

## Synthèse, caractérisation et propriétés complexantes de nouveaux thio- et séléno-phosphoramides diversement substitués du type $\text{Pyrr}_n\text{P}(\text{E})(\text{NR}_2)_{3-n}$ (Pyrr = Pyrrolidinyle; $\text{R}_2\text{N} = \text{Et}_2\text{N}$ ou $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ ; E = S ou Se)

Khaled Ebeid,<sup>a,b</sup> M. M'Haiham,<sup>a</sup> F. Ebnou,<sup>a</sup> M.T. Ben Dhia,<sup>b</sup> M.A.K. Sanhoury,<sup>a,b\*</sup>

<sup>a)</sup> Unité de Recherche de Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences et Techniques, Nouakchott, Mauritanie

<sup>b)</sup> Laboratoire de Chimie Organique Structurale: Synthèse et Etudes Physicochimiques, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire El Manar I, 2092, Tunis, Tunisie

Infos	Abstract - Résumé
Received: 15 February 2022 Accepted: 09 August 2022	Les composés organophosphorés symétriques de type $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PE}$ (E = O, S, Se) sont largement étudiés dans la littérature. Cependant, leurs homologues non symétriques de type $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}(\text{E})(\text{NR}'_2)$ sont rarement décrits. En continuation de nos travaux sur les composés phosphorés, nous décrivons dans ce travail la synthèse de nouveaux composés chalcogénophosphorés diversement substitués du type $\text{Pyrr}_n\text{P}(\text{E})(\text{NR}_2)_{3-n}$ (Pyrr = pyrrolidinyle, $\text{R}_2\text{N} = \text{Et}_2\text{N}$ ou morpholinyle; E = S ou Se) ainsi que leurs complexes de mercure(II), de cadmium(II) et de zinc(II). Tous ces composés sont caractérisés par RMN, IR et conductivité. La formation du complexe en solution a été confirmée par RMN du $^{31}\text{P}$ qui montre un déplacement des signaux vers les champs forts par rapport à ceux du ligand libre.
<b>Keywords - Mots clés</b> Complexe de mercure, zinc et cadmium, chalcogénure des aminophosphines, RMN, IR.  Mercury, zinc and cadmium complex, chalcogenide of aminophosphines, NMR, IR.	The symmetrical organophosphorus compounds of the type $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PE}$ (E = O, S, Se) are widely studied in the literature. However, their non-symmetrical counterparts of the $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}(\text{E})(\text{NR}'_2)$ type are rarely described. In continuation of our work on phosphorus compounds, we report in this work on the synthesis of new diversely substituted chalcogenophosphorus compounds of the types $\text{Pyrr}_n\text{P}(\text{E})(\text{NR}_2)_{3-n}$ (Pyrr = pyrrolidinyl, $\text{R}_2\text{N} = \text{Et}_2\text{N}$ or morpholinyl; E = S or Se) as well as their mercury(II), cadmium(II) and zinc(II) complexes. All these compounds were characterized by NMR, IR and conductivity. The formation of the complex in solution was confirmed by $^{31}\text{P}$ NMR, which shows a shift of the signals towards higher fields compared to those of the free ligand.
<b>Corresponding authors emails:</b> ouldahmeidakhale@gmail.com	

## 1. INTRODUCTION

L'intérêt porté à la complexation des cations métalliques par les ligands organophosphorés ne cesse de se développer grâce à leur utilisation comme catalyseurs [1,2], matériaux avec de nouvelles propriétés électriques (supraconducteurs, semi-conducteurs), optiques et magnétiques [3-6] et médicaments [7-9]. En effet, les propriétés des complexes varient en fonction du centre métallique et des ligands coordonnés, 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.

La complexation des cations métalliques par des ligands organophosphorés est basée sur la théorie développée par Pearson [10,11] qui permet de prévoir l'affinité d'un ligand pour le métal cible. Selon cette théorie, il a été montré que les ligands organothiophosphorés et organosélénophosphorés (P=S ou P=Se) présentent une affinité marquée pour les métaux «mous», tels que le mercure et le cadmium [12] alors que les ligands contenant le groupe P=O ont plus d'affinité pour les métaux à caractère dur tels que le Be et Al

[12]. Cependant d'autres métaux tels que le zinc représentent un cas limite [13-14]. Nous nous sommes proposés, dans ce travail, de synthétiser des nouveaux composés organothio- et sélénophosphorés contenant des groupes pyrrolidinyles du type  $\text{Pyrr}_n\text{P(E)(NR}_2)_{n-3}$  (E = Se ou S; n = 1-3; Pyrr = pyrrolidinyl) ainsi que leur utilisation comme ligands pour la préparation de nouveaux complexes avec le mercure(II), le cadmium (II) et le zinc(II). Ces complexes ont été caractérisés par RMN multinucléaire ( $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ ), IR et conductimétrie. Les résultats montrent que les ligands sélénés,  $\text{R}_3\text{PSe}$ , forment des complexes plus stables avec ces cations que les complexes formés avec leurs analogues sulfurés,  $\text{R}_3\text{PS}$ .

