



Synthesis and characterization of metal compounds with a ligand derived from 6-acetyl-1,3,7-trimethylumazine

Synthèse et caractérisation de composés métalliques avec un ligand dérivé de la 6-acétyl-1,3,7-triméthylelumazine

N. El Azzouzi^{1*}, Z. El Fadli¹, M. R. Metni¹

¹Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Faculté des Sciences de Tétouan, Université Abdelmalek Essaâdi. Maroc

Received 22 Apr 2016, Revised 08 Jun 2016, Accepted 15 Jun 2016

*Corresponding author. E-mail: el_azzouzibila@yahoo.fr; Tel: (212) 0663136101

Resumé

La synthèse et l'étude de nouveaux complexes métalliques du Cu (I), Cu(II), Cd (II), Zn (II), Hg (II) et Re(I) avec un ligand TCLMH dérivé d'une lumazine fonctionnalisée, la 6-acétyl-1,3,7-triméthylumazine (lumazine = pteridine-2,4(1H,3H)-dione) et la thiocarbazone, ont été effectuées. Ces complexes ainsi élaborés ont été caractérisés par des analyses élémentaires, des analyses thermiques et des techniques spectroscopiques (IR, MS et RMN).

Mots clés: Lumazine, hydrazone, IR, RMN, DSC, complexes métalliques.

Abstract

The synthesis and study of new Cu (I), Cu(II), Cd (II), Zn (II), Hg (II) and Re (I) compounds with the ligand TCLMH derived from a functionalized lumazine, 6-acetyl-1,3,7-trimethylumazine (lumazine = pteridine-2,4(1H,3H)-dione) and thiocarbazone are reported. Complexes have been characterized by elemental analyses, thermal analysis and spectroscopic studies (IR, MS and NMR).

Mots clés: Lumazine, hydrazone, IR, RMN, DSC, metal complexes

Introduction

Depuis quelques années, l'intérêt de préparer des dérivés nouveaux de la ptéridine, la ptérine et la lumazine n'a pas cessé de croître. Cela étant lié à leurs diverses utilisations en synthèse organique, ainsi qu'à leurs vertus avérées dans plusieurs domaines notamment en pharmacie, biologie, agriculture, médecine et aussi dans l'industrie. Ainsi nous nous sommes focalisés sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés avec un ligand dérivé de la 6-acétyl-1,3,7-triméthylelumazine (schéma 1), lumazine constitué d'un noyau pyrimidine et un noyau pyrazine substitué en position 6 par une fonction acétyle et qui peut avoir une activité biologique en se coordonnant aux métaux.

Un survol dans la littérature montre un manque d'informations et de données sur les dérivés de cette molécule. Cependant, et plus récemment, quelques dérivés 6 substitués de cette molécule ont été synthétisés [1].

Une étude portant sur la détermination de l'activité biologique de ces dérivés ainsi que sur leurs différents complexes métalliques préparés a été réalisée. Cette étude a montré que ces molécules, et leurs complexes métalliques, possèdent un comportement modulateur et un effet cytotoxique non spécifique sur la croissance cellulaire en raison de leurs caractéristiques analogue à l'œstrogène. Il a été démontré également, que ces produits présentent des effets très similaires sur la croissance des cinq souches des cellules tumorales

employées : neuroblastome (NB69), gliome (U373), cancer du sein hormono-dépendant (MCF-7) et hormone-indépendant (EVSA-T) et carcinome de la vessie urinaire (ECV)). En outre, les niveaux de toxicité induite à toutes les lignées cellulaires proviennent aussi bien des ligands utilisés que des métaux lourds inclus dans les complexes métalliques, comme le montrent la toxicité des sels. Par conséquent, les résultats de ces études indiquent que, en général, ces complexes présentent une forte capacité antiproliférative et une faible spécificité [1-2].

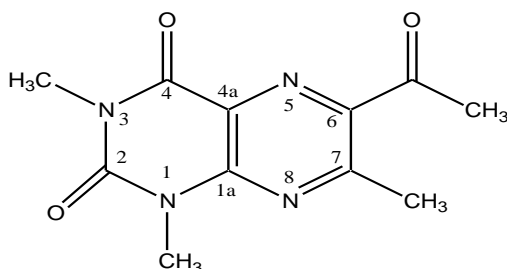


Schéma 1: Structure de la 6-acétyl-1,3,7-triméthylélumazine

2. Partie Expérimentale

2.1. Synthèse du ligand thiocarbazone de la 6-acétyl-1,3,7-triméthylélumazine (TCLMH):

La première étape à suivre avant d'obtenir ce ligand est la synthèse du précurseur, la 6-cétyl-1,3,7-triméthylélumazine détaillé sur le schéma 2, en utilisant la synthèse donnée par Y. Kim, qui consiste à une condensation du 6-amino-5-nitrosouracile (6-amino-1,3-diméthyl-5-nitroso-1H-pyrimidine-2,4-dione) avec la 2,4-pentanedione dans l'EtOH à reflux pendant 24 h [3]. Les résultats analytiques de cette hydrazone étaient les suivants : $C_{11}H_{14}N_6O_2$ (262,27 g / mol, jaune) ; exp : C, 50,59 ; H, 5,17 ; N, 32,62%. Calc : C, 50,37 ; H, 5,38 ; N, 32,04%. La méthode de synthèse est la même que celle utilisé par Timmis [4], mais légèrement modifié.

