



## Synthèse et caractérisation des complexes de cobalt(II) et de nickel(II) avec des ligands du type $(R_2N)_3P(E)$ ( $R_2N =$ pipéridinyl ou morpholinyl ; $E = S$ ou $Se$ )

Fatimetou Ebnou,<sup>a,b</sup>, K. Ebeid,<sup>a</sup> M. M' Haiham,<sup>a</sup> M. T. Ben Dhia,<sup>b</sup> et M. A. Sanhoury<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> *Unité de Recherche de Chimies des Matériaux, Université de Nouakchott El Aasrya, Nouakchott, Mauritanie*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Chimie de Coordination, Département de Chimie, de la Faculté des Sciences et Techniques Tunis, Université de Tunis El Manar, 2092 Tunis, Tunisie*

Infos	Abstract - Résumé
Received: 01 March 2020 Accepted: 30 July 2020	In this work, new complexes of transition metal cations $Co^{2+}$ and $Ni^{2+}$ with organophosphorus ligands of the type $(R_2N)_3PE$ ( $E = O, S$ or $Se$ ) are reported. As a result, complexes of cobalt(II) and nickel(II) chlorides with tripiperidinophosphinechalcogenides have been synthesized and fully characterized by UV-Vis, NMR and IR spectroscopic techniques. The results are compared to those obtained with analogous cadmium(II) and mercury(II) chlorides.
<b>Keywords - Mots clés</b> Complexe, cobalt(II), nickel(II), chalogénure de tripipéridinophosphine, RMN, IR, UV-Vis	Dans ce travail, des nouveaux complexes des cations de métaux de transition tel que $Co^{2+}$ et $Ni^{2+}$ avec les ligands organophosphoré du type $(R_2N)_3PE$ ( $E = O, S$ ou $Se$ ) sont décrits. En conséquence, des complexes de chlorures de cobalt (II) et de nickel (II) avec des chalogénures de tripipéridinophosphine ont été synthétisés et entièrement caractérisés par les techniques spectroscopiques UV-Vis, RMN et IR. Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec des analogues du chlorure de cadmium(II) et du mercure(II).
<b>Corresponding authors emails:</b> senhoury@yahoo.com	

### 1. INTRODUCTION

Les chalogénures des phosphines de formule  $(R_2N)_3PE$  ( $E = O, S$  ou  $Se$ ) suscitent un intérêt considérable en raison de leur activité biologique et de leur affinité sélective pour les ions métalliques [1,2]. En particulier, les complexes de métaux de transition avec ce type de ligands ont fait l'objet d'études approfondies ces dernières années en raison de leurs applications diverses et utiles [3,4]. Les chalogénures de métaux de transition utilisés comme matériaux semi-conducteurs importants ont attiré une attention particulière en raison de leurs excellentes propriétés physiques et chimiques et leur application dans de nombreux domaines [5]. En effet, les complexes de nickel et cobalt avec les sulfures peuvent former divers composés. Les sulfures de nickel possèdent des propriétés électroniques [6] magnétiques, électriques [7] et optiques [8]. Ces complexes peuvent être utilisés dans de nombreux domaines tels que les matériaux pour cathodes des batteries au lithium rechargeables [9], l'hydrodésulfuration [10,11] et détecteurs IR. D'ailleurs, les complexes dithiocarbamates de nickel ont été utilisés comme précurseurs à source unique pour la synthèse de nanoparticules de sulfure de nickel et sont souvent influencées par le précurseur [12,13].

Dans un travail précédent, nous avons synthétisé une série de complexes de  $Cd^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  avec les chalogénures de tripiperidinophosphines du type  $Pip_3PE$  ( $E = O, S$  ou  $Se$ ) [14-16]. Dans ce travail, nous rapportons la synthèse de complexes de nickel(II) et de cobalt(II) avec ces mêmes ligands organophosphorés à base de soufre et de sélénium [17,18].

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. Méthodes et matériels

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est un produit LobalChemie et  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est un produit Riedel-Haën. L'éthanol (Puriss), l'éther diéthylique (Alfa), le dichlorométhane (MERK) et l'orthoformiate d'éthyle (Fluka) sont des produits commerciaux. Le dichlorométhane et l'éther diéthylique ont été purifiés selon les méthodes usuelles et conservés sur tamis moléculaires. Les solvants déteués sont des produits Fluka. Les points des fusions ont été mesurés sur un appareil électrothermal 9100.