## 2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 2.1. Méthodes et matériels

Les sels chlorés de mercure(II), de cadmium et de zinc ( $\text{MCl}_2$ ) sont des produits MERCK. L'éthanol (Puriss), l'éther diéthylique (Alfa), le dichlorométhane (MERK) sont des produits commerciaux. Le dichlorométhane et l'éther diéthylique ont été purifiés selon les méthodes usuelles et conservés sur tamis moléculaires (4Å). Les spectres de RMN du  $^1\text{H}$  (TMS) à 300 MHz et  $^{31}\text{P}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%) à 121 MHz ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCE III-300. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Thermo Scientific Nicolet IR2000. La conductivité molaire est mesurée sur un appareil du type 712 Conductimètre dans une solution de dichlorométhane ( $10^{-3}$  M).

### 2.2. Procédure générale de synthèse de composés organophosphorés (1-4)

#### 2.2.1. $\text{PyrrP(S)(NEt}_2)_2$ (1)

Dans un erlenmeyer de 250 mL contenant 72,72 mmol (10 g) de sulfure de trichlorophosphine dans 150 mL d'éther à 0°C, on ajoute goutte à goutte 145,45 mmol de l'amine pyrrolidine dans 50 mL d'éther. La réaction est maintenue sous agitation pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré pour éliminer le sel précipité et pour obtenir le produit dichloré  $\text{PyrrPCL}_2$ . Sur ce produit on ajoute goutte à goutte 10,73 mmol de diéthylamine et 10,73 mmol (1,08g) de triéthylamine dans 30 mL d'éther. La réaction est maintenue sous agitation pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré pour éliminer le sel précipité. Le filtrat est concentré pour éliminer le solvant donnant le composé désiré  $\text{PyrrP(S)(NEt}_2)_2$  sous forme de liquide visqueux dont la pureté a été contrôlée par RMN. Rd (88%); RMN du  $^1\text{H}$ , 3,30 (m, 4H, 2 $\text{CH}_2\text{N}$  (Pyrr)), 3,15 (qd, 4H, 2 $\text{CH}_2\text{N}$  ( $\text{NEt}_2$ )), 1,82 (m, 4H, 2 $\text{CH}_2$  (Pyrr)) et 1,35 ppm (t, 6H, 2 $\text{CH}_3$  ( $\text{NEt}_2$ )).

#### 2.2.2. $\text{PyrrP(Se)(NEt}_2)_2$ (2)

Dans un erlenmeyer de 250 mL contenant 72,72 mmol (10 g) de trichlorophosphine dans 150 mL d'éther à 0°C, on ajoute goutte à goutte 145,45 mmol de l'amine pyrrolidine dans 50 mL d'éther. La réaction est maintenue sous agitation pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré pour éliminer le sel précipité. Dans la même solution on ajoute goutte à goutte 48,48 de diéthylamine et 48,48 mmol (4,88g) de triéthylamine dans 60 mL d'éther. La réaction est maintenue sous agitation pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré pour éliminer le sel précipité. Le filtrat est concentré pour éliminer le solvant, puis on ajoute 9,92 mmol de sélénium sur le produit obtenue. La réaction est maintenue sous agitation à reflux de l'éther pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est ensuite filtré à chaud pour éliminer l'excès de sélénium. Après avoir évaporé le solvant sous vide, on obtient le produit correspondant sous forme de liquide visqueux dont la pureté a été contrôlée par RMN. Rd (68%); RMN du  $^1\text{H}$ , 3,28 (m, 4H, 2 $\text{CH}_2\text{N}$  (Pyrr)), 3,13 (qd, 4H, 2 $\text{CH}_2\text{N}$  ( $\text{NEt}_2$ )), 1,80 (m, 4H, 2 $\text{CH}_2$  (Pyrr)) et 1,33 ppm (t, 6H, 2 $\text{CH}_3$  ( $\text{NEt}_2$ )).

#### 2.2.3. $\text{Pyrr}_2\text{P(Se)(NEt}_2)$ (3) et $\text{Pyrr}_2\text{P(Se)Mor}$ (4)

Dans un erlenmeyer de 250 mL contenant 72,72 mmol (10 g) de trichlorophosphine dans 150 mL d'éther à 0°C, on ajoute goutte à goutte 290,88 mmol (20g) de la pyrrolidine dans 50 mL d'éther. La réaction est maintenue sous agitation pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré pour éliminer le sel précipité. Dans la même solution on ajoute goutte à goutte 24,24 mmol de diéthylamine ou Morpholine et 24,24 mmol (2,44 g) de triéthylamine dans 30 mL d'éther. La réaction est maintenue sous agitation pendant 12 h. Le mélange est ensuite filtré pour éliminer le sel précipité. Le filtrat est concentré pour éliminer le solvant, après on ajoute 9,92 mmol de sélénium sur le produit obtenue. La réaction est maintenue sous agitation à reflux de l'éther pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est ensuite filtré à chaud pour éliminer l'excès de sélénium. Après avoir évaporé le solvant sous vide, on obtient le produit correspondant sous forme de liquide visqueux dont la pureté a été contrôlée par RMN. Rd (98 %) **3**: RMN du  $^1\text{H}$ , 3,33 (m, 4H, 2 $\text{CH}_2\text{N}$  (Pyrr)), 3,18 (qd, 4H, 2 $\text{CH}_2\text{N}$  ( $\text{NEt}_2$ )), 1,85 (m, 4H, 2 $\text{CH}_2$  (Pyrr)) et 1,38 ppm (t, 6H, 2 $\text{CH}_3$  ( $\text{NEt}_2$ )). et Rd (86 %) **4**: RMN du  $^1\text{H}$ , 3,6 (m, 2H, 2 $\text{CH}_2\text{O}$  (Mor)), 3,18 (qd, 2H, 2 $\text{CH}_2\text{N}$  (Mor)), 3,10 (m, 4H, 2 $\text{CH}_2\text{N}$  (Pyrr)) et 1,80 ppm (t, 4H, 2 $\text{CH}_2$  (Pyrr)).

