

Journal de la Société Chimique de Mauritanie Journal of the Mauritanian Chemical Society



Synthèse et caractérisation des complexes des cations Zn²⁺, Co²⁺et Ni²⁺ avec des ligands bases de Schiff

A. Diakhaté^{a,b}, F.B. Tamboura^b, M. Diallo^a, M.A.K. Sanhoury^a

^a Unité de Recherche de Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences et Techniques, Nouakchott, Mauritanie
^b Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques, Département de Chimie, Unité de Formation et de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies de l'Information et de la Communication (SATIC), Université Alioune Diop de Bambey, Bambey, Sénégal

Infos	Abstract - Résumé
Received: 30 January 2024 Accepted: 24 November 2024	Abstract: In this study, a series of polydentate salen and salophenSchiff ligands and their metal ion complexes Zn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} were synthesized. The ligands and their prepared metal complexes are characterized and identified by NMR, IR and UV-visible spectroscopies. Indeed, the ¹ H NMR spectra of the different
Keywords	complexes show a shift and broadening of the signals compared to those of the
Schiff base, salen, salophen, zinc complex, nickel complex, NMR.	free ligands. The IR spectra of the complexes show a shift of the vibration band of the bond (C=N) of the imine group towards the lower frequencies compared to those of the free ligands. This confirms in particular, the coordination of the
Mots clés	nitrogen atom of the imine group of the ligand to the metal ion (C=N-M).
Base de Schiff, salène, salophène,	
complexe de zinc, complexe de nickel, RMN.	Résumé : Dans cette étude, une série des ligands base de Schiff polydentés de salène et salophène et de leurs complexes des ions métalliques Zn^{2+} , Co^{2+} et $Ni^{2+}a$ été synthétisée. Les ligands et leurs complexes métalliques préparés sont caractérisés et identifiés par spectroscopies de RMN ¹ H, IR et UV-visible. En
Corresponding authors emails: senhourry@yahoo.com	effet, les spectres RMN du ¹ H des différents complexes montrent un déplacement et élargissement des signaux par rapport à ceux des ligands libres. Les spectres IR des complexes montrent un déplacement de la bande de vibration de la liaison (C=N) du groupe imine vers les basses fréquences par rapport à celles des ligands libres. Il s'agit tout particulièrement de la confirmation de cordination de l'atome d'azote du groupe imine du ligand à l'ion métallique (C=N-M).

1. INTRODUCTION

La synthèse et l'étude des bases diimino-Schiff attirent l'attention de beaucoup de groupes de recherche ces dernières années, grâce à leurs excellentes activités biologiques, fortes propriétés physiques et surtout leur capacité de coordination aux ions métalliques [1-4]. Particulièrement, les ligands chélatants polydentés de type salènes et salophènes ont été largement employés comme biocapteurs sélectifs vis-à-vis des ions métalliques [5-6].

L'étude des ligands base de Schiff contenant des hétéro-atomes ayants des doublets *non*-liants tels que l'azote (N) et l'oxygène (O), montre une large gamme d'activités biologiques. Ainsi, la coordination de ces ligands aux ions métalliques de transition peut accroitre leurs activités [7-9]. Les bases de Schiff et leurs complexes métalliques sont d'une grande variété structurale et sont souvent utilisées comme chélates en chimie de coordination à cause de leurs différentes possibilités d'applications dans plusieurs domaines telles que la catalyse homogène, hétérogène, l'analytique [10], en biologie comme agents antibactériens et antifongiques [11] et en médecine, comme systèmes anticancéreux et anti-infectieux [12]. Ils possèdent des propriétés chimiques et pharmacologiques intéressantes (antimicrobien, *anti*-inflammatoires, *anti*-tuberculose, *anti*-tumorales etc.) [13-16].

En effet, les propriétés des complexes varient en fonction de la nature du centre métallique et des ligands coordonnés et de leurs nombres, qui peuvent être diversifiés afin d'obtenir les caractéristiques désirées.

