). Les composés obtenus sont caractérisés par spectroscopie IR. Nous avons aussi étudié la nature des complexes ionique ou neutre à travers les mesures de conductivité.

2. Résultats et discussion:

2.1. Synthèse des complexes de cobalt (II), de manganèse(II) et de cadmium (II)

En ce qui concerne la synthèse, elle consiste à la complexation du ligand (métal-pyrazoloquinoxalines) par action de différents sels de métaux ($CdCl_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ et $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) dans le méthanol (Figure 1), 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.

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 $\Lambda = 2$ et $67 (\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mole^{-1})$ ce qui signifie que les bis-pyrazoles ainsi que leurs complexes correspondants ne sont pas conducteurs. La littérature a montré qu'une conductivité est significative pour une structure quelconque en solution liquide si sa valeur serait supérieure à $75 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mole^{-1}$ [17].

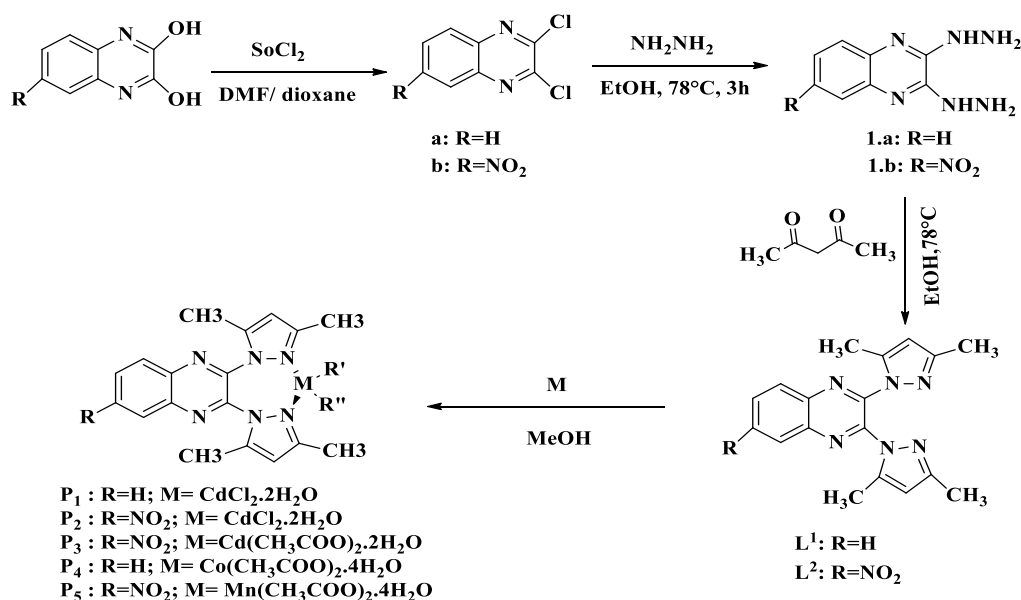


Figure 1. Synthèse des ligands 2,3-bis(3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl)quinoxalines (L^1 et L^2) et leurs complexes (P_1 , P_2 , P_3 , P_4 et P_5).

Les propriétés analytique et physique des complexes synthétisés et leurs ligands sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1: Les propriétés analytique et physique des ligands L^1 , L^2 et leurs complexes P_1 , P_2 , P_3 , P_4 et P_5 .

Composés	ligand	Métal	Point de fusion (°C)	R_{dt} (%)	Conductivité ($\mu S/cm$)
L^1	-	-	205	70	24
L^2	-	-	179	83	36
P_1	L^1	$CdCl_2$	160	69	65
P_2	L^2	$CdCl_2$	240	87	67
P_3	L^2	$Cd(CH_3COO)_2$	210	37	02
P_4	L^1	$Co(CH_3COO)_2$	230	38	30
P_5	L^2	$Mn(CH_3COO)_2$	216	94	49

2.2. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge(IR)

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 632 et 420 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 2](#).

La vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement méthyle $\nu_s(CH_3)$, $\nu_{as}(CH_3)$ apparaissent respectivement vers 2934 , 2929 cm^{-1} , une bande de vibration située entre 3104 et 3074 cm^{-1} indique les CH aromatiques. L'absorption enregistrée à 1452 cm^{-1} et 1366 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation du groupement méthyle.

La bande d'azométhine $C=N$ apparait dans le spectre de ligand vers 1633 cm^{-1} . Cette valeur va diminuer vers 1633 - 1550 cm^{-1} dans les spectres des complexes. Les spectres de tous les complexes montrent une nouvelle bande très caractéristique dans la région (610 - 500 cm^{-1}) qui est absente dans les spectres des ligands libres. Cette bande est due aux vibrations d'allongement des liaisons cobalt-N, cadmium-N et manganèse-N: $\nu(M-N)$ [18].

Tableau 2: les bandes caractéristiques des ligands L^1 , L^2 et leurs complexes P_1 , P_2 , P_3 , P_4 et P_5 .