### 2.3. Procédure générale de synthèse de complexes (5-16)

A une solution de chlorure de métal (2,5 mmol) dans l'éthanol (20 mL) est ajouté le ligand du type  $\text{Pyrr}_3\text{P(E)}$  et  $\text{Pyrr}_n\text{P(E)(NR}_2)_{n-3}$  ( $\text{R}_2\text{N} = \text{Et}_2\text{N}$  ou morpholinyle; E = S ou Se; n=1-3) (5,5 mmol) dans 10 mL de dichlorométhane anhydre. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h. L'évaporation de l'éthanol permet d'obtenir une huile ou d'un solide qui est lavé à l'éther diéthylique et l'hexane anhydres pour donner un solide qui est séché sous vide pendant une heure.

- 2.3.1.  $[HgCl_2(PyrrP(S)(NEt_2)_2)]$  (**5**) : Rd (52 %), huile, RMN du  $^1H$ , 3,35 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (Pyrr)), 3,06 (qd, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (NEt<sub>2</sub>)), 1,83 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub> (Pyrr)) et 1,47 ppm (t, 6H, 2CH<sub>3</sub> (NEt<sub>2</sub>)).
- 2.3.2.  $[HgCl_2(PyrrP(Se)(NEt_2)_2)]$  (**6**) : Rd (70 %), huile, RMN du  $^1H$ , 3,3 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (Pyrr)), 3,19 (qd, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (NEt<sub>2</sub>)), 1,97 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub> (Pyrr)) et 1,21 ppm (t, 6H, 2CH<sub>3</sub> (NEt<sub>2</sub>)).
- 2.3.3.  $[HgCl_2(Pyrr_2P(Se)Mor)_2]$  (**7**) : Rd (91 %), solide, RMN du  $^1H$ , 4,39 (m, 2H, 2CH<sub>2</sub>O (Mor)), 3,72 (qd, 2H, 2CH<sub>2</sub>N (Mor)), 3,28 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (Pyrr)) et 1,94 ppm (t, 4H, 2CH<sub>2</sub> (Pyrr)).
- 2.3.4.  $[HgCl_2(Pyrr_2P(Se)NEt_2)_2]$  (**8**) : Rd (75 %), huile, RMN du  $^1H$ , 3,46 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (Pyrr)), 3,27 (qd, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (NEt<sub>2</sub>)), 1,96 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub> (Pyrr)) et 1,41 ppm (t, 6H, 2CH<sub>3</sub> (NEt<sub>2</sub>)).
- 2.3.5.  $[CdCl_2(PyrrP(S)(NEt_2)_2)]$  (**9**) : Rd (86 %), huile, RMN du  $^1H$ , 3,23 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (Pyrr)), 3,09 (qd, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (NEt<sub>2</sub>)), 1,88 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub> (Pyrr)) et 1,40 ppm (t, 6H, 2CH<sub>3</sub> (NEt<sub>2</sub>)).
- 2.3.6.  $[CdCl_2(PyrrP(Se)(NEt_2)_2)]$  (**10**) : Rd (33 %), solide, RMN du  $^1H$ , 3,24 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (Pyrr)), 3,10 (qd, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (NEt<sub>2</sub>)), 1,85 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub> (Pyrr)) et 1,12 ppm (t, 6H, 2CH<sub>3</sub> (NEt<sub>2</sub>)).
- 2.3.7.  $[CdCl_2(Pyrr_2P(Se)Mor)_2]$  (**11**) : Rd (54 %), solide, RMN du  $^1H$ , 3,3 (m, 2H, 2CH<sub>2</sub>O (Mor)), 3,16 (qd, 2H, 2CH<sub>2</sub>N (Mor)), 3,11 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (Pyrr)) et 1,84 ppm (t, 4H, 2CH<sub>2</sub> (Pyrr)).
- 2.3.8.  $[CdCl_2(Pyrr_2P(Se)NEt_2)_2]$  (**12**) : Rd (20 %), solide, RMN du  $^1H$ , 3,21 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (Pyrr)), 3,18 (qd, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (NEt<sub>2</sub>)), 1,85 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub> (Pyrr)) et 1,41 ppm (t, 6H, 2CH<sub>3</sub> (NEt<sub>2</sub>)).
- 2.3.9.  $[ZnCl_2(PyrrP(S)(NEt_2)_2)]$  (**13**) : Rd (73 %), huile, RMN du  $^1H$ , 3,41 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (Pyrr)), 3,19 (qd, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (NEt<sub>2</sub>)), 1,9 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub> (Pyrr)) et 1,52 ppm (t, 6H, 2CH<sub>3</sub> (NEt<sub>2</sub>)).
- 2.3.10.  $[ZnCl_2(PyrrP(Se)(NEt_2)_2)]$  (**14**) : Rd (76 %), huile, RMN du  $^1H$ , 3,50 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (Pyrr)), 3,20 (qd, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (NEt<sub>2</sub>)), 1,89 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub> (Pyrr)) et 1,30 ppm (t, 6H, 2CH<sub>3</sub> (NEt<sub>2</sub>)).
- 2.3.11.  $[ZnCl_2(Pyrr_2P(Se)Mor)_2]$  (**15**) : Rd (90 %), huile, RMN du  $^1H$ , 3,65 (m, 2H, 2CH<sub>2</sub>O (Mor)), 3,25 (qd, 2H, 2CH<sub>2</sub>N (Mor)), 3,18 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (Pyrr)) et 1,86 ppm (t, 4H, 2CH<sub>2</sub> (Pyrr)).
- 2.3.12.  $[ZnCl_2(Pyrr_2P(Se)NEt_2)_2]$  (**16**) : Rd (29 %), huile, RMN du  $^1H$ , 3,33 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (Pyrr)), 3,16 (qd, 4H, 2CH<sub>2</sub>N (NEt<sub>2</sub>)), 1,84 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub> (Pyrr)) et 1,51 ppm (t, 6H, 2CH<sub>3</sub> (NEt<sub>2</sub>)).