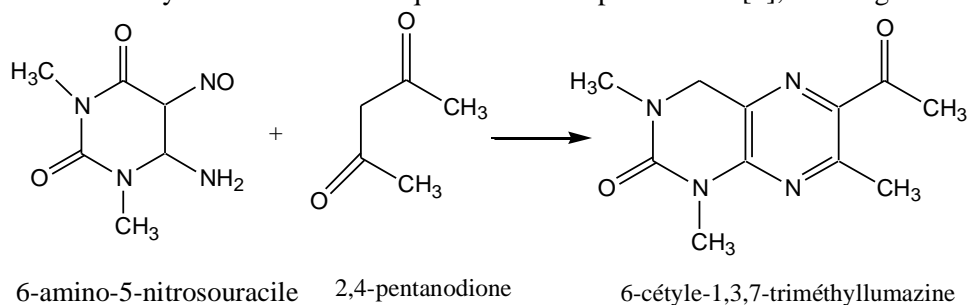


Schéma 2: Synthèse de la 6-acétyl-1,3,7-triméthylélumazine

Une fois que la ptéridine 6-acétyl est substitué, nous avons synthétisés une hydrazone, la thiocarbazone de la 6-acétyl-1,3,7-triméthylélumazine (TCLMH), par la condensation du groupe carbonyle substitué en position 6 en utilisant la thiocarbazone (schéma 3). Cette condensation, à reflux pendant 14h, a eu lieu dans un milieu légèrement acide, soit 5 gouttes d'acide acétique en tant que catalyseur. Le solide obtenu a été filtré, lavé avec l'éthanol et l'éther et séché à l'air.

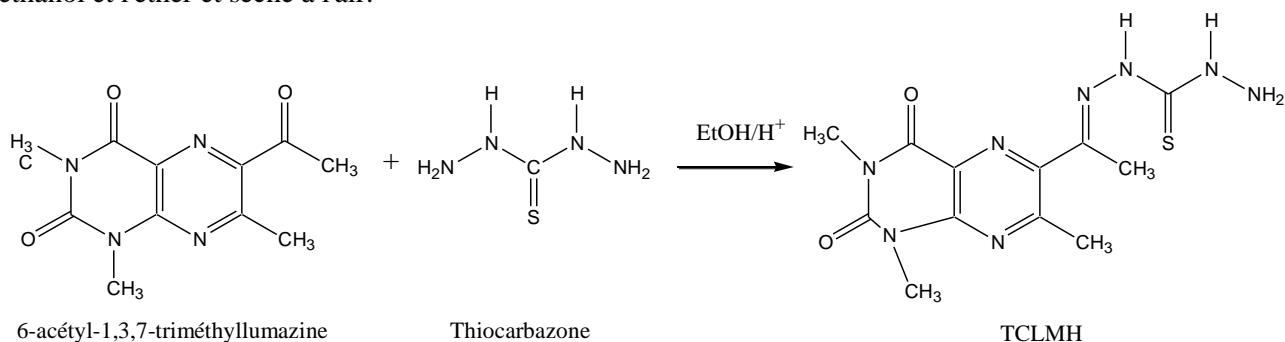


Schéma 3: Schéma de synthèse du ligand TCLMH.

2.2. Synthèse des complexes métalliques avec le ligand (TCLMH)

Les Complexes synthétisés à partir du ligand TCLMH ont été obtenus par réaction de ce dernier et les ions métalliques Cu, Zn, Cd, Hg et Re, sous forme de chlorure, bromure, iodure, sulfate, nitrate ou perchlorate, dissous dans une quantité minimale du solvant, soit l'éthanol ou le toluène, tel que le rapport stœchiométrique du métal: ligand est de 1:1. La réaction est réalisée dans l'éthanol ou le toluène chaud (50-60 °C) sous agitation magnétique. Après 3 heures, le précipité solide qui apparaît a été filtré et séché à l'air.

2.3 Techniques de caractérisation

Analyse élémentaire ont été réalisées au moyen d'un analyseur élémentaire THERMO FINNIGAN flashEA 1112.

Analyse thermique ont été effectuées à l'aide d'un appareil METTER TOLEDO modèle DSC822, à une vitesse de balayage de 10°C.min⁻¹ sous une atmosphère d'azote. Et une thermobalance METTER TOLEDO modèle TGA/SDTA851, d'une sensibilité égale à 1µg, dans une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 1600 K, sous une atmosphère d'azote. Les composés ont été chauffés avec un flux de 50 ml.min⁻¹ et une vitesse de balayage de 20°C.min⁻¹.

Spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouges ont été réalisés au moyen d'un spectromètre infrarouge PERKIN-ELMER mod.1760 FT-IR, dans la gamme de fréquence 4000 à 400cm⁻¹.

Spectrométrie de masse. Les spectres de masse ont été enregistré grâce à un spectromètre de masse HEWLETT-PACKARD mod. HP 5989B GC/LC/MS en utilisant une énergie d'ionisation de 70eV.

Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire. Les spectres RMN de ¹H-¹³C (DEPT, HSQC et HMBC) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker DPX-400, utilisant comme solvants le DMSO-d₆ et MeOH-d₄.

Conductivité molaire. Les mesures de la conductivité molaire ont été réalisées avec des solutions 10⁻³ M récemment préparées des composés dans le diméthylformamide et corrigées avec la valeur correspondante à la conductivité du solvant. L'équipement utilisé était un conductimètre CRISON mod. CM35.

3. Résultats et discussion

3.1. Analyse analytique, thermique et conductivité molaire

La réaction du ligand TCLMH avec les différents sels métalliques a permis d'isoler une série de complexes de formules générales MX₂L, M(CO)₃XL, MX₂L, MX₂L₂, M₂X₂L(PPh₃)₂, MXL(PPh₃) et MX₂L(PPh₃), où L est le ligand qui agit sous forme moléculaire, X est le contre-anion et M est l'ion métallique. D'autre part, nous avons également obtenu des composés dans lesquels l'une des charges du métal est compensée par le ligand sous sa forme anionique et qui correspondent à la formule générale MXL. Les données analytiques présentées sur le tableau 1 montrent un bon accord entre les valeurs calculées et celles trouvées.