Composés	$\nu CH(\text{arom})$ élongation	νCH (aliphatique)	$\nu(C=N)$	$\nu(C=C)_{\text{arom}}$	$\nu(NO_2)_{\text{asym}}$	$\nu(NO_2)_{\text{sym}}$	ν (N-N)	Nouvelles bandes
L^1	3048	2925	1633	1570	-	-	968	-
L^2	2993	2640	1570	1562	1527	1346	970	-
P_1	3100	2900	1652-1622		-	-	852	632, 390
P_2	3120	2928	1631	1568	1530	1340	968	510
P_3	3074	3943	1620	1570	1523	1342	979	1790(C=O), 1320,1242, 518, 513, 435
P_4	3104	2929	1557		1557	1427	856	1602,804, 284, 624, 485, 420
P_5	3210	2931	1550		-	-	998	1302,1242, 488, 466

Dans le spectre IR du complexe P_3 ([Figure 2](#)) l'absorption enregistrée à 1790 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation du groupement (C=O) de l'acétate du sel de métal. Cette bande est confirmée par la présence des bandes d'élongation d'acétate ($-C(=O)-O$) entre 1320 et 1242 cm^{-1} . L'apparitions de deux bandes caractéristiques, l'une à 513 et l'autre à 435 cm^{-1} peuvent être attribuées aux deux vibrations Co-N et Co-O respectivement.

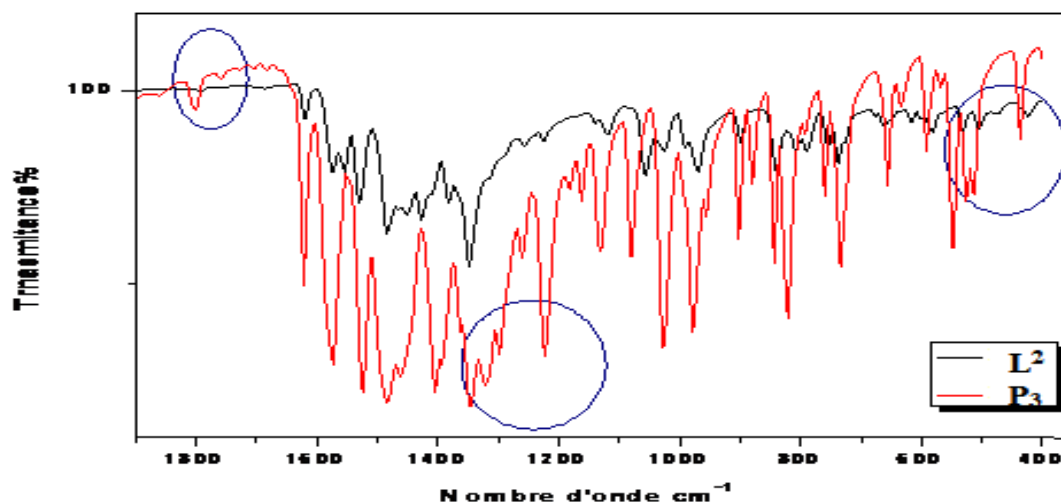


Figure 2. Spectre IR du ligand 2,3-bis(3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl) -6-nitroquinoxaline(L^2), et du complexes P_3 .

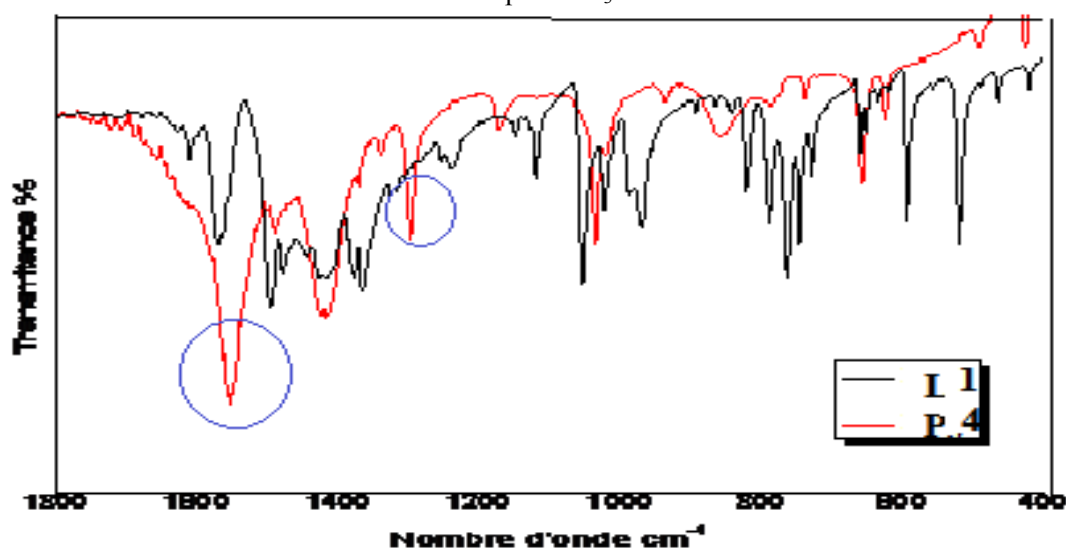


Figure 3. Spectre IR du ligand 2,3-bis(3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl)quinoxaline(L^1), et du complexes P_4 .