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1. Synthèse des composés organophosphorés diversement substitués (1-4)

Les composés organophosphorés de type  $Pyrr_nP(E)(NR_2)_{3-n}$  (E = S ou Se), peuvent être préparés selon plusieurs méthodes [15-21]. Parmi celles-ci, nous avons choisi les deux méthodes suivantes:

**Méthode A:** La réaction du sulfure de trichlorophosphine ( $PSCl_3$ ) sur 2 équivalents de pyrrolidine à 0°C dans l'éther diéthylique anhydre conduit au sulfure de dichloropyrrolidinophosphine sur lequel on ajoute *in situ* 2 équivalents de dialkylamine en présence de triéthylamine dans l'éther à 0°C. Après 24 h d'agitation à température ambiante, le sel formé est filtré et le filtrat est concentré sous vide pour obtenir les composés du type  $Pyrr_nP(S)(NR_2)_{3-n}$  sous forme d'huiles ou solides (tableau 1) selon le schéma 1 [15,16].

**Méthode B:** L'addition de la pyrrolidine sur la trichlorophosphine  $PCl_3$  à 0°C dans éther conduit à la pyrrolidinophosphine [17,18]. La réaction de ce dernier sur les dialkylamines à 0°C dans l'éther conduit aux dialkylaminopyrrolidinophosphines [19,20]. La séléation de ces phosphines peut être réalisée dans le cyclohexane comme solvant pour conduire aux composés désirés du type  $Pyrr_nP(Se)(NR_2)_{3-n}$  [21] selon le schéma 2.

#### 3.2. Synthèse des complexes (5-16)

La complexation des chlorures de mercure, de cadmium et de zinc avec les composés organophosphorés du type  $Pyrr_nP(E)(NR_2)_{3-n}$  (E = S ou Se) a été effectuée suivant des méthodes décrites dans la littérature [22-24] selon le schéma 3. Les résultats de synthèse sont regroupés dans le tableau 1.

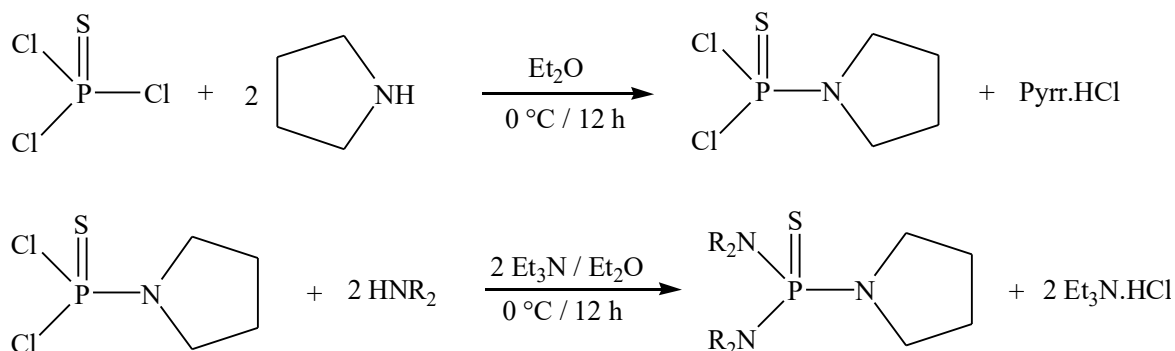


Schéma 1: Préparation de  $Pyrr_nP(S)(NR_2)_{3-n}$  à partir de  $P(S)Cl_3$ .