L'utilisation efficace de ces composés nécessite donc une connaissance approfondie des complexes formés entre les ligands et les cations métalliques d'un point de vue structural que d'un point de vue réactivité.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'une série de ligands base de Schiff de type salophène et salène, contenant un groupe hydroxy et méthoxy, ainsi que la préparation de leurs complexes avec le zinc(II), le cobalt(II) et le nickel(II). Ces complexes ont été caractérisés par RMN (¹H), IR et UV-visible.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1. Méthodes et matériels

Les sels chlorés de zinc, de cobalt et de nickel (MCl₂) sont des produits MERCK. L'éthanol, méthanol (Puriss). Les spectres de RMN du ¹H (TMS) à 300 MHz ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCE III-300. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Thermo Scientific Nicolet IR2000. Les spectres UV-visible sont réalisés sur un appareil du type Perkin Elmer Lambda -25 entre 200-800nm. Les points des fusions ont été mesurés sur un appareil éléctrothérmal 9100.

2.2. Procédure générale de synthèse des ligands salène et salophène (1-4)

2.2.1. N,N'-Bis (3- hydroxysalicylidene) ethylenediamine (1)

Dans un erlenmeyer de 250 mL, dissoudre 2,3-dihydroxybenzaldehyde 1,38g (10 mmol) dans 20 mL d'éthanol absolu. Après dissolution complète, on ajoute goutte à goutte l'éthylène diamine 0,3g (5mmol) dans 10 mL d'éthanol absolue. Le mélange est chauffé à reflux pendant six heures. Après refroidissement, le résidu obtenu est récupéré par filtration et lavé avec 2x10mL d'éthanol puis séché sous vide.

IR v (cm⁻¹): 2990 (CH₂),1635 (C=N), 1600, 1501, 1465 (C=C, Ar), 1257 (C-O, Phénoliques), 962, 831, 738 (C-H, Ar),RMN ¹H (δ/ppm): 13,45 (s, 2H, OH), 9.06 (s, 2H, OH),8,06(s, 2H, HC=N), 6,75-7,91 (m, H-Ar). 2.2.2. N,N-Bis(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene) ethylenediamine(2)

Dans un erlenmeyer de 250 mL, dissoudre ortho-vanillin (1,52g, 10 mmol) dans 20 mL d'éthanol absolu. Après dissolution complète, on ajoute goutte à goutte l'éthylène diamine (0,3g, 5 mmol) dans 10 mL d'éthanol absolue. Le mélange est chauffé à reflux pendant six heures. Après refroidissement, le résidu obtenu est récupéré par filtration et lavé avec 2x10mL d'éthanol puis séché sous vide.

IR v (cm⁻¹): 2990 (CH₂),1635 (C=N), 1600, 1501, 1465 (C=C, Ar), 1257 (C-O, Phénoliques), 962, 831, 738 (C-H, Ar); RMN ¹H δ(ppm): 13,52 (s, 2H, OH), 8,06 (s, 2H, HC=N), 6,45-7,8 (m, H-Ar), 3,30 (m, 6H, OCH₃).

2.2.3. *N*,*N*'-Bis(3-hydroxysalicylidene)-*o*-phenylenediamine (3)

Dans un erlenmeyer de 250 mL, contenant 2,3-dihydroxybenzaldehyde (2,762g, 20 mmol) dans 40 mL d'éthanol absolu. On ajoute l'ortho-phénylènediamine (1,08g, 10mmol) dans 10 mL d'éthanol absolue. Le mélange est chauffé à reflux pendant six heures. Après refroidissement, le résidu obtenu est récupéré par filtration et lavé avec 2x10mL d'éthanol puis séché sous vide.