Les spectres de RMN du  $^1\text{H}$ (TMS) à 300 MHz et  $^{31}\text{P}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%) à 121MHz ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCE III-300 du département de chimie de la Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Thermo Scientific Nicolet IR20.

### 2.2. Préparation des complexes

#### 2.2.1. Complexes de chlorure de cobalt(II)

A une solution de chlorure de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans d'éthanol et agitée pendant 1h, est ajouté le ligand  $\text{Pip}_3\text{P}(\text{E})$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) dissous dans 50mL du benzène. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. L'évaporation de solvant provoque la formation d'un précipité bleu qui est lavé par l'éther diéthylique ou l'éther de pétrole, filtré et séché plusieurs heures sous vide.

##### 2.2.1.1. $[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PS})_2]$

Ce complexe est obtenu en utilisant 0,083 g (0,35 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 10 mL d'éthanol et 0,44g (1,4 mmol) de  $\text{Pip}_3\text{PS}$  dans 50 mL de benzène.

$[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PS})_2]$  (Solide bleu) :  $m = 0,035$  g et  $\text{Rd} = 12\%$ .

##### 2.2.1.2. $[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PSe})_2]$

Ce complexe est obtenu en utilisant 0,075 g (0,31 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 10 mL d'éthanol et 0,46g (1,3 mmol) de  $\text{Pip}_3\text{PSe}$  dans 50 mL de benzène.

$[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PSe})_2]$  (Solide bleu) :  $m = 0,11$  g et  $\text{Rd} = 33\%$ .

#### 2.2.2. Complexes de chlorure de nickel(II)

##### 2.2.2.1. $[\text{NiCl}_2(\text{Pip}_3\text{PS})_2]$

Ce complexe est obtenu en utilisant 0,085 g (0,35 mmol) de  $\text{NiCl}_2$  dans 40 mL d'éthanol et 0,44g (1,4 mmol) de  $\text{Pip}_3\text{PS}$  dans 50 mL de benzène.

$[\text{NiCl}_2(\text{Pip}_3\text{PS})_2]$  (Solide jaune) :  $m = 0,11$  g et  $\text{Rd} = 35\%$ .

##### 2.2.2.2. $[\text{NiCl}_2(\text{Pip}_3\text{PSe})_2]$

Ce complexe est obtenu en utilisant 0,15 g (0,65 mmol) de  $\text{NiCl}_2$  dans 40 mL d'éthanol et 0,46g (1,3 mmol) de  $\text{Pip}_3\text{PSe}$  dans 50 mL de benzène.

$[\text{NiCl}_2(\text{Pip}_3\text{PSe})_2]$  (solide jaune) :  $m = 0,14$  g et  $\text{Rd} = 33\%$ .

## 3. RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Synthèse des complexes

Pour compléter la série des complexes préparés dans notre laboratoire et en vue de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans des travaux précédents, nous avons repris l'étude des complexes de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  avec les ligands de type  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{P}(\text{E})$  ( $\text{R}_2\text{N} = \text{pipéridinyl}$  ou  $\text{morpholinyl}$  ;  $\text{E} = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ). Par conséquent, les complexes de chlorures de cobalt(II) et nickel(II) ont été synthétisés selon les méthodes décrites dans la littérature pour des complexes à structures identiques [19-22]. En revanche, la complexation de ces ligands par  $\text{Fe}^{2+}$  n'a pas eu lieu même en utilisant d'autres sels de fer tel que  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{FeCl}_2$ . Tous les complexes ainsi obtenus ont été caractérisés par RMN multinucléaire ( $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ ), UV-Vis et IR.

Ces complexes ont été synthétisés dans notre laboratoire suivant des méthodes de la littérature décrites pour d'autres complexes homologues [17-19] selon le schéma 1.

Il est à noter que dans le cas de  $\text{X} = \text{O}$  (morpholine), les complexes n'ont pas pu être caractérisés en solution, ceci est dû à leur insolubilité dans la plupart des solvants organiques.

Les données de la synthèse des différents complexes sont regroupées dans le tableau 1.