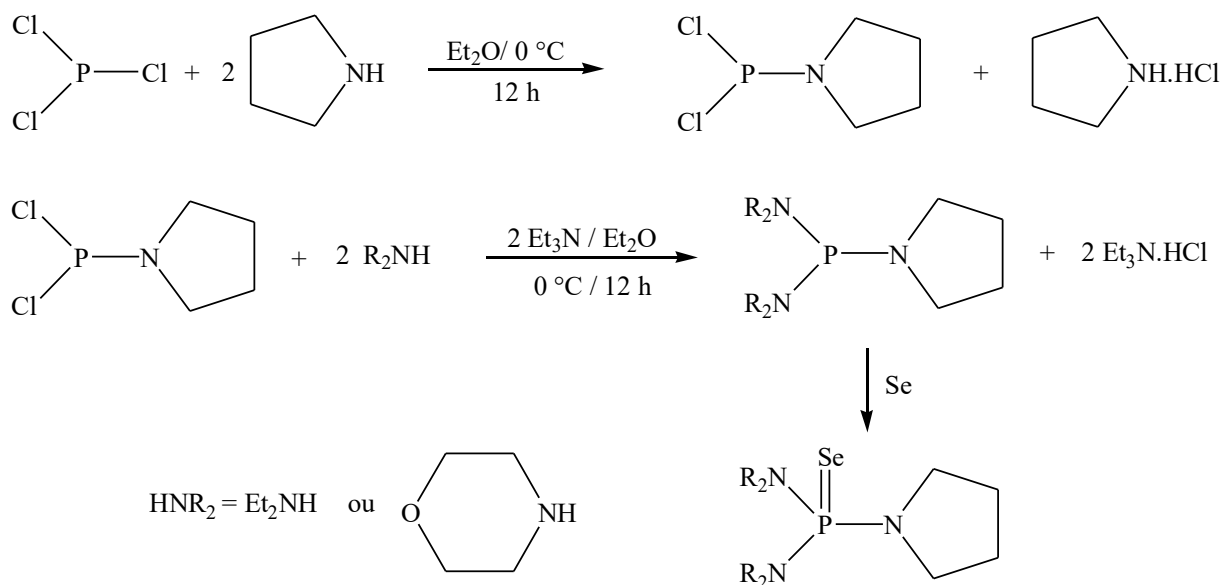
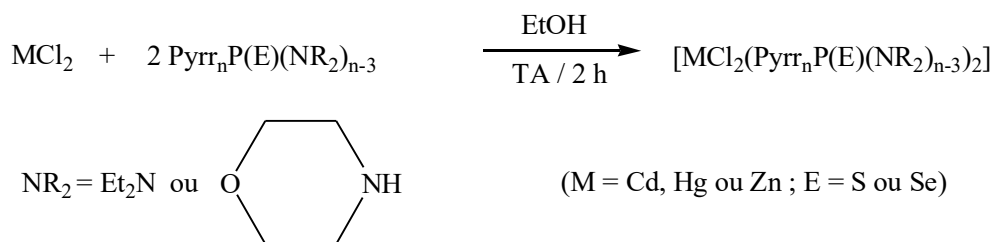
Schéma 2 : Préparation de  $\text{PyrrolidylP}(\text{Se})(\text{NR}_2)_{3-n}$  à partir de  $\text{PCl}_3$ .

Schéma 3 : Réaction de synthèse des complexes 5-16.

Tableau 1 : Données de la préparation des complexes (5-16).

M	Complexes	Rdt (%)	P.F (°C)	$\Delta_M (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
Hg	$[\text{HgCl}_2(\text{PyrrolidylP}(\text{S})(\text{NEt}_2)_2)]_2$ (5)	52	Huile	9,28
	$[\text{HgCl}_2(\text{PyrrolidylP}(\text{Se})(\text{NEt}_2)_2)]_2$ (6)	70	Huile	-
	$[\text{HgCl}_2(\text{PyrrolidylP}(\text{Se})\text{Mor})_2]$ (7)	91	106	-
	$[\text{HgCl}_2(\text{PyrrolidylP}(\text{Se})\text{NEt}_2)_2]$ (8)	75	Huile	-
Cd	$[\text{CdCl}_2(\text{PyrrolidylP}(\text{S})(\text{NEt}_2)_2)]_2$ (9)	86	Huile	6,09
	$[\text{CdCl}_2(\text{PyrrolidylP}(\text{Se})(\text{NEt}_2)_2)]_2$ (10)	33	187	-
	$[\text{CdCl}_2(\text{PyrrolidylP}(\text{Se})\text{Mor})_2]$ (11)	54	170	-
	$[\text{CdCl}_2(\text{PyrrolidylP}(\text{Se})(\text{NEt}_2)_2)]_2$ (12)	20	210	-
Zn	$[\text{ZnCl}_2(\text{PyrrolidylP}(\text{S})(\text{NEt}_2)_2)]_2$ (13)	73	Huile	10,5
	$[\text{ZnCl}_2(\text{PyrrolidylP}(\text{Se})(\text{NEt}_2)_2)]_2$ (14)	76	Huile	-
	$[\text{ZnCl}_2(\text{PyrrolidylP}(\text{Se})\text{Mor})_2]$ (15)	90	Huile	-
	$[\text{ZnCl}_2(\text{PyrrolidylP}(\text{Se})(\text{NEt}_2)_2)]_2$ (16)	29	Huile	-

### 3.3. Caractérisation

#### 3.3.1. Caractérisation des composés (1-4)

Les composés organophosphorés diversément substitués ont été caractérisés en solution par RMN multinucléaire ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{77}\text{Se}$ ) et par spectroscopie infrarouge IR.