IR v (cm⁻¹): 1625 (C=N), 1600, 1501, 1465(C=C, Ar), 1257 (C-O, phénoliques), 962, 831, 738 (C-H, Ar); RMN ¹H δ(ppm): 12,90 (s, 2H, OH), 9.24 (s, 2H; OH), 8,63(s, 2H, HC=N), 6,75-7,91 (m, H-Ar). 2.2.4. N,N'-Bis(3-methoxysalicylidene)-o-phenylenediamine (4)

Dans un erlenmeyer de 250 mL, contenant ortho-vanillin (3,041g, 20 mmol) dans 40 mL d'éthanol absolu. On ajoute l'ortho-phénylènediamine (1,08g, 10mmol) dans 10 mL d'éthanol absolue. Le mélange est chauffé à reflux pendant six heures. Après refroidissement, le résidu obtenu est récupéré par filtration et lavé avec 2x10mL d'éthanol puis séché sous vide.

IR v (cm⁻¹): 1635 (C=N), 1600, 1501, 1465(C=C, Ar), 1257 (C-O, phénoliques), 962, 831, 738 (C-H, Ar); RMN ¹H δ(ppm): 13,52(s, 2H, OH), 8,06(s, 2H, HC=N), 6,75-7,91 (m, H-Ar), 3,30 (m, 6H, OCH₃). 2.3. Procédure générale de synthèse de complexes (5-13)

A une solution de chlorure de métal (1 mmol) dans l'éthanol (20 mL) est ajouté le ligand du type salophène et salène (1 mmol) dans 10 mL d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h a reflux. L'évaporation de l'éthanol permet d'obtenir un résidu qui est lavé avec 2x10mL d'éthanol pour donner un solide qui est séché sous vide pendant quelques heures.

2.3.1. [*NiCl*₂(*MeO-Salophene*)] (5)

(Solide vert): m = 0.16 g, Rd = 40%; RMN ¹H δ (ppm): 8,00(s, 2H, HC=N), 6,75-7,91 (m, H-Ar), 3,30 (m, 6H, OCH₃).

2.3.2. [CoCl₂(MeO-Salophene)](6)

(Solide marron): m = 0.31 g, Rd = 72%);RMN ¹H δ (ppm):8,43(s, 2H, HC=N), 6,75-7,91 (m, Ar-H), 3,30 (m, 6H, OCH₃).

2.3.3. [*NiCl*₂(*OH-Salophene*)](**7**)

(Solide rouge): m = 0.60 g, Rd = 75%);RMN ¹H δ (ppm): 11,52(s, 2H, OH), 8,65(s, 2H, HC=N), 6,75-7,91 (m, H-Ar).

2.3.4. [*Zn*(*CH*₃*COO*)₂(*OH*-*Salophene*)](**8**)

(Solide marron): m = 1,44g, Rd = 44%); RMN ¹H δ (ppm): 11,00(s, 2H, OH), 8,06(s, 2H, HC=N), 6,75-7,91 (m, H-Ar).

2.3.5. [*NiCl*₂(*MeO-Salene*)](**9**)

(Solide vert): m = 0.18g, Rd = 47%); RMN¹H δ (ppm): 8,72(s, 2H, HC=N), 6,75-7,91 (m, H-Ar), 3,30 (m, 6H, OCH₃).

2.3.6. [CoCl₂(MeO-Salene)](10)

(Solide vert-marron): m = 0,23g, Rd = 60%); RMN ¹H δ (ppm): 8,20(s, 2H, HC=N); 6,75-7,91 (m, H-Ar), 3,30 (m, 6H, OCH₃).

2.3.7. [CoCl₂(OH-Salene)](11)

(Solide marron): m = 0,20 g, Rd = 66%);RMN ¹H δ (ppm): 11,00(s, 2H, OH), 8,06(s, 2H, HC=N), 6,75-7,91 (m, H-Ar).

2.3.8. [*Zn*(*CH*₃*COO*)₂(*OH*-*Salene*)](**12**)

(Solide Orange): m = 0.6 g, Rd = 83 %);RMN ¹H δ (ppm): 11,52(s, 2H, OH), 8,06(s, 2H, HC=N), 6,75-7,91 (m, H-Ar), 3,30 (m, 6H, OCH₃).

2.3.9. [NiCl₂(OH-Salene)](13)

(Solide marron): m = 0,71 g, Rd = 68%); RMN ¹H δ (ppm): 13,52(s, 2H, OH), 8,45(s, 2H, HC=N), 6,75-7,91 (m, H-Ar).