Greenwood [5] a indiqué que la marge de la conductivité molaire pour les électrolytes 1:1 doit être comprise entre 65-90 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹, étant plus faible pour les non-électrolytes. Ainsi, la plus part de nos complexes, présentés sur le tableau 1, se comportent comme des non électrolytes, de sorte que, soit le ligand est déprotoné (Complexes M/Ligand) ou le contre-ion soit coordonné au métal. D'autres composés électrolytes montrent des résultats de conductivité molaire d'un électrolyte 1:1, bien que les études spectroscopiques indiquent un caractère non électrolyte, ce qui suggère la solvolysé possible de celui-ci. Pour le complexe ZnSO₄(TCLMH) et au regard de sa faible valeur de conductance molaire, 2 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹, nous pouvons affirmer qu'il se comporte comme un non électrolyte, et qu'aucun type d'ion ne peut exister en dehors de la sphère de coordination [6].

Le comportement thermique du ligand et des composés métalliques a été déduit à partir de leurs diagrammes correspondants d'ATG et DSC. Ces diagrammes montrent que le ligand ne subisse pas un processus de déshydratation, tandis que les pertes de poids trouvées sont en bon accord avec celles calculées théoriquement. Sa pyrolyse ne laisse aucun résidu dans le creus et le porte-échantillon. Pour le composé Zn(ClO₄)₂(TCLMH).H₂O, la perte de trois molécules d'eau à une température inférieure à 100°C, n'indique aucune possibilité de coordination à l'ion métallique ou d'une participation dans la liaison hydrogène. Dans tous les autres cas, il est difficile d'associer les pertes de masse dans le diagramme d'ATG des groupes associés à

cette perte. En général, dans le composé $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{TCLMH})$, entre 100 et 300 °C, se produit la perte de l'ion chlorure avec les dérivés thiocarbohydrazide et du trois carbonyles lié au métal. D'autre part, la perte des groupes carbonyles se produit à une température légèrement supérieure. Il a été démontré expérimentalement dans l'ATG réalisée sous l'atmosphère N_2 que les effets de désolvatation et de décarbonylation se chevauchent dans une seule perte alors que dans l'air ils peuvent être séparés [2].

Tableau 1: Données analytiques (Valeurs calculées entre parenthèses) et conductivité molaire ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) du ligand et des complexes synthétisés.

Composé	Formule	M (g/mol)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Λ
L = TCLMH	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}$	336.36	42.66 (42.87)	4.88 (4.79)	33.14 (33.31)	9.15 (9.51)	-
CuCl(L)	$\text{CuC}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_2\text{SCl}$	435.35	32.13 (33.10)	3.57 (3.70)	24.18 (25.73)	7.11 (7.63)	28
CuBr(L)	$\text{CuC}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_2\text{SBr}$	479.8	29.45 (30.03)	3.36 (3.36)	22.74 (23.35)	6.32 (6.68)	32
$\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)_2$	$\text{Cu}_2\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_2\text{SI}_2(\text{PPh}_3)_2$	1241.82	45.02 (46.42)	3.71 (3.73)	8.78 (9.02)	2.10 (2.58)	42
CuBr(L)(PPh ₃)	$\text{CuC}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_2\text{SBr}(\text{PPh}_3)$	742.05	47.91 (48.55)	4.05 (4.21)	14.35 (15.10)	3.08 (4.32)	34
$\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})$	$\text{ReC}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_5\text{SCl}$	642.05	27.88 (28.05)	2.61 (2.51)	17.10 (17.45)	2.45 (4.69)	-
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2(\text{L}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnC}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_{13}\text{SCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	654.67	21.79 (22.01)	3.33 (3.38)	16.01 (17.11)	4.08 (4.89)	128
Zn(SO ₄)(L)	$\text{ZnC}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2$	497.77	28.95 (28.95)	3.24 (3.24)	22.51 (22.51)	12.88 (12.88)	2
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2(\text{L})$	$\text{CdC}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{SCl}_2$	647.67	23.49 (22.25)	3.28 (2.49)	16.13 (17.30)	5.08 (4.95)	118
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2(\text{L})$	$\text{CdC}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_6\text{SCl}$	547.22	26.69 (26.33)	3.11 (2.76)	20.67 (20.47)	4.90 (5.85)	63
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2$	$\text{CdC}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_{18}\text{O}_{10}\text{S}_2$	909.13	31.93 (31.70)	3.57 (3.54)	27.93 (27.85)	6.72 (7.05)	110
$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2(\text{L})$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}$	735.85	20.45 (19.85)	2.73 (2.19)	14.86 (15.23)	4.03 (4.35)	125
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{L})(\text{PPh}_3)$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}$	861.09	42 (41.84)	3.84 (3.62)	11.69 (13.01)	2.78 (3.72)	-

3.2. Analyse par spectroscopie de masse

Le pic moléculaire du ligand TCLMH est détecté à une valeur de m/z de 336, confirmant ainsi la formule moléculaire comme étant $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}$. Dans le spectre (figure 1), il semble que le pic de base caractéristique correspondant à $m/z = 305$, assigné à la perte de $-\text{NH}-\text{NH}_2$ et $m/z = 246$ correspond à la perte de $-\text{NH}-\text{CS}$.

