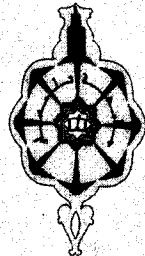


DI 516-01/02  
DOC/541.3-05/02  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



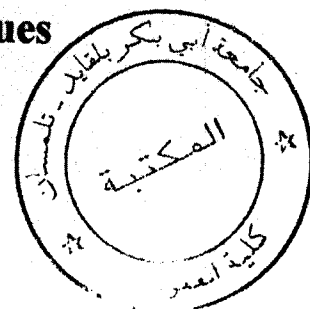
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID-TLEMEN  
Faculté des Sciences

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur d'Etat Es-Sciences Physiques  
(Option: Chimie-Physique)



Par: HAREK Yahia

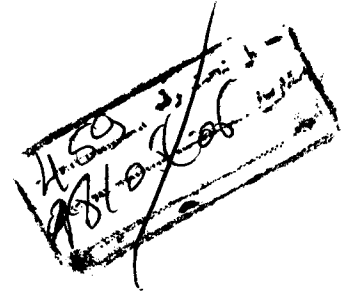
**Synthèse, caractérisation et étude physico-chimique de  
ligands contenant les atomes S, N et O, N-donneurs  
et de leurs complexes métalliques de transition**



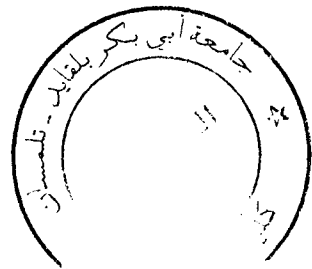
Soutenue le Juillet 2004 devant la commission du jury:

Taleb Bendiab S.A.	Professeur à l'université de Tlemcen	Président
Derriche Z.	Professeur à l'U.S.T.Oran	Examineur
Didi M.A.	Professeur à l'université de Tlemcen	Examineur
Hadjel M.	Maître de conférences à l'U.S.T.Oran	Examineur
Mohsen M.M	Professeur à l'université de Mansoura -Egypte	Directeur de thèse
Tabti B.	Professeur à l'université de Tlemcen	Co-directeur de thèse





# Sommaire



# Sommaire

<b>I. INTRODUCTION ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I. 1. Introduction.</b>	1
<b>I. 2. Etude bibliographique</b>	5
<b>I. 3. Références</b>	20
<b>II. PRINCIPES DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	33
<b>II. 1 Susceptibilité magnétique</b>	33
<b>II. 2 Méthodes électrochimiques</b>	36
II. 2. 1 Voltamétrie Cyclique	36
II. 2. 2 Voltamétrie sur électrode à disque tournant	40
II. 2. 3 Voltamétrie à signaux carrés	42
II. 2. 4 Electrolyse à potentiel contrôlé	43
<b>II. 3 Méthodes cristallographiques</b>	44
II.3. 1 Recherche de la maille et de la matrice d'orientation	44
II. 3. 2 Résolution et affinement de la structure	45
II. 3. 2. 1 Méthodes de l'atome lourd ou de Patterson	46
II. 3. 2. 2 Méthodes directes ou méthodes mathématiques	47
<b>II. 4 Références</b>	49
<b>III. A. SPECTROSCOPIC STUDIES OF DIACETYLMONOXIME SEMI-AND THIOSEMICARBAZONES</b>	50
(Publication N° 1)	
<b>III. A. 1 Résumé</b>	50
<b>III. A. 2 Abstract</b>	50
<b>III. A. 3 Introduction</b>	51
<b>III. A. 4 Experimental</b>	51
<b>III. A. 5 Results and discussion</b>	52
<b>III. A. 6 References</b>	57



<b>III. B SPECTROSCOPIC STUDIES OF SOME SEMI-AND THIOSEMI-CARBAZONES DERIVED FROM SALICYLALDEHYDE, CINNAMALDEHYDE AND PYRAN-3-ALDEHYDE</b>	<b>58</b>
<b>(Publication N° 2)</b>	
III. B. 1 Résumé	58
III. B. 2 Abstract	58
III. B. 3 Introduction	59
III. B. 4 Experimental	59
III. B. 5 Results and discussion	60
III. B. 6 References	68
<b>IV. SPECTROSCOPIC AND MECHANISTIC STUDIES OF DIOXOURANIUM (VI) COMPLEXES DERIVED FROM SEMI- AND THIOSEMI-CARBAZONE LIGANDS</b>	<b>69</b>
<b>(Publication N° 3)</b>	
IV. 1 Résumé	69
IV. 2 Abstract	69
IV. 3 Introduction	70
IV. 4 Experimental	70
IV. 5 Results and Discussion	72
IV. 6 References	81
<b>V. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF A NICKEL(II) COMPLEX OF 5, 6-DIHYDRO-2H-PYRAN-3-ALDEHYDE THIOSEMICARBAZONE</b>	<b>83</b>
<b>(Publication N° 4)</b>	
V. 1 Résumé	83
V. 2 Abstract	84