3. RESULTATS ET DISCUTION

3.1. Synthèse des ligands (1-4)

Les ligands bases de Schiff de type salène et salophène (Schéma 1) ont été synthétisés selon les méthodes décrites dans la littérature [16-22]. Les résultats de synthèse sont regroupés dans le tableau 1. **3.2. Synthèse des complexes (5-13)**

La complexation des chlorures de cobalt, de nickel et l'acétate de zinc avec les ligands bases de schiff de type salène et salophène a été effectuée suivant des méthodes décrites dans la littérature [23-24] avec quelques modifications selon le schéma 2. Les résultats de synthèse sont regroupés dans le tableau 1.

3.3. Caractérisation

Les complexes préparés (5-13) ont été caractérisés par UV-Vis, IR et RMN ¹H.

3.3.1. Caractérisation par UV-vis

Les spectres UV-vis de ces complexes montrent, en plus des absorptions relatives aux ligands situées vers 300 nm qui sont attribués aux transitions $n \rightarrow \pi^*$, des bandes de plus faibles énergies entre 400-450 nm attribuées aux transferts de charge ligand-métal. Ces bandes sont dans le domaine caractéristique de complexes tétraédriques, en accord avec les données observées pour ce type de complexes [25-26]. On donne à titre d'exemple le spectre du ligand salophène-OMe et de son complexe [NiCl₂(salophene-OMe)] (Figure 1). Les résultats de caractérisation par UV-vis de ces complexes sont regroupés dans le tableau 2. **3.3.2. Caractérisation par IR**

Les données spectroscopiques IR montrent la présence d'une bande de vibration d'élongation de la liaison $v_{(C=N)}$ confirmant la formation du ligand. On donne à titre d'exemple le spectre IR du composé (2) et son complexe avec le chlorure de nickel (9) (Figure 2). Ces complexes montrent que les fréquences de

Composé	Aspect	P.F (°C)	Rdt (%)
HO-Salène (1)	Poudre orange	240	93
MeO-Salène (2)	Poudre jaune	170	84
HO-Salophène (3)	Poudre rouge	210	64
MeO-Salophène (4)	Poudre orange	176	66
[NiCl ₂ (Salophène-OMe)] (5)	Poudre marron	270	98
[CoCl ₂ (Salophène-OMe)] (6)	Poudre marron	260	98
[NiCl ₂ (Salophène-OH)] (7)	Poudre rouge	270	78
[Zn(Salophène-OH)] (8)	Poudre marron	Décomposition 240	44
[NiCl ₂ (Salene-OMe)] (9)	Poudre verte	Décomposition 280	47
[CoCl ₂ (Salène-OMe)] (10)	Poudre vert-marron	179	60
[CoCl ₂ (Salène-OH)] (11)	Poudre marron	240	66
[Zn(Salène-OH)] (12)	Poudre orange	177	83
[NiCl ₂ (Salène-OH)] (13)	Poudre marron	260	68

Tableau 1 : Données de la préparation des composés (1-13).



Schéma 1: Ligands bases de Schiff de Salène (1 et 2) et de Salophène (3 et 4) préparés.



Schéma 2: Réaction de synthèse des complexes 5-13

vibration caractéristiques des liaisons C=N sont déplacées vers les basses fréquences confirmant la complexation à travers cette liaison. Ce qui est en accord avec les données de la littérature [27-28]. Les résultats de caractérisation par IR sont regroupés dans le tableau 2.