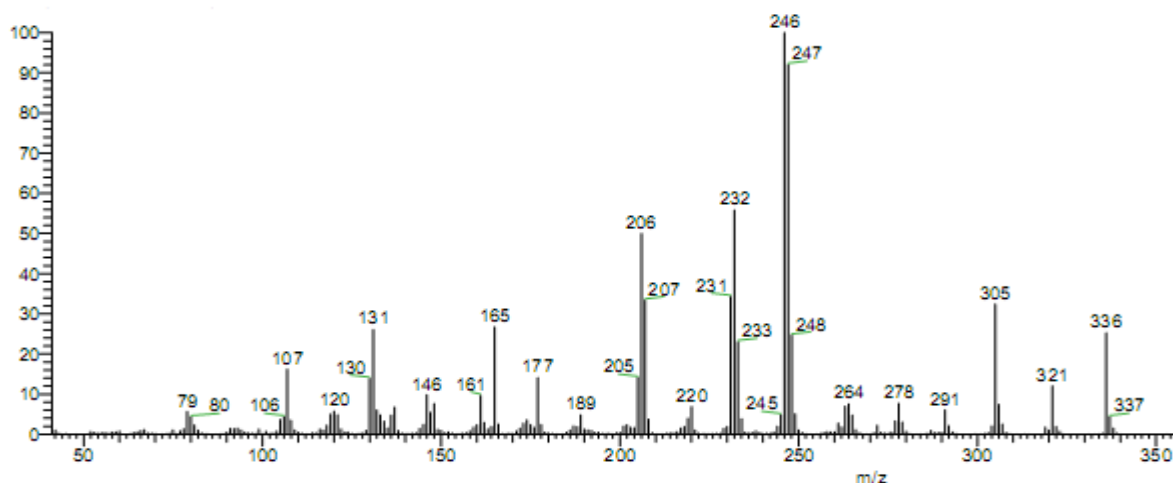


Figure 1: Spectre de masse du ligand TCLMH

La perte $-\text{CNCH}_3$ provoque un signal à $m/z = 205$ [7]. Egalement, nous observons des fragmentations dans le cycle ptéridine, telle que l'élimination du groupe $-\text{CONCH}_3$ menant au signal trouvé à $m/z = 148$, et une décarbonylation qui est originaire de l'intermédiaire avec $m/z = 120$, qui, par la perte d'un groupe méthyle, donne un fragment $m/z = 105$. Les pics $m/z = 131$ et $m/z = 75$ peuvent être interprétés à partir de la rupture de la liaison directe existante entre la chaîne en position six et la lumazine et finalement, nous trouvons un pic à $m/z = 75$ dû au fragment $-\text{CSN}_2\text{H}_3$. En outre, il a été possible d'attribuer l'élimination d'un fragment $-\text{CH}_3$ à partir de l'ion moléculaire, donnant lieu à l'apparition de l'ion de masse $(M-15)^+$ et, après cette perte apparaît le signal localisée avec $m/z = 321$ [8]. A partir de ce fragment ionique et après l'élimination de $-\text{CSN}_3\text{H}_4$, nous trouvons le signal $m/z = 231$.

3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

Sur le spectre IR du ligand TCLMH (figure 2), les vibrations $\nu(\text{N-H})$ apparaissent entre 3400 et 3100 cm^{-1} et les bandes caractéristiques du groupe amino sont à $\nu_{\text{as}}(3473\text{ cm}^{-1})$ et $\nu_{\text{s}}(3199\text{ cm}^{-1})$. Les modes de vibrations de tension du groupe hydrazonique N-H sont trouvés entre 3254 et 3199 cm^{-1} et les bandes entre 1750 - 1650 cm^{-1} caractérisent les vibrations de tension des groupes carbonyle, la première étant assignable à 1704 cm^{-1} et la deuxième plus forte et large, affectée à $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1668 cm^{-1} .