# Chapitre I

**Introduction et Etude bibliogaphique**



# I. 1 Introduction

Durant ces dernières années, la chimie de coordination de ligands contenant les atomes S, N ou O, N- donneurs a connu un essor important en raison de la diversité des propriétés chimiques, biologiques et catalytiques des complexes contenant dans leur sphère de coordination des fonctions azotées et soufrées ou azotées et oxygénées [1-14]. La diversité de ces complexes est essentiellement liée aux propriétés chimiques de l'élément azote ou soufre qui favorisent une chimie de synthèse versatile donnant accès à une grande panoplie de composés organiques possédant des groupes coordonnant variables tels que les fonctions amines, amides, thioamides, *etc.*

Les composés azotés dérivés d'hydrazones représentent une classe importante de ligands dans la chimie de coordination des métaux de transition. En particulier les ligands appartenant à la famille des semi- et thiosemicarbazones (figure I. 1) et leurs dérivés ont suscité un immense intérêt depuis la découverte de Domagk, en 1946, concernant leur activité antituberculeuse [15-16].

Les semi- et thiosemicarbazones présentent un large spectre d'activités biologiques. Leurs applications dans le domaine de la chimie et de la pharmacologie ont été intensivement étudiées. La littérature contient un nombre important de revues ayant trait aux divers aspects de la chimie de ces composés. Ainsi, les méthodes de leurs préparations, leurs stéréochimie, le mode de liaison dans leurs complexes métalliques, leurs caractéristiques spectrales leurs structures cristallines, leurs activités biologiques et leurs propriétés pharmacologiques ont été largement documentés [17-166].

Les propriétés biologiques des semicarbazones et des thiosemicarbazones sont souvent liées à la coordination aux ions métalliques. Par exemple, la lipophilie qui commande le taux d'entrée dans la cellule, est modifiée par la coordination [167]. En outre, leurs complexes métalliques peuvent présenter une activité plus grande comparée à celle du ligand libre et quelques effets secondaires peuvent diminuer lors de la complexation. En effet, le complexe peut montrer des activités biologiques non observées avec le ligand libre. Le mécanisme d'action peut être expliqué soit par la

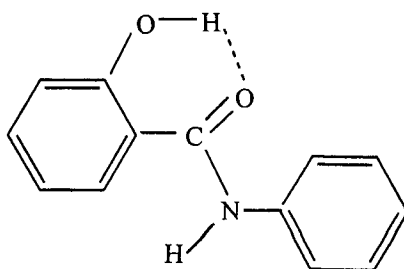


formation d'une liaison avec un ion métallique *in vivo* ou par le fait que le complexe métallique peut jouer le rôle d'un véhicule pour l'activation du ligand comme agent cytotoxique. Par ailleurs, la coordination peut mener à une réduction significative de la résistance aux médicaments [19].

Concernant les complexes métalliques dérivés de sulphonylhydrazones (figure I. 2) et contrairement aux semi- et thiosemicarbazones, la littérature n'en enregistre que peu d'exemples, malgré leur activité cytostatique et antibactérienne significative [168-171]

L'importance des liaisons hydrogène dans des processus biologiques et dans l'activité pharmacologique de composés a été maintes fois mise en évidence. Il est bien connu que ce sont les liaisons hydrogènes qui confèrent la structure "double hélice" à la molécule d'acide désoxyribonucléique (ADN) [172]. On sait, par ailleurs que les composés possédant un pouvoir anesthésiant sont ceux qui présentent une aptitude à la rupture ou à la perturbation de liaisons hydrogène, puisque le mécanisme de l'anesthésie est lié à des modifications des sites d'association, plutôt qu'à la formation ou à la rupture de liaisons covalentes [173-176]. C'est ainsi, par exemple, que dans le cas de liaisons hydrogène de type N-H...O=C qui sont essentielles dans la structure des protéines, P. Hobza et coll. [176] ont montré que le chloroforme qui favorise la dissociation de ce type de liaisons hydrogène, constitue un excellent anesthésique. Certains auteurs ont tenté de corréler les activités biologiques et pharmaceutiques à des propriétés physicochimiques de certaines structures. Ils ont constaté que les liaisons hydrogène intramoléculaires ou intermoléculaires affectaient de façon remarquable les activités biologiques de ces composés. Dans ce contexte, H. Endo et coll. [177] ont observé que pour des composés tels que les anilides salicyliques de structure:

:





la liaison hydrogène  $H...O=C$  est responsable de l'augmentation de l'activité antibactérienne.