3.3.3. Caractérisation par RMN

Les spectres de RMN ¹H des ligands **1-4**, enregistrés dans le CDCl₃ montrent entre autres, un signal très déblindé vers 13 ppm, relatif aux deux protons phénoliques *ortho-* du groupe imine et un signal à 8,06 ppm relatif aux deux protons iminiques (HC=N) [29]. Enregistrés dans les mêmes conditions, les spectres de RMN ¹H de leurs complexes métalliques de Zn^{2+} , Co^{2+} et Ni²⁺ montrent la persistance du signal des protons iminiques (HC=N) avec une augmentation de leurs déplacements chimiques (~ 0,5 ppm) et une disparition totale du signal très déblindé (13 ppm) relatif aux protons OH, ce qui justifie la déprotonation des deux groupes OH et la coordination du doublet de l'oxygène avec le métal pour former des complexes colorés [30-32]. La persistance du signal relatif au protons OH méta de l'imine dans les complexes des ligands **1** et **3** justifie qu'ils n'interviennent pas dans la complexation.

On donne à titre d'exemple le spectres RMN¹H du ligands **3** et du complexe [NiCl₂(Salophène-OMe)] (5) (figure 3). Les résultats de RMN¹H, obtenus pour les différents complexes sont regroupés dans le tableau 2.



Figure 1 : Spectre UV-vis du ligand salophene-OMe 4 (noir) et du complexe [NiCl₂(salophene-OMe)] 5 (rouge) dans l'éthanol.



Figure 2 : Spectre IR du composé 2 (a) et 9 (b) dans KBr à 25°C.



Tableau 2: Données UV-Vis, d'IR et RMN relatives aux composés synthétisés

Composé	UV-Vis (nm)	$IR (cm^{-1})$		RMN ¹ H
Compose	$(n \rightarrow \pi^*C=N)$	$v_{(C=N)}$	$\Delta \underline{v}_{(C=N)}$	δ(HC=N) (ppm)
HO-Salène (1)	300-400	1643	-	8,06
HO-Salophène (2)	350	1623	-	8,45
MeO-Salène (3)	324	1635	-	8,06
MeO-Salophène (4)	282-339	1635	-	8,06
[NiCl ₂ (salophène-OMe)] (5)	274-384	1624	11	8,00
[CoCl ₂ (salophène-OMe)] (6)	400	1600	35	8,43
[NiCl ₂ (salophène-OH)] (7)	400	1608	15	8,65
[Zn(salophène-OH)] (8)	400	1645	22	8.45
[NiCl ₂ (OMe-Salène)] (9)	350-450	1624	11	8,72
[CoCl ₂ (salène-OMe)] (10)	300-350	1624	11	8,20
[CoCl ₂ (salène-OH)] (11)	350	1630	05	8,22
[Zn(salène-OH)] (12)	350-400	1621	22	8,45
[NiCl ₂ (salène-OH)] (13)	350	1620	23	8,63

 $\Delta v_{(C=N)} = v_{(C=N)}(\text{ligand libre}) - v_{(C=N)}(\text{ligand lié})$

4. CONCLUSION

Nous avons synthétisé des ligands bases de Schiff salène et salophène. Ces ligands ont été utilisés pour la préparation des complexes de nickel(II), de cobalt(II) et de zinc(II). Tous ces composés ont été caractérisés par spectroscopie Uv-visible, IR et RMN ¹H. La chimie de coordination de ces ligands vis-à-vis d'autres cations métalliques ainsi que leur activité biologique feront l'objet de nos travaux futurs.

Remerciements

Les auteurs remercient le Ministères de l'Enseignements Supérieur et de la Recherche Scientifiques en Mauritanie pour le financement de ces travaux de recherche et les techniciens de RMN de la Faculté des Sciences de Tunis et ISSTE de Borj Cédria en Tunisie et de la Faculté des Sciences et Techniques, Nouakchott, Mauritanie pour l'enregistrement des spectres de UV et IR.