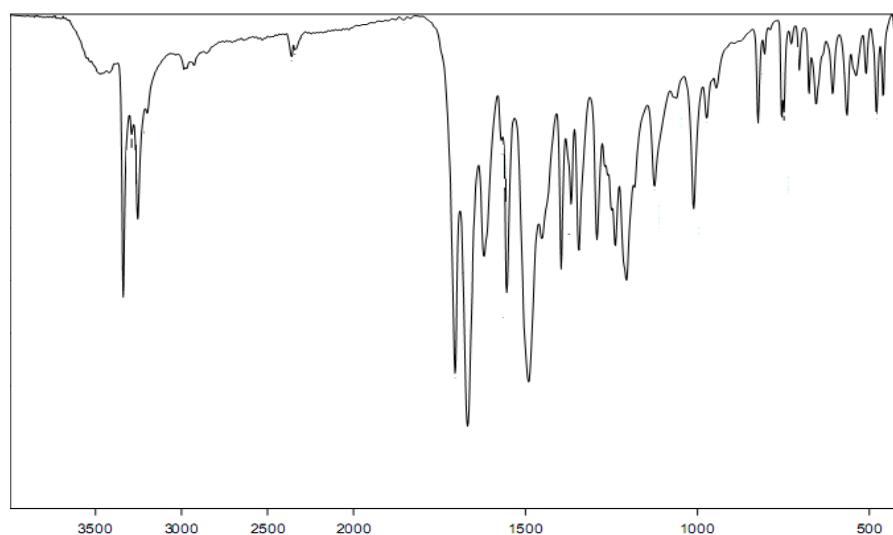


Figure 2: Spectre infrarouge du ligand TCLMH

Ces valeurs restent, plus au moins, aux mêmes positions que celles reportées dans la littérature [9]. Le mode de tension du groupement azométhane $\nu(\text{C}=\text{N})$ apparaît, d'après les valeurs rencontrées dans la littérature, au environ de 1615 cm^{-1} . Cette bande, d'intensité plus élevée apparaît à 1629 cm^{-1} en raison de l'engagement avec le mode de vibration connu sous le nom thioamide I. Cette bande comprend à son tour le couplage de deux modes de vibration, $\nu(\text{C-N}63)$ et $\delta(\text{H-N}63\text{-H})$, dans les systèmes à forte conjugaison ; ces modes sont couplés au $\nu(\text{C-N}62)$ et $\delta(\text{N}62\text{-H})$, étant que la vibration de déformation $\delta(\text{NH})$ est la plus grande contribution à la bande. Finalement la vibration de tension N-N de la hydrazone apparaît comme une bande faible à 1010 et 973 cm^{-1} pour TCLMH. Le groupe thioamide II apparaît à 1484 cm^{-1} dans l'infrarouge, tandis que la bande de thioamide III, correspondant à un couplage de mode de tension et de déformation des liaisons C-S, C-N et N-H, est observée entre 1345 et 1350 cm^{-1} . En dessous de 1000 cm^{-1} , ces vibrations apparaissent présentant la plus grande contribution de tension C=S. Ainsi, le thioamide IV est rencontré en infrarouge à 847 cm^{-1} (C=S). La bande $\nu(\text{C}=\text{N})$ se trouve à 1554 cm^{-1} et le couplage fort entre les activités de vibration de C=C et le C-N permet de trouver deux bandes $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{CN})$; respectivement à 1452 , 1292 cm^{-1} .

Dans les spectres infrarouges des complexes, apparaît une bande peu intense, due à la vibration du groupe thiocarbonyle $\nu(\text{C}=\text{S})$, décalée vers des nombre d'onde supérieurs par rapport au ligand libre, à cause de l'augmentation de cette liaison en raison de la coordination de l'atome de soufre. Cette bande apparaît toujours

au-dessous de 900 cm^{-1} , dédiée à la thioamide appelée IV, bande qui inclue les vibrations des groupes NCN, CNN et C=S [10-12]. Pour le cas des composés du Re(I) et Ir(I), dans la littérature, la bande $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ est entre 2000 à 1900 cm^{-1} , caractéristique des groupes carbonyles liées à l'ion métallique à travers l'atome de carbone [13]. Les trois bandes observées dans le composé $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ à 2157 , 2063 et 1959 cm^{-1} montrent un déplacement considérable, alors que pour le complexe $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{TCLMH})$, nous remarquons seulement deux bandes situées à 2026 et 1908 cm^{-1} . Les propres vibrations du groupe perchlorate, pour les cinq composés, apparaissent clairement dans les spectres et se diffèrent notablement des bandes du ligand. Le mode de vibration ν_3 des ions perchlorates apparaît divisé en trois bandes entre 1120 et 1070 cm^{-1} , comme conséquence de la contribution des liaisons hydrogène à la perte de la géométrie T_d qui présente les ions perchlorate libres [13-14]. Dans les complexes contenant des groupes triphénylphosphines, quatre bandes sont observées à 3050 , 1435 , 1095 et 690 cm^{-1} [15-18], qui sont toutes de grande intensité.

Tableau 2: Quelques données infrarouges (cm^{-1}) correspondantes aux ligand et complexes

Composé	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	Thioamide I	V(N-N)	Thioamide V	N(M-X)
TCLMH	3473, 3199 ^a 3289, 3254 ^b	1704 1668	1620	945	823	-
CuCl(TCLMH)	3450 ^a 3254 ^b	1704 1667	1620	973	824	-
CuBr(TCLMH)	3448 ^a 3256 ^b	1730 1696	1624	946	-	2651 1669
$\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TCLMH})(\text{PPh}_3)_2$	3442 ^a	1724	1600	996	849	517, 504 ^d
$\text{CuBr}(\text{TCLMH})(\text{PPh}_3)$	3445 ^a	1721 1678	1613		846	517, 503 ^d
$\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{TCLMH})$	3443 ^a 3254 ^b	1704 1667	1624	973	823	2026 ^c 1908 ^c
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2(\text{TCLMH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3455 ^a 3253 ^b	1720 1661	1622	-	827	1120, 1106 1088, 627
$\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{TCLMH})$	3474 ^a 3253 ^b	1704 1666	1621	-	824	618
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2(\text{TCLMH})$	3444 ^a 3259 ^b	1719 1663	-	-	827	1121, 1107 1074, 626
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)(\text{TCLMH})$	3345 ^a	1717 1653	1628	-	-	1121, 1107 1074, 625
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{TCLMH})_2$	3475, 3193 ^a 3260 ^b	1726 1678	1624	941	833	1385
$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2(\text{TCLMH})$	3485 ^a 3227 ^b	1719 1663	-	-	827	1122, 1107 1090, 628
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{TCLMH})(\text{PPh}_3)$	3443 ^a 3252 ^b	1721 1667	1622	-	-	1121, 1107 1092, 625

^a $\nu(\text{N-H})$ de NH_2 ;

^b $\nu(\text{N-H})$ hydrazinique;

^c $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$;