Les exemples que nous venons de présenter, montre bien que les liaisons hydrogène suscitent toujours un important intérêt dans les domaines de recherches chimiques, biologiques et pharmacologiques.

Par ailleurs, il a été reconnu que la nature des fragments coordonnés aux métaux de transition a une influence significative sur les propriétés chimiques, catalytiques et même physiques des complexes formés. Cette influence n'est pas seulement liée au caractère s-donneur d'atomes d'azote, du soufre ou d'oxygène présents dans les différents substituants de ligand, mais dépend aussi et surtout du caractère p-accepteur/donneur du ligand. La grande majorité des composés de type semi- et thiosemicarbazones sont d'excellents p-accepteurs pour les orbitales d des métaux de transition. Ainsi, ces deux caractères p-accepteur/donneur donnent lieu à des transferts de charge très importants entre le métal et le ligand et influencent les propriétés d'oxydoréduction des complexes contenant de tels ligands.

Notons que l'activité physiologique d'une molécule est étroitement liée à son comportement redox dans la membrane de la cellule [178]. En effet la possibilité de la capacité de transmettre des effets électroniques d'une unité redox vers un centre métallique et vice-versa est expliquée par la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la chaîne de la molécule [179].

Récemment la réactivité liée au transfert d'électrons dans les composés de coordination est devenue un large domaine de recherche en raison de la présence des ligands oxydés ou réduits dans des complexes de métaux de transition. Ces derniers ont été fréquemment trouvés comme intermédiaires ou produits des réactions faisant intervenir des transferts d'électrons métal - métal ou métal-ligand [180] et dans les processus catalytiques-rédox [181]. Ils jouent par ailleurs, un rôle central dans les métalloenzymes redox biologiques telles que le plastocyanin, le hemocyanin, l'azurin et d'autres oxydases multimétalliques [182].

D'autre part, les facteurs régissant la stabilisation et la déstabilisation des états d'oxydation des ions métalliques tels que le Ni(III), le Ni(I), le Cu(III) et le Cu(II) dans divers environnements de coordination sont d'un intérêt considérable en chimie inorganique [183-184] et en biochimie. Par exemple, le nickel dans les états d'oxydation I et III occupe les sites actifs de certains hydrogénases et déshydrogénases [185] et peut jouer ainsi un rôle dans la mutagénicité probable des composés du nickel [186].

Vue l'importance des études ayant trait à cette famille de composés et que ce survol de la littérature a mise en évidence, nous nous sommes proposés de synthétiser et d'étudier de nouveaux ligands dérivés de semi-, thiosemicarbazones et sulphonylhydrazones. Après une étude bibliographique sur les ligands étudiés et leurs complexes avec les métaux de transition (chapitre I) et présentation des principes de quelques techniques expérimentales concernant le sujet abordé au cours de travail (chapitre II), nous regroupons les principaux résultats en quatre chapitres, consacrés respectivement aux points suivants:

- Synthèse et étude spectroscopiques et pH-métriques des ligands dérivés de semi- et thiosemicarbazones.

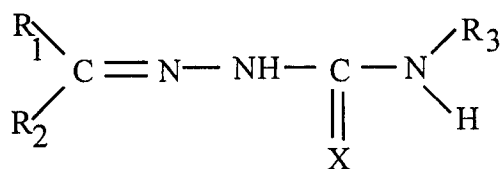
- Synthèse et étude spectroscopique et mécanistique de complexes de dioxouranium(VI) dérivés de ligands semi- et thiosemicarbazones.

- Synthèse, caractérisation, étude structurale par RX et propriétés électrochimiques de complexe de nickel(II) dérivé de 5,6-dihydropyran-3-aldéhyde thiosemicarbazone.

- Etude électrochimique par voltamétrie cyclique et sur électrode à disque tournant et par coulométrie de complexes du cuivre(II) dérivés de benzène-et p-toluènesulphonylhydrazones. Notons ici que les complexes de cuivre(II) étudiés ont été synthétisés et caractérisés par A. Reguig dans le cadre de son mémoire de magister.

## I. 2 Etude bibliographique

Selon les recommandations de l'U.I.P.A.C pour la nomenclature des composés organiques [187], les dérivés de semicarbazides et thiosemicarbazides de formule générale:



Semi- et Thiosemicarbazones

Fig. I. 1

et qui sont, généralement, obtenus par condensation des semi- ou thiosemicarbazides avec les aldéhydes et les cétones correspondants sont nommées *Semicarbazones* (SC) lorsque  $X=O$  et *Thiosemicarbazones* (TSC) lorsque  $X=S$ .