REFERENCES

- [1] R.K. Mohapatra, S.Ghosh, M.Dash, A.Mahapatra, D.C. Dash, CheSci. Rev. Lett., 96 (2012) 102.
- [2] W. Hung, C. Lin, Inorg. Chem., (2009)728-734
- [3] B.Holla, B. Rao, P. Sarojini, N.A. Kumari, Eur. J. Med. Chem., (2006) 657-663.
- [4] G. Gehad, S. Mohamed, Spectrochim. Acta A, (2006) 188-195.
- [5] A. M. Shipp, P.R. Gentry, G. V. Landingham, T. Covington, Toxicol. Ind. Health, 16(2000)335-438.
- [6] C.J. Dillard, A.L. Tappel, J. Inorg. Biochem. 28(1986) 13.
- [7] A. Prakash, B. K. Singh, N. Bhojak, D. Adhikari, Spectrochim, Acta, 76 (2010) 356.
- [8] A. A. Azza, A. Hussen, J. Coord. Chem., 59(2006), 157.
- [9] S. K. Sridhar, M. Saravanan, A. Ramesh, Eur. J. Med. Chem, 36 (2001) 615.
- [10] P. G. More, R. B. Bhalvankar, S. C. Pattar, J. Indian. Chem. Soc., (2001) 474-475.
- [11] W. M. Singh, B. C. Dash, Pesticides, (1988) 33-37.
- [12] B. Holla, B. Rao, B. Sarojini, P. Akberali, N. Kumari, Eur. J. Med. Chem, (2006) 657-663.
- [13] D. P. Singh, B. Kumar, K. N. Singh, V.Singh, J. Mol. Catalysis A: Chemical 398 (2015) 158-163.
- [14] M. Katyal, Y.Dutt, J. Talanta22 (1975) 151-166.
- [15] T. Jeewoth, H. L. K. Wah, M. G. Bhowon, D. Ghoorohoo and K. Babooram, J. Org. Chem, 30(2000) 1023-1038.
- [16] V. Getautis, M. Daskeviciene, V. Jankauskas, J. Sidaravicius, Thin Solid Films516 (2008) 8979-8983.
- [17] M.P. Weberski, C. C. McLauchlan, C. G. Hamaker, Polyhedron 25 (2006) 119-123
- [18] K. Endo, T. Kitagawa, K. Nakatani, P. Chem., 44 (2006) 4088-4094.
- [19] K. Chichak, U. Jacquemard, N. R. Branda, Eur. J. Inorg. Chem, (2002)357-368
- [20] E. Castellanos, F. Benner, S. Demir, J. Name, (2012) 1-3.
- [21] J. H.Benítez, L. P. J.Cruz, K. E. C.Hernández, A. S.Peralt, M. F.Álamob, A. F.Parra, I.G.Mora, S. E. C.Blum, Inorg. Chim. Acta 480 (2018) 197-206.
- [22] I. Mondal, K. Ghosh, S. Chattopadhyay, Inorg. Chim. Acta 494 (2019) 123-131.
- [23] A. Vráblová, M. Tomás, J. Titiš, J. Černák, L. R. Falvello, Inorg. Chim. Acta, 512 (2020) 119874.
- [24] A. Magro, L. Crociani, C. Prinzivalli, P. A. Vigato, P. L. Zanonato, S. Tamburini, *Inorg. Chim. Acta*, 410 (2014) 29-38.
- [25] M. E.M. Zayed, R. M. EL-Shishtawy, A. J. Chem, 25 (2013) 2719-2721.
- [26] W. E. Slinkard, D.W. Meek, J. Chem. Soc., Dalton Trans, (1973) 1024-1027.
- [27] A. Ghisolfi, C. Fliedel, V. Rosa, R. Pattacini, A. Thibon, K. Yu. Monakhov, and P. Braunstein, *Chem. Asian J.*, 8 (2013) 1795-1805.
- [28] K. R. Joshi, A. J. Rojivadiya, and J. H. Pandya, Int. J.Inorg. Chem. 8 (2014) 3-6.
- [29] T. Rosu, E. Pahontu, C. Maxim, R. Georgescu, A. Gulea, *Polyhedron* 30 (2011) 154-162.
- [30] M. Sedighipoor, A. H. Kianfar, M. R. Sabzalian, F. Abyar, Spect.chim. Acta A 198 (2018) 38-50.
- [31] M.Tuna, T.Ugur, J. Mol. Struct, 1265 (2022) 133348
- [32] N. Keshtkar, A.Zamanpour, S.Esmaielzadeh, Inorg. Chim. Acta, 541 (2022) 121083.