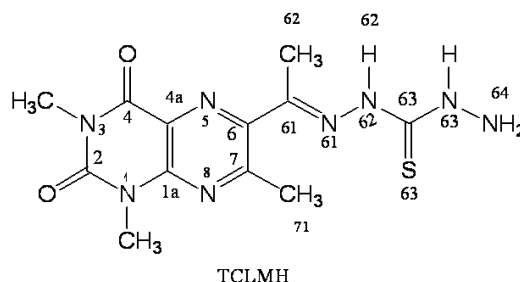
^d $\nu(\text{M-PPh}_3)$

Dans la zone infrarouge lointaine apparaissent des vibrations de tension $\nu(\text{M-P})$ autour de 520 , 500 et 350 cm^{-1} [19]. Plus précisément, nous observons pour les composés $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TCLMH})(\text{PPh}_3)_2]$ et $[\text{CuBr}(\text{TCLMH})(\text{PPh}_3)]$ des bandes aux environs de 3051 , 1434 , 1095 et 694 cm^{-1} et les vibrations de tension $\nu(\text{M-P})$ apparaissent autour de 520 , 500 cm^{-1} . Alors que ces dernières n'apparaissent pas pour le composé $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{TCLMH})(\text{PPh}_3)]$. Lever et al [20] ont proposé comme mesure du type des ligands, la séparation des bandes ($\nu_4 + \nu_1$) dans la région 1800 - 1700 cm^{-1} . Selon ces auteurs, dans les composés de cuivre étudiés par eux, si l'ion nitrate agit comme bidenté la différence entre les deux bandes est d'environ 38 - 20 cm^{-1} , alors que si il est monodenté la marge est réduite à 11 - 5 cm^{-1} . Cependant, dans le cas de notre complexe $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{TCLMH})$, l'étude de la région 1800 - 1700 cm^{-1} du spectre infrarouge ne montre aucune bande dans cette zone. En outre,

d'autres bandes attribuées à ce ligand sont détectées à 746 et 702 cm^{-1} , dus au mode ν_4 , et à 807 cm^{-1} assignables au mode ν_2 . En outre, la bande enregistrée à 1094 cm^{-1} est affectée au mode ν_1 , tandis que la bande enregistrée à 1384 cm^{-1} est assignable au mode ν_3 . Toutes ces données sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature pour ces types de vibrations [20-24]. Nous observons aussi une large bande à 1385 cm^{-1} due à la perte de symétrie des anions nitrates coordonnés différemment, comme il a été trouvé dans la littérature dans la structure du complexe obtenu par diffraction des rayons X [2], où un anion se comporte comme bidenté et l'autre comme monodenté. Dans le cas où un seul nitrate est coordonné au métal, cette bande est plus aigue, ce qui pourrait indiquer un ion de nitrate non coordonné ou bien que la coordination ne provoque pas la perte de symétrie [2].

3.4. Analyse par RMN

Sur le spectre ^1H -RMN du ligand TCLMH apparaît trois singulets distincts et séparés à (10,45), (9,53) et (4,94) ppm attribués respectivement à C=NN-H(N62-H), C=NNH(CS)N-H(N63-H) et C=NNH(CS)NH-NH₂(N64-H) de la thiocarbohydrazide. L'assignation du pic à δ 14.15 à C=NN-H est pris en charge par son emplacement à un champ inférieur. Ce déplacement est dû à leur non-équivalence qui provoque la formation de liaisons hydrogène intramolécule entre l'un des atomes d'hydrogène et l'atome d'azote d'azométhine [25].



Sur le tableau 3, nous avons regroupés les valeurs des signaux correspondant aux spectres ^1H -RMN du ligand TCLMH et de ses complexes métalliques. Ainsi, nous remarquons que le déplacement chimique est différent pour les trois protons du groupe amino.

Tableau 3: Déplacements chimiques en ppm dans les spectres ^1H -RMN.

Composé	N64-H	N63-H	N62-H	N1-CH3	N3-CH3	C7-CH3	C61-CH3
TCLMH	4.94	9.53	10.45	3.55	3.31	2.49	2.83
CuCl(TCLMH)	6.47	10.35	11.36	3.54	3.31	2.41	2.80
CuBr(TCLMH)	6.85	10.44	11.38	3.54	3.31	2.49	2.81
Cu ₂ I ₂ (TCLMH)(PPh ₃) ₂	6.94	10.81	11.51	3.55	3.34	2.49	2.83
CuBr(TCLMH)(PPh ₃)	-	-	11.52	3.59	3.31	2.48	2.87
Re(CO) ₃ Cl(TCLMH)	6.95	10.52	11.13	3.55	3.32	2.48	2.83
Zn(ClO ₄) ₂ (TCLMH).3H ₂ O	5.89	10	11.02	3.54	3.32	2.48	2.82
ZnSO ₄ (TCLMH)	5.28	9.56	10.50	3.54	3.32	2.48	2.83
Cd(ClO ₄) ₂ (TCLMH)	6.06	10.22	11.16	3.56	3.33	2.49	2.82
Cd(ClO ₄) ₂ (TCLMH)	5.65	10.05	11.01	3.56	3.31	2.45	2.82
Cd(NO ₃) ₂ (TCLMH) ₂	6.09	10.33	11.30	3.60	3.39	2.49	2.88
Cu(ClO ₄) ₂ (TCLMH)(PPh ₃)	-	-	12.01	3.83	3.28	2.49	2.78

Nous avons aussi constaté, pour tous les complexes métalliques, que les signaux correspondants à N1-CH₃ et N3-CH₃ restent pratiquement inchangés, puisque leurs environnements restent inchangés par rapport au ligand libre. Dans ce dernier, la formation d'une forte liaison hydrogène intramolécule entre l'atome d'azote N61 et l'un des atomes d'hydrogène du groupe amino [1] empêche sa rotation libre, ce qui provoque que

l'environnement chimique de ses deux protons est clairement différent. Dans les complexes CuBr(TCLMH)(PPh₃), Cu(ClO₄)₂(TCLMH)(PPh₃) ces signaux sont disparus, probablement en raison de leur échange en solution avec le deutérium du diméthylsulfoxyde. Cependant, le signal d'hydrogène H62 montre, dans la plupart des autres complexes, un déplacement vers un champ plus inférieur comme conséquence de la perte de la densité électronique du ligand via les liaisons M-L. Ce réarrangement influe également sur les signaux du C61-CH₃ et C7-CH₃, où se produisent des mouvements peu marqués.