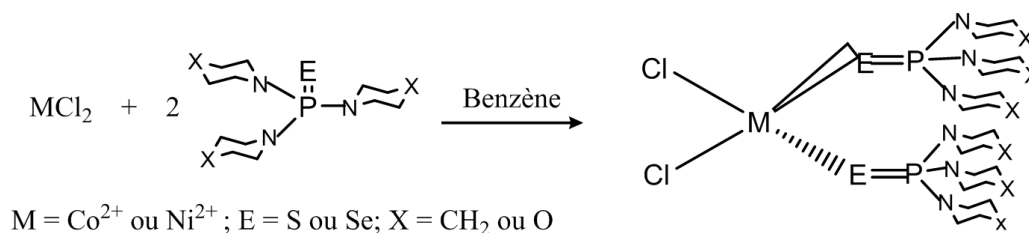


Schéma 1 : Synthèse des complexes de Co(II) et Ni(II).

Tableau 1 : Résultats de la synthèse des complexes  $[\text{MCl}_2(\text{Pip}_3\text{PE})_2]$ .

Complexes	t(h)	Couleur	Rdt (%)	P.F (°C)
$[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PS})_2]$	12	Bleu	26	112
$[\text{CoCl}_2((\text{Pip})_3\text{PSe})_2]$	24	Bleu	33	155
$[\text{NiCl}_2(\text{Pip}_3\text{PS})_2]$	12	Jaune	35	250 (décomposition)
$[\text{NiCl}_2(\text{Pip}_3\text{PSe})_2]$	24	Jaune	93	218 (décomposition)

### 3.2. Caractérisation des complexes

Les complexes ont été caractérisés en solution par UV-Vis, IR et RMN.

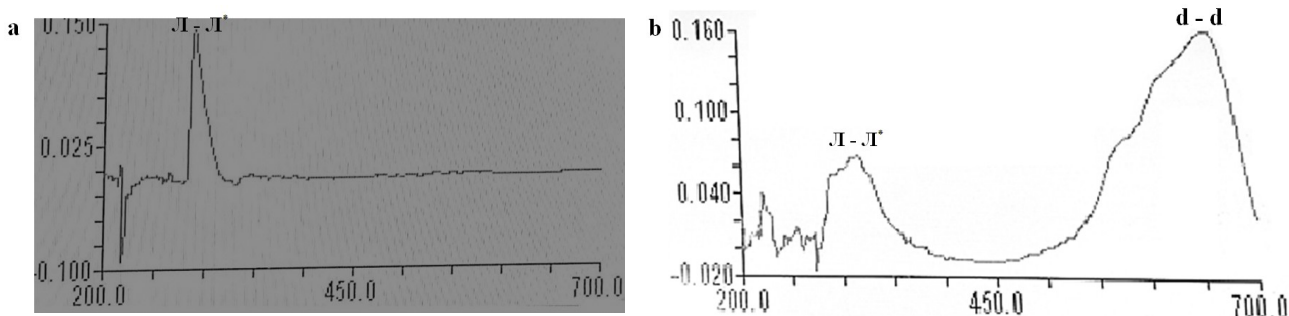
#### 3.2.1. Caractérisation par UV-Vis

Les spectres UV-Vis de ces complexes montrent, en plus des absorptions relatives aux ligands situées vers 300 nm, des bandes entre 600-700 nm attribuées aux transitions d-d du métal. Ces bandes sont dans le domaine caractéristique de complexes tétraédriques, en accord avec les données observées pour ce type de complexes [20, 21]. On donne à titre d'exemple le spectre du ligand  $\text{Pip}_3\text{PS}$  et de son complexe  $[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PS})_2]$  (Figure 1).

Les résultats de caractérisation par UV-Vis de ces complexes sont regroupés dans le tableau 2.

Les résultats du tableau 2 montrent que les structures des complexes de cobalt(II) et nickel(II) sont bien dans l'ordre observé pour les complexes de géométrie tétraédrique et existent donc sous forme de complexes pseudo tétraédrique contenant deux ligands et deux atomes de chlore (Figure 2). Ceci n'est pas le cas de leurs homologues formés avec les chlorures de cadmium et mercure qui existent sous forme de dimères [14].