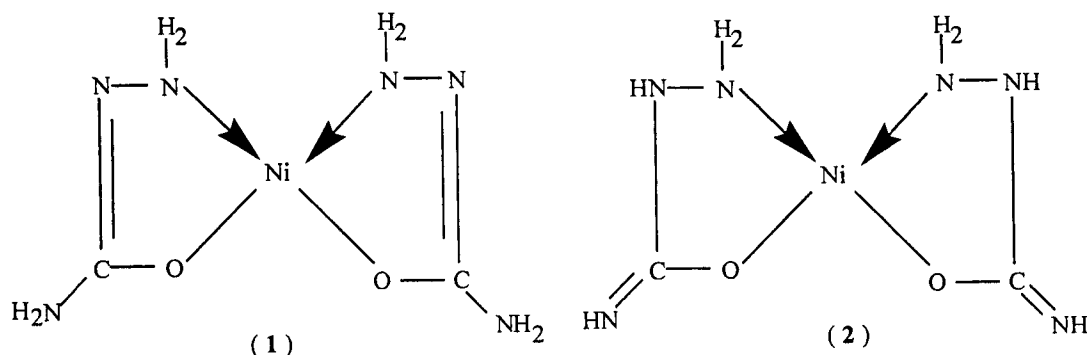
Cette classe de composés réagit avec les cations métalliques en formant des complexes où les semi- et thiosemicarbazones se comportent comme des ligands chélatés [188].

A l'état solide les semi- et thiosemicarbazones existent, principalement, sous la forme cétonique (ou thione) alors qu'en solution, ils se présentent plutôt sous la forme énolique ou (thiol) [189-191].

Les possibilités de coordination à travers les atomes donneurs dans les SC et TSC augmentent lorsque les substituants  $R_1$  et  $R_2$  donnent la possibilité d'une tricoordination avec l'ion métallique [190].

Beaucoup de travaux dans le domaine de la chimie de coordination [192] ayant trait à l'application analytique de ces complexes ont été réalisés [193]. Les premiers concernant ces dérivés datent de 1936 [194-195] et depuis, ils ne cessent de susciter l'intérêt des chercheurs. Ainsi la banque de Cambridge (Cambridge Structural Database System) contient plus de 1000 structures publiées dans ce domaine durant seulement ces dernières années [196].

Jensen et Madsen [197] ont préparé une série de complexes du nickel(II) dérivés de semicarbazides (SC) en présence d'alcalins caustiques. Deux structures (1) et (2) ont été proposées sur la base des mesures physiques et chimiques. Cependant, la structure (2) est plus probable étant donné que des composés identiques ont été obtenus avec le méthyle-2 et diméthyle-1,2 semicarbazide.



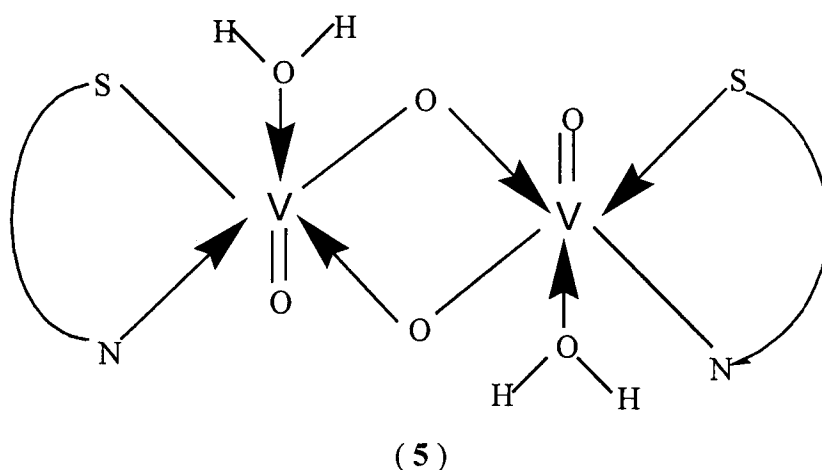
Les complexes de type  $[M(SC-H)_2(H_2O)_2]^{2+}$ , ( $M = Fe, Co$ ) et  $[Cr(SC-H)_3]$  ont été préparés et caractérisés par les méthodes spectroscopiques et les mesures magnétiques. Les trois complexes sont octaédriques. Les mesures magnétiques ont montré que le complexe du fer est diamagnétique, tandis que ceux du cobalt et du chrome sont paramagnétiques.

Les complexes de formule générale  $[M(TSC-H)_2]$ , [ $M = Ni(II), Pd(II)$  et  $Pt(II)$ ] et (TSC = thiosemicarbazide) ont été obtenus sous deux formes qui peuvent être soit des isomères *cis* soit *trans* [198-199]. La détermination de la structure cristalline du composé rouge  $[Ni(TSC-H)_2]$  a montré que ce complexe est dans une configuration *trans* [200].