Sur le spectre ¹³C-RMN, le signal correspondant au carbone C63 apparaît à un champ plus faible à 179 ppm, le signal le plus déblindé est attribué au groupe carbonyle C61 à 199 ppm. Les signaux des carbones carbonyles C2 et C4 ont été étudiés avec les spectres ¹H-¹³C HMBC. Un signal à 150 ppm est attribué au C2 qui est en corrélation avec les protons des atomes de carbone C1 et C3, et le signal à 159 ppm, un champ plus faible, est du carbone C4, en corrélation avec les atomes d'hydrogène du méthyle C3. Le spectre HMBC a permis de distinguer les carbones C6 et C7 en corrélant le signal de ces derniers avec les atomes d'hydrogène du méthyle C62, ils s'affichent à 156 et 157 ppm.

Dans les spectres ¹³C-RMN des complexes métalliques (tableau 4), les signaux correspondants à N1-CH₃ et N3-CH₃ restent pratiquement inchangés dans tous les complexes, puisque leurs environnements restent inchangés par rapport au ligand libre. Le signal du C4 ne se déplace pas vers un champ plus bas, à cause d'une possible coordination au métal à travers l'atome O4 puisque cet atome est impliqué dans la formation des liaisons hydrogène dans le ligand libre comme il a été observé dans les structures des rayons X des ligands semblables [2]. Pour le composé Re(CO)₃Cl(TCLMH), les déplacements les plus remarquables se produisent dans un champ plus faible et correspondent aux carbones C71, C6 et C63, ce qui pourrait indiquer que la coordination du ligand se produit via les atomes N5, N61 et S63. Les signaux correspondant aux groupes carbonyle apparaissent à (197,71), (194,15) et (192,34) ppm, et leur déplacement coïncide avec celui trouvé dans la littérature pour des composés similaires [26-27].

Tableau 4: Déplacements chimiques en ppm du spectre ¹³C-RMN dans DMSO-d₆.

Composé	C63	C4	C7	C2	C6	C1A	C61	C4A	C1	C3	C71	C62
TCLMH	179.65	159.42	157.42	150.54	147.24	145.73	145.11	123.79	28.9	28.38	25.08	15.07
CuCl(TCLMH)	-	-	-	150.9	146.5	-	-	-	28.96	28.43	-	-
CuBr(TCLMH)	-	159.30	-	150.40	-	145.87	-	124.73	28.93	28.40	-	13.2
Re(CO) ₃ Cl(TCLMH)	174.5	159.33	157.25	150.53	146.10	-	145.06	123.94	28.90	28.37	21.49	15.5
Zn(ClO ₄) ₂ (TCLMH). 3H ₂ O	178.11	159.38	156.92	150.55	-	145.87	144.76	124.06	28.95	28.42	24.87	15.64
ZnSO ₄ (TCLMH)	176.93	159.40	157.42	150.64	147.53	145.55	145.07	123.51	28.82	28.29	25.15	15.54
Cd(ClO ₄) ₂ (TCLMH)	164.92	158.91	-	-	146.37	-	-	-	28.96	28.43	25.31	15.84
Cd(NO ₃) ₂ (TCLMH) ₂	175.80	159.39	157.12	150.55	-	146.09	144.86	123.95	29	28.47	24.78	15.92

Le carbone C2 ne subisse aucun déplacement considérable dans l'ensemble des cas, peut être justifié conformément par que l'atome d'oxygène ne participe pas dans les liaisons d'hydrogène, qui ne se produisent pas également dans le ligand libre comme expliqué précédemment. D'autre part, ils existent de grands déplacements pour tous les signaux du carbones C63 trouvés dans le spectre des composés, qui montrent clairement la coordination du ligand avec son atome de soufre S63. Les spectres ¹H-RMN et ¹³C-RMN des complexes qui contiennent la triphénylphosphine, montrent seulement les signaux caractéristiques de ce groupe, un signal multiplet entre 7,60 et 7,30 ppm sur le spectre ¹H-RMN, et plusieurs signaux entre 133 et 127 ppm sur ¹³C-RMN. Ces signaux sont remarquables dans le spectre ¹³C-RMN des composés Cu₂I₂(TCLMH)(PPh₃)₂, CuBr(TCLMH)(PPh₃) avec un déplacement entre 133-127 ppm et du composé Cu(ClO₄)₂(TCLMH)(PPh₃) avec un déplacement plus marqué entre 139-134 ppm, assignable aux carbones aromatiques du ligand triphénylphosphine. Les composés Zn(ClO₄)₂(TCLMH)·3H₂O, Zn(SO₄)(TCLMH), Zn(ClO₄)₂(TCLMH) et Cd(NO₃)₂(TCLMH)₂ ne montrent pas des déplacements significatifs en les comparant avec les signaux trouvés

dans le spectre ^{13}C - RMN du ligand libre. Par ailleurs, aucune information n'a été obtenue à partir des spectres ^{13}C -RMN des composés de formule $\text{CuCl}(\text{TCLMH})$, $\text{CuBr}(\text{TCLMH})$ et $\text{Cd}(\text{ClO}_4)(\text{TCLMH})$ ni de leurs spectres RMN bidimensionnelles ^1H - ^{13}C HSQC et ^1H - ^{13}C HMBC, même après de longues périodes d'acquisition. Par ailleurs, nous observons seulement quelques signaux qui devraient apparaître, et dans d'autres cas, de multiples signaux sont observés, dus au processus de solvolysse des complexes. De même, il a été difficile d'obtenir des informations à partir des spectres RMN bidimensionnelles (^1H - ^{13}C HSQC et ^1H - ^{13}C HMBC).