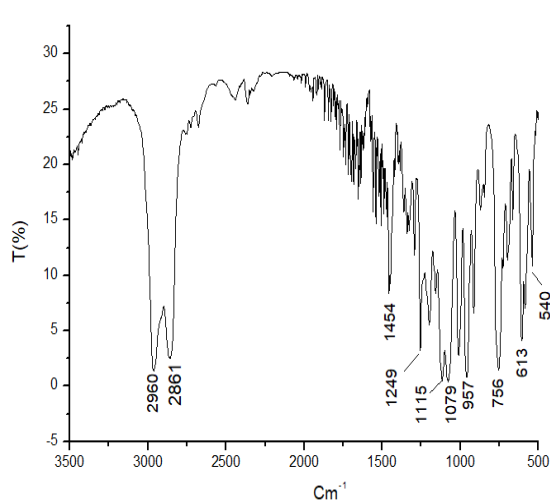
L'identification de composés synthétisés a été effectuée grâce à leurs données spectroscopiques IR dont les spectres montrent la présence d'une bande de vibration d'élongation de la liaison P=E confirmant la formation de la liaison P=S ou P=Se et l'obtention des composés désirés. On donne à titre d'exemple le spectre IR du composé **4** (Figure 1). Les structures de ces composés sont confirmées par RMN. Par exemple, le spectre de RMN du  $^{31}\text{P}$  de la solution du composé (**1**) fait apparaître un signal à 81,03 ppm, ce qui prouve la formation du composé désiré  $\text{Pyrr}_2\text{P}(\text{S})(\text{NEt}_2)_2$  (Figure 2). Ce résultat est confirmé en RMN du  $^1\text{H}$  de ce composé qui montre des signaux relatifs aux différents types de protons du composé (Figure 3). Nous rassemblons toutes les données IR et RMN relatives aux solutions des différents composés synthétisés dans le tableau 2.

#### 3.3.2. Caractérisation des complexes (5-16)

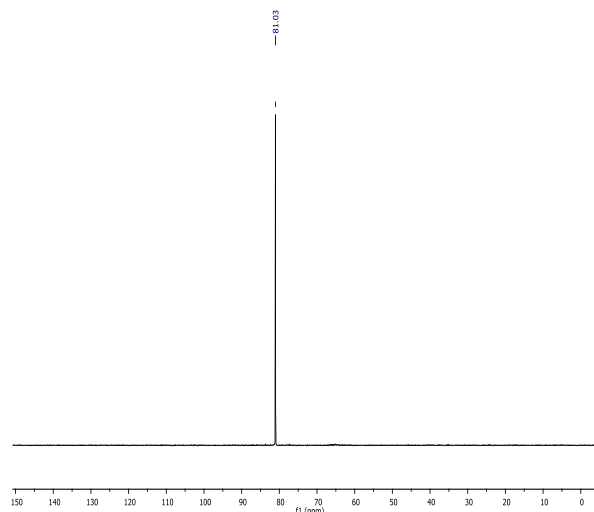
Les complexes **5-16** ont été caractérisés par RMN multinucléaire ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{77}\text{Se}$ ), par spectroscopie IR et par conductimétrie. La formation du complexe en solution a été confirmée par le déplacement des bandes de vibration vers les basses fréquences par rapport à celles des ligands libres en spectroscopie IR et par le déplacement des signaux vers les champs forts par rapport à ceux des ligands libres dans les spectres de RMN  $^{31}\text{P}$ . On donne à titre d'exemple ceux relatifs aux complexes (**9**) et (**7**) (Figures 4 et 5). Les valeurs de la constante de couplage  $^1J_{\text{P-Se}}$  des complexes sont plus faibles que celles des ligands libres, ce qui confirme que la complexation a eu lieu à travers l'atome de sélénium du groupe P=Se du ligand. La caractérisation de ces complexes est basée notamment sur leurs données de RMN et sur la comparaison avec celles des ligands libres (tableau 3). Les résultats de conductivité montrent que les complexes chlorés sont des adduits contenant deux molécules de ligands et deux atomes de chlores autour du métal central de type  $[\text{MCl}_2(\text{Pyrr}_n\text{P}(\text{E})(\text{NR}_2)_{3-n})_2]$ ; (M = Hg, Cd ou Zn et E= S ou Se).

**Tableau 2** : Données d'IR et RMN des composés synthétisés

Ligand	$\nu_{(\text{P}=\text{E})}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
$\text{PyrrP}(\text{S})(\text{NEt}_2)_2$ ( <b>1</b> )	660	81,03
$\text{PyrrP}(\text{Se})(\text{NEt}_2)_2$ ( <b>2</b> )	-	74,01
$\text{Pyrr}_2\text{P}(\text{Se})(\text{NEt}_2)$ ( <b>3</b> )	-	68,66
$\text{Pyrr}_2\text{P}(\text{Se})\text{Mor}$ ( <b>4</b> )	613	68,68



**Figure 1** : Spectre IR de composé (**4**) dans  $\text{CHCl}_3$  à 25°C.



**Figure 2** : Spectre de RMN du  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  du composé (**1**) dans  $\text{CDCl}_3$  à 25°C.