Beecroft et coll. [201] ont étudié les spectres électroniques et IR-lointain de quelques complexes de Ni(II) dérivés des semicarbazones et thiosemicarbazones. Les résultats ont montré que les complexes de formule générale  $NiL_2X_2$ , ( $L = NH_2CONHN=CR_2R_1$ ,  $R_2 = Me$ ,  $R_1 = CH_2CHMe_2$ ;  $HCR_2R_1 =$  cycloheptane);  $X = Cl$  ou  $Br$ ) ont des structures tétraogales de coordination six. Le composé  $NiL_2X_2 \cdot 2H_2O$  contient le cation  $[NiL_2(H_2O)_2]^{2+}$ . Cependant, les complexes  $NiL_1X_2$  ( $L_1 =$

$\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2$ ) sont plan-carrés et  $\text{NiL}_2\text{X}_2$  ( $\text{L}_2 = \text{NH}_2\text{CSNHN}=\text{CR}_2\text{R}_1$ ) ont, à l'état solide, des cations  $[\text{NiL}_2\text{X}_2]^{2+}$  de structures trigonales bipyramidales.

Les complexes dérivés de la 2-hydroxyacétophenone thiosemicarbazone et de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  ont été isolés et caractérisés [202]. Tous les chélates isolés ont des structures octaédriques, sauf ceux de  $\text{Cu(II)}$  et  $\text{Co(II)}$ . Les chélates du  $\text{Cu(II)}$  ont une structure plan-carrée tandis que les chélates du  $\text{Co(II)}$  ont cinq coordinats. Les valeurs au dessous de la normale des moments magnétiques des complexes de  $\text{VO(II)}$  (1.32 – 1.45 M.B) suggèrent une structure binucléaire (5) pour ces complexes.



Les complexes de  $\text{Fe(III)}$  de formule  $[\text{Fe}(\text{DMT-H})_2\text{X}]$ , (où  $\text{DMT-H}$  = anion de diacétylmonoxime thiosemicarbazone ;  $\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCS}, \text{CN}$ ) sont synthétisés par réaction entre  $\text{FeCl}_3$  et le diacétylmonoxime thiosemicarbazone avec un rapport 1:2. Les complexes obtenus sont caractérisés par les méthodes physiques et chimiques conventionnels. Les résultats ont montré que les complexes de  $\text{Fe(III)}$  sont de spin bas et les anions sont appréciablement associés [203].

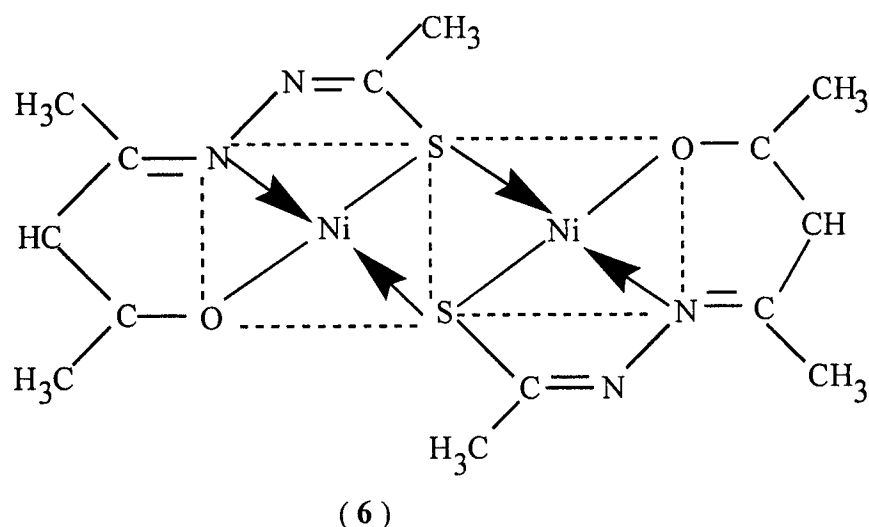
S. Chandra [204] a préparé des complexes de type  $\text{CuLX}_2$  ( $\text{L}$  = semicarbazones de 2-hydroxyacétophénone et 2-hydroxynaphtaldéhyde ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{OAc}$ ) et les a caractérisés par les analyses élémentaires, moments magnétiques, IR, UV-Visible et étude spectrale RPE. Ses résultats ont montré que les ligands sont tridentés et tous les complexes ont une structure plan-carrée autour de l'ion  $\text{Cu(II)}$

Les bichélates de  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pd(II)}$  et  $\text{Pt(II)}$  dérivés de diéthylcétone et méthyle n-propyl thiosemicarbazones sont synthétisés et caractérisés par les analyses

élémentaires, mesures magnétiques, IR, spectres électroniques et RPE [205]. Les complexes obtenus ont une formule générale  $[ML_2]$ , (L= thiosemicarbazones de diéthyle et méthyle n-propylcétone). Les complexes de Co(II) et Cu(II) sont paramagnétiques et ont respectivement, la géométrie octaédrique et plan-carrée alors que ceux de Ni(II), Pd(II) et Pt(II) sont diamagnétiques.