Les résultats de l'UV-Vis montrent aussi que les complexes sélénés ont des énergies d'éclatement du champ tétraédrique moins élevées que leurs homologues soufrés, ce qui est en accord avec le caractère plus dur de ces derniers comparés aux premiers.

Fig. 1 : Spectre UV-Vis : a) ligand libre  $\text{Pip}_3\text{PS}$  et b) du complexe  $[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PS})_2]$  dans l'acétonitrile.

**Tableau 2 :** Données UV-vis des complexes  $[MCl_2((Pip)_3PE)_2]$ .

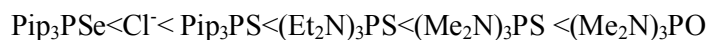
Complexe	$\lambda_{max}$ (nm)	$\Delta_t$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_{SCC}$ (kJ/mol)
$[CoCl_2(Pip_3PS)_2]$	658	15198	-218,15
$[CoCl_2((Pip)_3PSe)_2]$	683	14641	-210,16
$[NiCl_2(Pip_3PS)_2]$	613	16313	-156,11
$[NiCl_2((Pip)_3PSe)_2]$	615	16260	-155,69

$$E_{SCC}(Co^{2+}) = -1,2 D_t$$

$$E_{SCC}(Ni^{2+}) = -0,8 D_t$$

Dans le but de comparer le pouvoir donneur de nos ligands et ceux déjà décrits dans la littérature pour des complexes à structures similaires [22, 23, 24], nous avons regroupé leurs données UV-Vis dans le tableau 3.

L'examen des résultats du tableau 3 nous permet aussi de classer les différents ligands selon la série spectrophotométrique suivante :



### 3.2.2. Caractérisation spectroscopique par IR

Ces complexes ont aussi été caractérisés par leurs spectres IR qui montrent que les fréquences de vibration caractéristiques des liaisons P=E (E = S ou Se) sont déplacées vers les basses fréquences confirmant la complexation à travers cette liaison. Les résultats de caractérisation par IR sont regroupés dans le tableau 4.

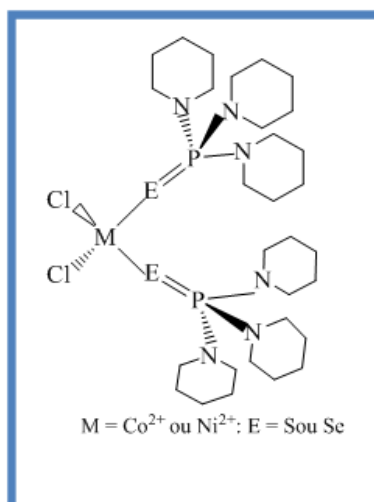
### 3.2.3. Caractérisation spectroscopique par RMN

Malgré la nature paramagnétique du cobalt et nickel, nous avons pu également caractériser les complexes  $[MCl_2((Pip)_3PE)_2]$  par RMN du <sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H.

#### a) RMN du <sup>1</sup>H

Le spectre de RMN du <sup>1</sup>H de la solution du complexe montre :

- Pour  $[CoCl_2((Pip)_3PS)_2]$  l'existence de deux multiplets à 1,27 ppm et à 2,04 ppm relatifs aux protons du cycle pipédinyl.



**Fig. 2 :** Structures proposées pour les complexes  $[MCl_2((R_2N)_3PE)_2]$ .

**Tableau 3** : Données UV-vis des complexes identique dans la littérature

Complexes	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta t(\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{SCC}}(\text{kJ/mol})$	Ref.
$[\text{CoCl}_2((\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO})_2]$	650	15385	-220,8	[23]
$[\text{CoCl}_2((\text{Me}_2\text{N})_3\text{PS})_2]$	654	15291	-219,4	[22]
$[\text{CoCl}_2((\text{Et}_2\text{N})_3\text{PS})_2]$	657	15221	-218,4	[24]
$[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PS})_2]$	658	15198	-218,2	Ce travail
$[\text{CoCl}_2((\text{Pip}_3\text{PSe})_2)]$	683	14641	-210,16	Ce travail
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	680	14706	-211,1	[22]
$[\text{NiCl}_2((\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO})_2]$	620	16129	-231,5	Ce travail

- Pour  $[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PSe})_2]$  deux multiplets à 0,9 ppm et à 1,3 ppm relatifs aux protons du cycle pipédinyl.
- Pour  $[\text{NiCl}_2((\text{Pip}_3\text{PS})_2)]$  l'existence du deux multiplets à 1,65 ppm et à 1,26 ppm relatifs aux protons du cycle pipédinyl.
- Pour  $[\text{NiCl}_2(\text{Pip}_3\text{PSe})_2]$  deux multiplets à 1,66 ppm et à 3,40 ppm relatifs aux protons du cycle pipédinyl.