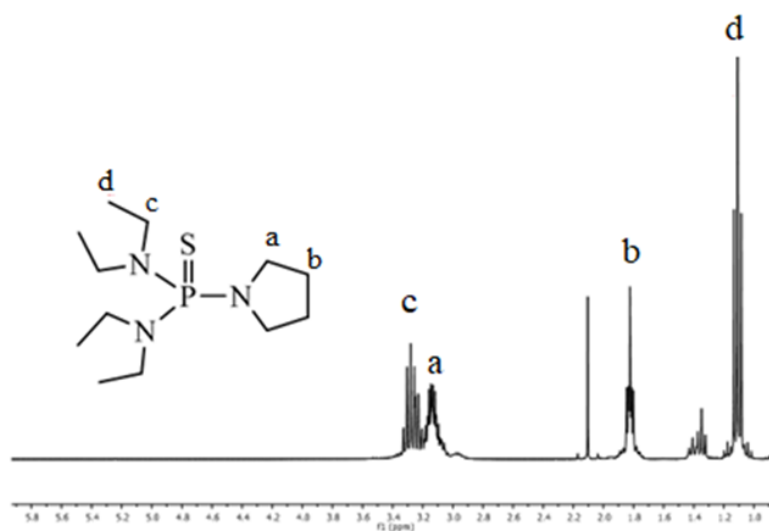


Figure 3: Spectre de RMN du  $^1\text{H}$  du composé (1) dans  $\text{CDCl}_3$  à  $25^\circ\text{C}$ .

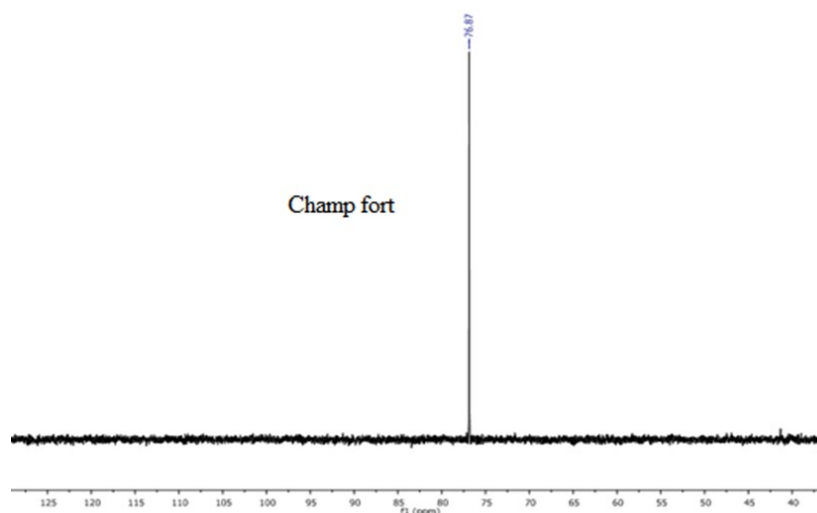


Figure 4: Spectre de RMN du  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  du complexe (7) dans  $\text{CDCl}_3$  à  $25^\circ\text{C}$ .

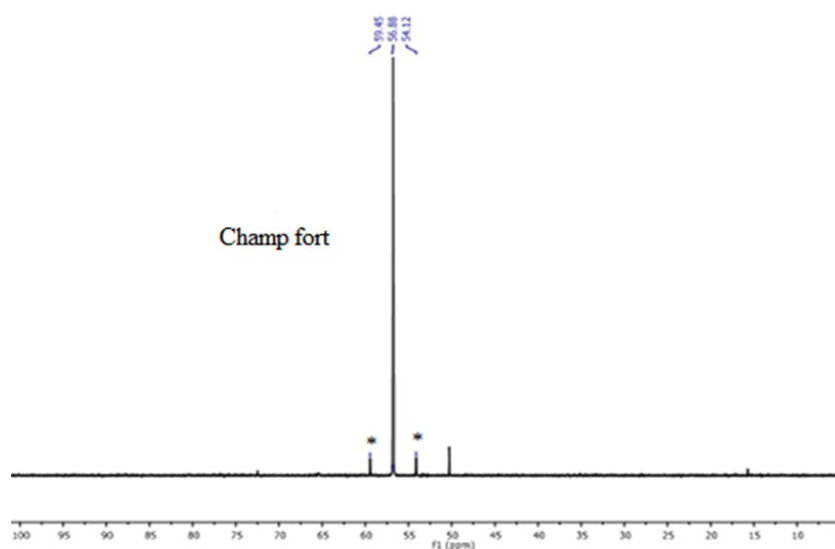


Figure 5: Spectre de RMN du  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  du complexe (9) dans  $\text{CDCl}_3$  à  $25^\circ\text{C}$  (\*: Raies satellites dues au couplage du  $^{31}\text{P}$  avec  $^{77}\text{Se}$ ).

**Tableau 3:** Données d'IR et RMN relatives aux complexes synthétisés (5-16).

Complex	$\nu_{(P=E)}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu_{(P=E)}$	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\Delta\delta^{31}\text{P}$	$^1J_{\text{P-Se}}$ (Hz)
[HgCl <sub>2</sub> (PyrrP(S)(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (5)	709	43	76,41	4,62	-
[HgCl <sub>2</sub> (PyrrP(Se)(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (6)	661	-	58,59	15,42	584
[HgCl <sub>2</sub> (Pyrr <sub>2</sub> P(Se)Mor) <sub>2</sub> ] (7)	544	69	56,88	11,80	648
[HgCl <sub>2</sub> (Pyrr <sub>2</sub> P(Se)NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (8)	671	-	54,84	13,82	603
[CdCl <sub>2</sub> (PyrrP(S)(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (9)	666	6	76,86	4,17	-
[CdCl <sub>2</sub> (PyrrP(Se)(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (10)	665	-	72,26	1,75	-
[CdCl <sub>2</sub> (Pyrr <sub>2</sub> P(Se)Mor) <sub>2</sub> ] (11)	551	62	-	-	-
[CdCl <sub>2</sub> (Pyrr <sub>2</sub> P(Se)(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (12)	510	-	-	-	-
[ZnCl <sub>2</sub> (PyrrP(S)(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (13)	671	11	76,90	4,13	-
[ZnCl <sub>2</sub> (PyrrP(Se)(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (14)	667	-	65,38	8,63	699
[ZnCl <sub>2</sub> (Pyrr <sub>2</sub> P(Se)(Mor)) <sub>2</sub> ] (15)	666	53	67,83	0,85	-