A.V. Ablov et N.V. Gerbeleu [206-207] ont étudié les complexes de Co(III), Cr(III) Fe(III) Ni(II), Cu(II) et Zn(II) dérivés de salicyaldéhyde thiosemicarbazone. Il a été montré que ce ligand libère facilement un proton du groupement phénolique et réagit comme un ligand tridenté et se coordonne à travers l'oxygène phénolique, l'azote iminique et le soufre thiocétonique.

Des complexes plan-carrés du Cu(II), Ni(II), P(II) et Pt(II) ainsi que des complexes octaédriques de Co(III) ont été isolés par Akbar et coll.[208]. Les complexes du nickel posséderaient une structure dimérique thio-ponté et plan-carrée



M.M. Mostafa et coll. [209-224] ont publié une série d'études sur les thiosemicarbazides N-substitués avec quelques ions métalliques de transition. Les résultats ont montré le rôle du groupe thiocétoïque sur la géométrie des complexes solides isolés. De même, l'effet de la substitution dans la position d'azote sur la structure du complexe est signalé. Enfin, le mode de liaison est étudié lorsque le ligand possède plus de deux sites donneurs.

Cinq complexes de cuivre(II) dérivés de salicylidene 5-phenylazo-3-méthoxy thiosemicarbazone et thiosemicarbazones N(4)-substitués ont été synthétisés et caractérisés par des analyses chimiques et des mesures magnétiques et spectrales (RPE, IR, UV-Visible). Les complexes obtenus ont la formule générale  $[CuL_2]$ , où HL est le ligand [225].

La préparation et les propriétés d'une série de complexes métalliques de transition  $[M(SPTS)_n \cdot nH_2O]$  où SPTS est la forme déprotonée de 1-succinyl bis(4-phénylthiosemicarbazide) ;  $M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$  et  $Cd(II)$  et  $n = 0, 1, 2$  sont décrites [226]. Les données analytiques, spectrales (IR, RMN  $-^1H$ ), conductométriques, magnétiques et électroniques prouvent que les complexes de cobalt(II) et de cuivre(II) ont respectivement des structures tétraédriques et octaédriques et que le complexe de nickel(II) se présente sous forme d'un mélange d'isomères tétraédriques et plan-carrés où le ligand se comporte comme un ligand dibasique tétradenté (NSSN).

L'étude structurale des complexes de nickel(II) et cobalt(II) dérivés de 2-acetylpyridine azacyclothiosemicarbazone [227] a montré que le ligand se lie, sous sa forme anionique (déprotoné en N3), aux atomes centraux dans une conformation plane où les quatre sites de coordination sont occupés par l'azote du pyridyle, l'azote d'azométhine, le soufre du thiolate et le brome du ligand.

La synthèse et les études spectroscopiques et structurale par RX du monocristal du complexe  $[Cu(H_2L)(OH)_2]Cl]Cl$ , 1, ( $H_2L =$  pyridoxal thiosemicarbazone) ont été réalisées [228]. Ces études ont montré que le complexe se cristallise dans un groupe spatial  $P_21/n$ . La structure moléculaire se compose des cations  $[Cu(H_2L)(OH)_2]Cl^+$  et des anions  $Cl^-$ . Chaque atome de cuivre est dans un environnement quasi-pyramidal à base carrée impliquant l'oxygène phénolique, l'azote d'imine, le soufre, et un oxygène de l'eau dans les positions équatoriales, tandis que la position axiale est occupée par un atome du chlore.

H. Beraldo et D.X. West [229] ont préparé des complexes de cuivre(II) et nickel(II) dérivés du pyruvaldehyde bis{N(3)-méthyle-, bis{N(3)-éthyle-, bis{N(3)-diméthyle- et bis{piperidylethiosemicarbazone}. Ces complexes ont été caractérisés par les méthodes analytiques et les techniques spectroscopiques. Il a été



trouvé que les ligands se lient aux centres métalliques de manière tétradentée  $N_2S_2$  sous leur forme dianionique (avec perte de deux hydrogènes).

Les complexes de cuivre(II) et de nickel(II) dérivés de phényleglyoxal et de phénylpropane-1,2-dione bis{N(3)-méthyl, bis{N(3)-diméthyl, bis {pipéridyl thiosemicarbazone} ont été préparés, caractérisés et étudiés par les différentes méthodes analytiques et spectroscopiques. Cette étude a montré qu'au cours de la complexation il y a eu déprotonation des ligands qui se lient aux centres métalliques, sous forme dianionique, et de manière tétradentée [230].