2. 3. Partie expérimentale

Les spectres infrarouges sont enregistrés sur un appareil de type Spectrum1000, de marque Perkin Elmer. Les nombres d'onde sont exprimés en 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.

2.4. Mode opératoire générale

Dans un ballon de 50 mL équipé d'un réfrigérant, 1 mmole de 2,3-bis (3,5-diméthyle-1H-pyrazol-1-yl) quinoxaline (L^1 ou L^2) et 1 mmoles d'acétate de nickel sont additionnés à 20 ml de méthanol. Le mélange réactionnel qui est maintenu à reflux à 64-65°C et sous agitation magnétique pendant 3 heures. Après filtration et lavage avec le méthanol, le précipité obtenu et séché.

Complexe P_1

Une poudre orange claire. Point de fusion : 160°C. Rendement = 69%. Solubilité dans le DMSO, DMF. Spectre R-TF ν ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$) : 3100, 1562, 852, 390.

Complexe P_2

Un précipité de couleur jaune moutarde. Point de fusion : 240°C. Rendement = 87%. Solubilité dans le

DMSO, DMF. **Spectre IR –TF v (KBr/cm⁻¹)** : 3120, 1568, 968, 510.

Complexe P₃

Un précipité de blanc cassé de masse 0,61g. Point de fusion : 210°C. Rendement = 37%. Solubilité dans le DMSO, DMF. **Spectre IR –TF v (KBr/cm⁻¹)** : 3074, 1790, 1320, 513.

Complexe P₄

Cristaux bleu foncé. Point de fusion 230°C. Rendement = 38%. Solubilité dans le DMSO, DMF. **Spectre IR –TFv (KBr/cm⁻¹)** : 3104, 1557, 1602, 485.

Complexe P₅

Précipité jaune orangé. Point de fusion : 216°C. Rendement = 94%. Solubilité dans le DMSO, DMF. **Spectre IR –TF v (KBr/cm⁻¹)** : 3210, 1550, 1302, 466.

3. Conclusion

Les complexes obtenus sont des solides stables et de couleurs différentes. Les mesures de la conductivité molaire indiquent que tous les complexes sont des non-électrolytes. L'étude structurale par IR a permis éventuellement de mettre en évidence la coordination bidentée de bis-pyrazole par les deux atomes d'azotes d'azométhine (C=N).

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. S. A. Khan, K. Saleem, Z. Khan. **Eur. J. Med. Chem**, **43**, 2257 (2008).
2. Y. Sainz, M. E. Montoya, F. J. Martinez, M.A. Ortega, A.Lopez; A.Monge. **Arzniem. Forsch.** **49**, 55 (1999). [Chem. Abstr.1999, 130, 3827P].
3. J. A. Palop Mange, I.Urbasos, E. Fernandez-Alvarez. **J. Heterocycl. Chem**, **26**, 1623 (1989).
4. P.Corona, A .Arta ,M. Loriga , G. Vitale, G. Paglietti. **Eur. J. Med. Chem**, **44**, 1579 (2008).
5. Carta, P.Corona, M. Loriga. **Curr. Med. Chem**, **12**, 2259 (2005).
6. S. O. Pember, J. J. Villafranca, S. J. Benkovic. **Biochemistry**, **25**, 6611 (1986).
7. J. S. Kirubavathy, R. Velmurugan, K. Parameswari, S. Chitra. **International Journal of Recent Scientific Research**, **5**, 289 (2014).
8. A. A. Ismaeel, N. F. Yousif, K. F. Ali and F. H. Mousa. **Pak. J. Chem**, **3**(4), 177 (2013).
9. F.M. Hwang, H. Y. Chen, P. S. Chen. **Inorg. Chem**, **44**, 1344 (2005).
10. J. R. Dilworth. **coord. Chem. Rev**, **21**, 28 (1976).
11. W. K. Glass, J. O. McBreen. **J. Inorg. Nucl. Chem**, **36**, 747 (1974).
12. G. Degree, PG .College, K. Dist. **J. Cheml. Pharm. Scis**, **51** (2014).
13. M. Sebastian, Doctorat of Phelosophy in Chemistry, **University of Science and Technology Kochi**, **110**, 6802, (2010).
- 14.M. M. Badran, Khaled. A. M. Abouzid, M. H. M. Hussein, **Arch. Pharm. Res.** **26**, 107(2003).
- 15.M. M. Badran, Khaled. A. M. Abouzid, M. H. M. Hussein, **Transition Metal Chemistry**, **19**, 75-77(1994).
- 16.D. Sandhya Rani, P.V. Anantha Lakshmi, V. Kamala Prasad, V. Jayatyaga Raju, **Chin. J. Inorg. Chem.****28**, 1245 (2012).
- 17.A. A. Osowole; E-Journal of Chemistry, **5**, 130(2008).
- 18.A. R. Navis, J. W. L. Wilson, **Can. J. Chem.** **51**, 4152(1973).

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