#### 4. CONCLUSION

Nous avons synthétisé de nouveaux composés organophosphorés diversement substitués et utilisé ces composés comme ligands pour la préparation de nouveaux complexes de mercure(II), de cadmium(II) et de zinc(II). Tous ces composés ont été caractérisés par RMN multinucléaire, IR et conductivité. 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 les Ministères de l'Enseignements Supérieur et de la Recherche Scientifiques en Mauritanie et en Tunisie 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 d'IR de la Faculté des Sciences et Techniques, Nouakchott, Mauritanie pour l'enregistrement des spectres de RMN et IR.

#### REFERENCES

- [1] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. In. Ed. Eng.*, 32 (1993) 1524.
- [2] S. Krompieca, M. Penkalaa, K. Szczubiałka, E. Kowalska, *Coord. Chem. Rev.*, 256 (2012) 2057.
- [3] M. D. Khan, M. Aamir, N. Revaprasadu, In book: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.*, (2020) 1-26.
- [4] W. Zhang, Y. Mu, X. He, P. Chen, S. Zhao, C. Huang, Y. Wang, J. Chen., *Chemical Engineering Journal.*, 379 (2020) 122365.
- [5] H. Liu, J. S. Owen, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 305.
- [6] S. S. Garje, J. S. Ritch, D. J. Eisler, M. afzaal, P. O'Brien, T. Chivers, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 966.
- [7] G. Rafelotes, S. Norager, P. O'Brien, *J. Mater.*, 11 (2001) 2542.
- [8] J. Waters, D.J. Crouch, J. Raftery, P. O'Brien. *Chem. Mater.*, 16 (2004) 3289.
- [9] M. Frezza, S. Hindo, D. Chen, A. Davenport, S. Schmitt, D. Tomco, Q. P. Dou, *Curr. Pharm. Des.*, 16 (2010) 1813.
- [10] R.G. Pearson, *Survey of Progress in Chemistry*, 5 (1969) 1-52.
- [11] Khaled. Ebeid, F. Ebnou, M. M'Haiham, M.T. Ben Dhia, M.A.K. Sanhoury., *Proceedings of JIC2017: J. Maurit. Chem. Soc.*, 01 (2018) 26-30.
- [12] R. C. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- [13] K. Alouani, M.R. Khaddar, L. Rodehuser, P. R. Rubini, J. J. Delpuech, *Polyhedron*, 4 (1985) 643.
- [14] D. Cauzzi, C. Graiff, M. Lanfranchi, G. Predieri, A. Tiripicchio, *Inorganica Chimica Acta.*, 273 (1998) 320.
- [15] S. Mittal, M. K. Samota, J. Kaur, G. Seth., *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.*, 182 (2007) 2105.
- [16] A. Ghisolfi, C. Fleidel; V. Rosa, R. Pattacini; A. Thibon, K. Yu, and P. Braunstein, *Chem. Asian J.*, 8 (2013) 1795.
- [17] J. Gopalakrishnan, M. N. Sudheendra, R. Bull. *Chem. Soc. Ethiop.*, 20 (2006) 207.
- [18] J. Gopalakrishnan., *Appl. Organometal. Chem.*, 23 (2009) 291.
- [19] I. Gülçina, B. Trofimov, R. Kayaa, P. Taslimi, L. Sobenina, E. Schmidt, O. Petrova, S. Malysheva, N. Gusarova, V. Farzaliyeva, A. Sujayev, S. Alwasel, C.T. Supurang., *Bioorganic. Chemistry.*, 103 (2020) 104171.
- [20] E. J. Amigues, C. Hardacre, G. Keane and M. Eugénie Migaud, *Green Chem.*, 10 (2008) 660.
- [21] W. Lackner-Warton, S. Tanaka, C.M. Standfest-Hauser, Ö. Öztopcu, J.C. Hsieh, K. Mereiter, K. Kirchner., *Polyhedron.*; 29 (2010) 3097.

- [22] F. Ebnou, M. M'Haiham, K. Ebeid, C.L. Carpenter-Warren, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, M.T. Ben Dhia, M.A. Sanhoury., *Polyhedron*, 159 (2019) 206.
- [23] M. M'haiham, K.Ebeid, F. Ebnou, C. L. Carpenter-Warren, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, M. T. Ben Dhia, M. A. K. Sanhoury., *J. Coord. Chem.*, 37 (2020) 453.
- [24] K. Ebeid, F. Ebnou, M. M'haiham, C.L. Carpenter-Warren, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, M.T. Ben Dhia, A.H. Barry & M.A.K. Sanhoury., *J. Coord. Chem.*, 74, 16 (2021) 2670-2681.