La synthèse et la caractérisation de complexes de nickel(II) et zinc(II) dérivés de 4-formylantipyrine N(4)-méthyl, N(4)-diméthyl et 3-piperidyl thiosemicarbazones sont reportées [231]. La caractérisation des complexes préparés est faite par analyses élémentaires, conductivités molaires et mesures magnétiques et spectrales (IR, UV-Visible et RMN- $^1H$ ). Les spectres IR ont prouvé que les thiosemicarbazones se comportent comme des ligands bidentés ou tridentés, sous la forme thione ou thiolate.

D.X. West et coll. [232] ont préparé des complexes de nickel(II), mononucléaires, dérivés de 2-aminoacétophénone thiosemicarbazone et trois autres thiosemicarbazones N(4)-substitués. Ces complexes ont été caractérisés par des méthodes physiques et spectrales (IR, UV-Visible). Il a été trouvé que les ligands se coordinent, sous leurs formes neutres et anioniques, par l'intermédiaire de l'azote d'azométhine et le soufre de thione/thiolate [avec libération de l'hydrogène de N(2)].

A.K. El-Sawaf et coll. [233] ont synthétisé et caractérisé des complexes de nickel(II) et zinc(II) dérivés de 4-formylantipyrine N(4)-méthyl, N(4)-diméthyl et 3-piperidyl thiosemicarbazones. L'analyse élémentaire, les conductivités molaires et les mesures magnétiques et spectrales ont été utilisées pour caractériser ces complexes. Les spectres IR ont montré que les thiosemicarbazones se comportent comme des ligands bidentés ou tridentés sous la forme de thione ou de thiolate.

Quatre complexes de Co(II) et de Ni(II),  $[Co(H_2daps)(OH_2)_2] \cdot (CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$ , **1**,  $[Co(H_2daps)(OH_2)_2] (NO_3)_2 \cdot H_2O$ , **2**, et deux formes polymorphes du  $Ni(Hdaps)_2 \cdot 5H_2O$ , **3** et **4**, ont été préparés par réaction du 2,6-diacétylpyridine bis(semicarbazone) ( $H_2daps$ ) avec  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  et  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . L'analyse structurale par rayons X a montré que l'ion de cobalt(II) est penta-coordonné dans un arrangement



bipyramidal pentagonal, alors que la coordination autour du nickel est octaédrique où deux molécules du ligand monodéprotoné agissent de manière tridentée [234].

La synthèse et la caractérisation des complexes de Co(II), de Ni(II), de Cu(II) et de Cd(II) dérivés de 2-furfurale semicarbazone (FSC) et 5-méthyle 2-furfurale semicarbazone (MFSC) ont été réalisées [235]. Les structures des complexes formés,  $[ML_2X_2]$  ou  $[MLX_2]$  ( $L = \text{FSC}$  ou  $\text{MFSC}$ ), ont été déterminées par l'analyse élémentaire, la conductivité molaire, les mesures magnétiques et les analyses spectrales (IR, UV-Visible et RMN  $^1\text{H}$ ). Il a été montré que le FSC et le MFSC agissent comme des ligands bidentés dans la majorité des complexes notamment dans ceux de Co(II), de Ni(II), de Cu(II) et de Cd(II). Toutefois, le MFSC agit comme un ligand monodenté dans le complexe  $[\text{NiBr}_2(\text{MFSC})_4]$ .

Les complexes de bases de Schiff du cuivre(II) dérivés de furan-2-carboxaldéhyde, 2-furylméthyle cétone, thiophène-2-carboxaldéhyde et de méthyle-2-thiényne cétone avec le semicarbazide et le thiosemicarbazide ont été préparés et caractérisés par les mesures analytiques, les méthodes spectroscopiques (IR, UV-Visible et RPE) et la voltamétrie cyclique [236]. Les spectres électroniques ont montré l'apparition des bandes de transitions  $d-d$  dans la région allant de 744 à 415 nm dans la pyridine et dans l'intervalle 872–371 nm dans le DMF. La voltamétrie cyclique montre que tous les complexes obtenus subissent une réduction électrochimique quasi-réversible avec transfert d'un électron  $\text{Cu(III)/Cu(II)}$  dans l'intervalle de potentiel 0.42–0.52 V. De plus, il a été trouvé que ce transfert d'électron est beaucoup plus rapide dans les complexes de thiosemicarbazone que dans ceux de semicarbazone.

J.K. Swearingen et D.X. West [237] ont isolé des complexes de Cobalt(II), de nickel(II) et de cuivre(II) dérivés de bis(di-2-pyridylecétone) dithiosemicarbazones et les ont caractérisés par les méthodes physiques et spectrales (RMN  $^1\text{H}$ , IR, UV-Visible et RPE). Cette étude a montré que les complexes formés sont bi, tri, et tétranucléaire et que les dithiosemicarbazones se lient à l'atome central sous forme de ligands dianioniques, anioniques et neutres.