#### b) RMN du $^{31}\text{P}$

Le spectre de RMN du  $^{31}\text{P}$  découplé du proton ressemble morphologiquement à celui du ligand libre et se présente :

- Pour  $[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PS})_2]$  : sous forme d'un pic central dû à la résonance du phosphore qui apparaît à 45,41 ppm.
- Pour  $[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PSe})_2]$ : sous forme d'un pic central dû à la résonance du phosphore qui apparaît à 45,93 ppm.
- Pour  $[\text{NiCl}_2(\text{Pip}_3\text{PSe})_2]$ : sous forme d'un pic central dû à la résonance du phosphore qui apparaît à 66,08 ppm.

On donne à titre d'exemple le spectres RMN- $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{NiCl}_2(\text{Pip}_3\text{PSe})_2]$  (figure 3) et RMN- $^{31}\text{P}$  du complexe  $[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PSe})_2]$  (figure 4).

Les résultats de RMN obtenus pour les différents complexes sont regroupés dans le tableau 5.

**Tableau 4** : Données IR des complexes  $[\text{MCl}_2(\text{Pip}_3\text{PE})_2]$ .

Complexes	$\nu_{(\text{P-E})}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{(\text{P-E})}\text{cm}^{-1}$
$[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PS})_2]$	540	86
$[\text{CoCl}_2(\text{Pip}_3\text{PSe})_2]$	564	18
$[\text{NiCl}_2(\text{Pip}_3\text{PS})_2]$	604	22
$[\text{NiCl}_2((\text{Pip}_3\text{PSe})_2)]$	563	19

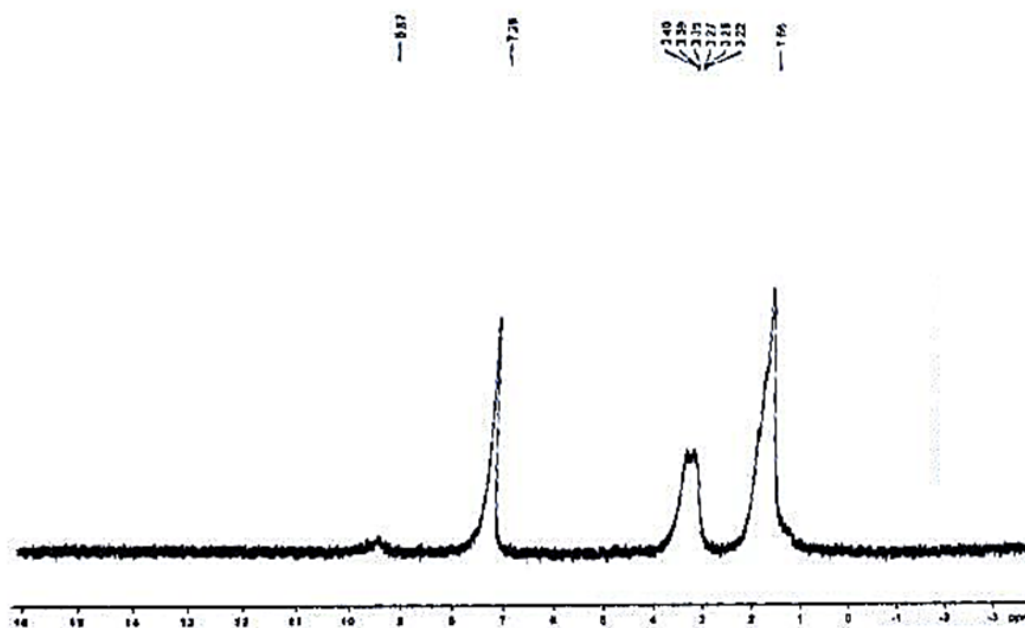


Fig. 3 : Spectre de RMN du  $^1\text{H}$  de  $[\text{NiCl}_2((\text{Pip})_3\text{PSe})_2]$  dans  $\text{CDCl}_3$  à  $25^\circ\text{C}$ .