Conclusion

Nous sommes parvenus à synthétiser des complexes métalliques à partir d'un nouveau ligand TCLMH. Ces composés ont été caractérisés par les analyses élémentaires, les analyses thermiques et les techniques spectroscopiques IR, spectroscopie de masse et RMN 1D et 2D. À la vue des études réalisées et des données collectées de la littérature, nous pouvons suggérer que la coordination du ligand TCLMH se produit à travers les atomes O4 et N5 de la ptéridine, tel et comme il est habituel pour les ptéridine. La chaîne thiocarbazone du ligand se coordonne avec les deux atomes S3 et N61 et cela est comparable avec les données rencontrées dans la littérature pour des ligands similaires. Par conséquent, nous avons proposé quatre comportements différents pour ce ligand : Une coordination tétradentée (O4, N5, N61 et S63), tridentate (N5, N61 et S63), bidentate (N5, N61) (N61, S63) et même monodentate autour de l'ion métallique.

Remerciements- Au terme de cette recherche, l'auteur tient à exprimer ses sincères remerciements aux professeurs Miguel N. Moreno Carretero et Francisco Hueso-Ureña ainsi que tous les membres du laboratoire de chimie inorganique et le service technique de la faculté des sciences expérimentales de l'université de Jaén (Espagne) pour leur contribution à ce travail, leur constante disponibilité et les facilités accordées.

References

1. Jiménez-Pulido. S.B., Linares-Ordóñez. F.M., Martínez-Martos. J.M., Moreno-Carretero. Miguel N., Quirós-Olozábal.M., Ramírez-Expósito. M.J., *J of Inorganic Biochemistry* 102 (2008) 1677–1683
2. Linares Ordóñez. F., Tesis Doctoral, Departement de Química Inorgánica y orgánica. Universidad de Jaén, (2007).
3. Kim. Y, *Comprehensive Heteroc. Chem*, 3 (1984) 313.
4. Katritzky. A. R., Ch. W. Rees, *Comprehensive of Heterocyclic Chemistry*, ed/ Pergamon(1984).
5. Greenwood. N.N., B.P. Straughan, A.E. Wilson, *J. Chem. Soc.* (1968) 2208-2739.
6. Geary. W. G., *Coord. Chem. Revs.*, 7 (1971) 81.
7. Peñas Chamorro. A. L., *Tesis Doctoral*, Departement de Química Inorgánica y orgánica. Universidad de Jaén, (1998).
8. Shimomurab O., Kuse. M., Kanakubo. A., Suwan. S., Koga. K., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 11 (2001) 1037.
9. Bellamy. L.J., *The infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York (1958).
10. Lin-Vien. D., Colthup. N.B., Fateley. W.G., Graselli. J.G., *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, (1991).
11. Hueso-Ureña. F., Jiménez-Pulido. S.B., Moreno-Carretero. M.N., Quirós-Olozábal. M., Salas-Peregrín. J.M., *Inorg. Chim. Acta*, 277 (1998) 103.
12. Sathyanarayanan. D.N., Vijay. A., *Spectrochimica Acta Part A*, 48 (1992) 1601.
13. Nakamoto. K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed., Wiley & Sons, New York, (1971).
14. Ferraro. J.R., *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, (1971), 94.
15. Lin-Vien. D., Colthup. N.B., Fateley. W.G., Graselli. J.G., *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press (1963).
16. Yu. X., Maekawa. M., Morita. T., Chang. H., Kitagawa. S., Jin. G., *Polyhedron* 21 (2002) 1613-1620.

17. Nomiya. K., Yamamoto. S., Noguchi. R., Yokoyama. H., Kasuga. N.C., Ohsawa. K., Kato. C., *J. Inorg. Biochem.* 95 (2003) 208-220.
18. Rodríguez. L., Lodeiro. C., Lima. J.C., Crehuet. R., *Inorg. Chem.* 47 (2008) 4952-4962.
19. Nakamoto. K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley & Sons, New York (1997).
20. Lever. A.B.P., Mantovany. E., Ramaswamy. B.S., *Can. J. Chem.* 49 (1971) 1957.
21. Addison. C.C., Sutton. D., *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967) 195.
22. a) Ferraro J.R., "*Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*", Plenum Press, New York (1971). b) Ibrahim. G., Khan. M.A., Richomme. P., Benali-Baitich. O., Bouet. G., *Polyhedron* 16 (1997) 3455.
23. Kleywegt. G.J., Wiesmeijer. W.G.R., Van-Driel. G.J., Driessen. W.L., Reedijk. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1985) 2177.
24. a) Preti. C., Tosi. G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 685. b) Fabretti. A.C., Peyronel. G., Franchini. G.C., *Inorg. Chim. Acta* 35 (1979) 49. c) Schoonhoven. J.W.F.M., Driessen. W.L., Reedijk. J., Verschoor. G.C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1053. d) West. D.X., Hulslander. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981) 947.
25. Konstantinović. S.S., Kapor. A., Radovanović. B.C., Deak. A., *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 14 (2008) 27–34.
26. Fiedler. J., Heilmann. O., Jiménez-Pulido. S.B., Kaim. W., Knödler. A., Moreno-Carretero. M.N., Schwederski. B., Sieger. M., Warnner. M., *Inorg. Chim. Acta*, 325, (2001), 65.
27. García-García. A.R., Illán-Cabeza. N.A., Martínez-Martos. J.M., Moreno-Carretero. M.N., Ramírez-Expósito. M.J., *Journal Inorganic Biochemistry*, 99 (2005) 1637.

(2016) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>