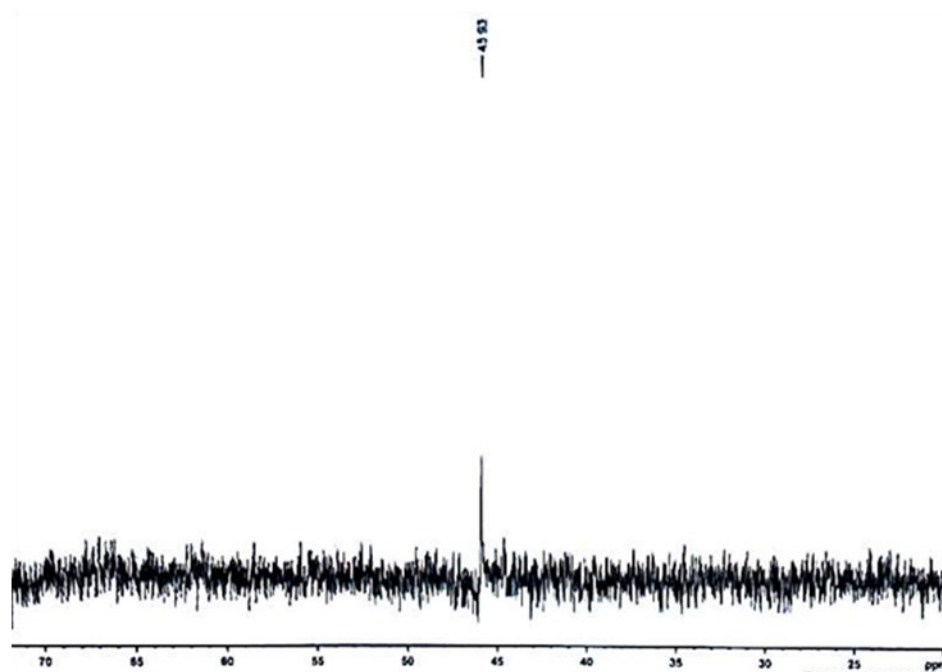


Fig. 4 : Spectre de RMN du  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  du  $[\text{CoCl}_2((\text{Pip})_3\text{PSe})_2]$  dans  $\text{CDCl}_3$  à  $25^\circ\text{C}$ .

**Tableau 5** : Données de RMN ( $\delta$  en ppm) relatives aux solutions des complexes synthétisés dans  $\text{CDCl}_3$  à  $25^\circ\text{C}$ .

RMN Complexe	$^1\text{H}$		$^{31}\text{P}$	$\Delta\delta^{31}\text{P}$
[CoCl <sub>2</sub> (Pip <sub>3</sub> PS) <sub>2</sub> ]	H <sub>a</sub>	2,04	45,41	29,82
	H <sub>b</sub> ,H <sub>c</sub>	1,27		
[CoCl <sub>2</sub> (Pip <sub>3</sub> PSe) <sub>2</sub> ]	H <sub>a</sub>	1,3	45,93	28,89
	H <sub>b</sub> ,H <sub>c</sub>	0,9		
[NiCl <sub>2</sub> (Pip <sub>3</sub> PS) <sub>2</sub> ]	H <sub>a</sub>	1,65	-	-
	H <sub>b</sub> ,H <sub>c</sub>	1,26		
[NiCl <sub>2</sub> (Pip <sub>3</sub> PSe) <sub>2</sub> ]	H <sub>a</sub>	3,40	66,08	9,15
	H <sub>b</sub> ,H <sub>c</sub>	1,66		

$$\Delta\delta^{31}\text{P} = \delta^{31}\text{P}_{(\text{ligand libre})} - \delta^{31}\text{P}_{(\text{ligand lié})}$$

#### 4. CONCLUSION

Nous avons synthétisé une nouvelle série de complexes de cobalt(II) et nickel(II) avec les chalcogénures de tripipéridinophosphine. Ces complexes ont été caractérisés en solution par RMN multinucléaire ( $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ ), par IR et UV-Vis. Les résultats montrent que ces ligands forment des complexes stables avec les cations  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  alors qu'aucun complexe n'a pu être obtenu avec le cation  $\text{Fe}^{3+}$ . Ceci pourrait être expliqué par le caractère dur de ce dernier cation et le caractère mou de ligands utilisés ( $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PE}$  (E = S ou Se)).

#### REFERENCES

- [1] R. Colton, P. Panagiotidou, *Aust. J. Chem.* 40 (1987) 13.
- [2] R. Mallek, M.A.K. Sanhoury, M.T. Ben Dhia, M.R. Khaddar, *J. Coord. Chem.* 67 (2014) 1541-1549.
- [3] N. Srinivasan and S. Thirumaran, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 43 (2013) 1256–1263.
- [4] B. Arul Prakasam, M. Lahtinen, A. Peuronen, M. Muruganandham, E. Kolehmainen, E. Haapaniemi and M. Sillanpaa, *Inorg. Chim. Acta*, 425 (2015) 239–246
- [5] C. Romming, A. J. Iversen and J. Songstad; *J. Acta Chem. Scand. A* 34 (1980) 333.
- [6] C. Romming and Songstad; *J. Acta Chem. Scand. A* 33 (1979) 187.
- [7] M. Bennis and K. Alouani, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 187, (2012), 1490-1497.
- [8] R. C. Evans, F. G. Mann, H. S. Pieser, D. Purdie, *J. Chem. Soc.*, (1940), 1209.
- [9] S. C. Han, K. W. Kim, H. J. Ahn, J. H. Ahn and J. Y. Lee, *J. Alloys Compd.*, 361 (2003) 247–251.
- [10] A. Olivas, J. Cruz-Reyes, M. Avalos, V. Petranovskii and S. Fuentes, *Mater. Lett.* 38 (1999) 141–144.
- [11] A. Olivas, J. Cruz-Reyes, V. Petranovskii, M. Avalos and S. Fuentes, *J. Vac. Sci. Technol.*, A, 16 (1998) 3515-3520.
- [12] K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien and J. Raftery, *Dalton Trans.* 39 (2010) 1460–1463.
- [13] B. Arul Prakasam, M. Lahtinen, A. Peuronen, M. Muruganandham, E. Kolehmainen, E. Haapaniemi and M. Sillanpaa, *Inorg. Chim. Acta*, 425 (2015) 239–246.
- [14] F. Ebnou, Mohamed M'Haiham, Khaled Ebeid, Cameron L. Carpenter-Warren, Alexandra M.Z. Slawin, J. Derek Woollins, Med Taieb Ben Dhia, M. Abderrahmane Sanhoury, *Polyhedron* 159 (2019) 206–211.
- [15] F. Ebnou, K. Sidi, M. Elalim, M.T. Ben Dhia, M.A.K. Sanhoury, Communication orale au 19<sup>th</sup> Tunisia chemistry conference, Tunisian Chemical Society 19-22 Décembre 2016, Hammamet-Tunisie.
- [16] F. Ebnou, K. Sidi, M. Elalim, M.T. Ben Dhia, M.A.K. Sanhoury, Communication orale au 2<sup>nd</sup> Tunisian Chemical Society Conference On Coordination Chemistry, 11-14 Mai 2017, Hammamet-Tunisie.
- [17] A. M. Brodie, S. H. Hunter, G. A. Rodley, and C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 987-990.
- [18] F. A. Cotton, D. M. L. Good Game And M. Goodgame, 83 (1961) 4690-4699.
- [19] A. M. Brodie, G. A. Rodley, and C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2927- 2929.4.
- [20] William E. Slinkard and Devon W. Meek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1024-1027.
- [21] A. Ghisolfi, C. Fliedel, V. Rosa, R. Pattacini, A. Thibon, K. Yu. Monakhov, and P. Braunstein, *Chem. Asian J.* 8 (2013) 1795 - 1805.
- [22] William E. Slinkard and Devon W. Meek, *Inorg Chem.*, 8 (1969) 1811.
- [23] J. T. Donoghue and R. S. Drago, *Znorg. Chem.* 2 (1963) 572.
- [24] M. Habib, Mémoire de Master, 2019 FST, UNA, Nouakchott, Mauritanie.