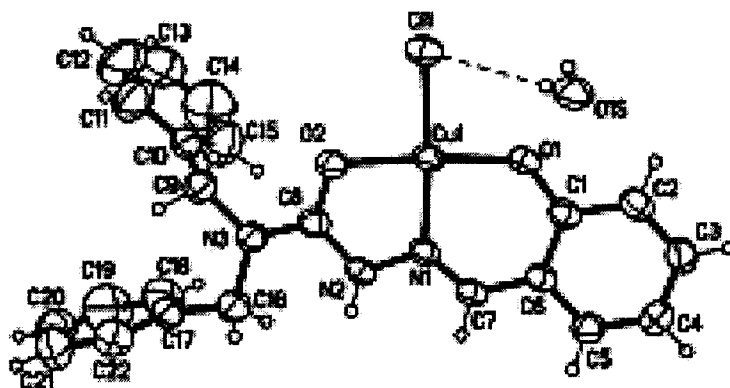
Des complexes de Co(II) et de Ni(II) formés à partir de  $N(4')$ -méthyl et  $N(4')$ -éthyle thiosemicarbazones dérivés de 3- et 4-acétylpyridine ont été préparés et caractérisés par microanalyses, par mesures de la susceptibilité magnétique et de la



conductivité molaire ainsi que par analyses spectrales (IR, UV-Visible et RMN-<sup>1</sup>H) [238].

La synthèse des complexes de Co(II), de Ni(II), de Cu(II) et de Cd(II) dérivés de 2-furfural 4-phenylesemicarbazone (FPSC) de formules stoechiométriques:  $[M(\text{fpsc})_2\text{X}_2]$  (M = Co, Ni ou Cu ; X = Cl ou Br),  $[\text{CuCl}_2(\text{FPSC})]$  et  $[(\text{CdCl}_2)_2(\text{FPSC})]$  a été réalisée [239]. Les complexes obtenus ont été caractérisés par analyse élémentaire, conductivité molaire, mesures magnétiques et par méthodes spectrales (IR et UV-visible) . Les résultats ont montré que le FPSC agit comme un ligand bidenté dans les complexes de Co(II), de Ni(II) et de Cu(II) et comme un ligand tétradenté dans le complexe  $[(\text{CdCl}_2)_2(\text{FPSC})]$ .

Des complexes de cuivre(II) dérivés d'une série de ligands salicylaldehyde semicarbazone ont été synthétisés et caractérisés par différentes techniques physico-chimiques [240]. L'étude structurale par rayons X du  $[\text{Cu}(\text{HBnz})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (structure 7) (où HBnz est le salicylaldehyde-N, N-dibenzyle semicarbazone) a montré que le complexe est de nature monomérique présentant une structure plan-carrée distordue où le ligand chélate l'atome du cuivre de manière tridentée à travers l'azote du groupement imine, l'oxygène du groupement carbonyle et l'oxygène phénolique, la quatrième position étant occupée par Cl:



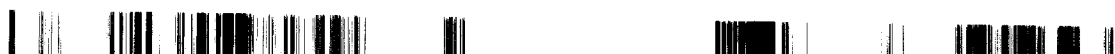
(7)

F.A. El-Said et coll. [241] ont étudié une série de complexes de Co(II), de Co(III), de Ni(II), et de Cu(II) dérivés d'acide dihydroacétique thiosemicarbazone N(4)-substitué. Les thiosemicarbazones substitués N(4)-diméthylrique-(DA4DM), N(4)-diéthylrique-(DA4DE), 3-piperidyle (DApip) et 3-hexaméthylèneimineyle (DAhexim)

réagissent avec les chlorures métalliques produisant deux complexes de Co(II), [Co(DA4DE)Cl<sub>2</sub>] et [Co(DAhexim)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ; deux complexes de Co(III), [Co(DA4DM-H)<sub>2</sub>Cl] et [Co(DA<sub>4</sub>pip-H)(DA<sub>4</sub>pip-2H)] ; un complexe paramagnétique de Ni(II), [Ni(DAhexim)(DAhexim-H)Cl] ; trois complexes diamagnétiques de Ni(II), [Ni(DA4DM-H)Cl], [Ni(DA4DE-H)Cl] et [Ni(DA<sub>4</sub>pip-H)Cl] ; et quatre complexes de Cu(II) avec une stoechiométrie analogue au dernier complexe de Ni(II). Tous ces complexes ainsi que leur ligands correspondants ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques et spectrales (IR, RMN-<sup>1</sup>H, UV-Visible et RPE) et par mesures de susceptibilités magnétiques. La structure cristalline du complexe [Cu(DAhexim-H)Cl] a été déterminée par diffraction de rayons X du monocristal. Il a été trouvé que le ligand se coordonne, dans sa forme anionique, à travers le soufre du thione et l'azote de l'imine du fragment thiosemicarbazone et l'oxygène de l'acide dihydroacétique.

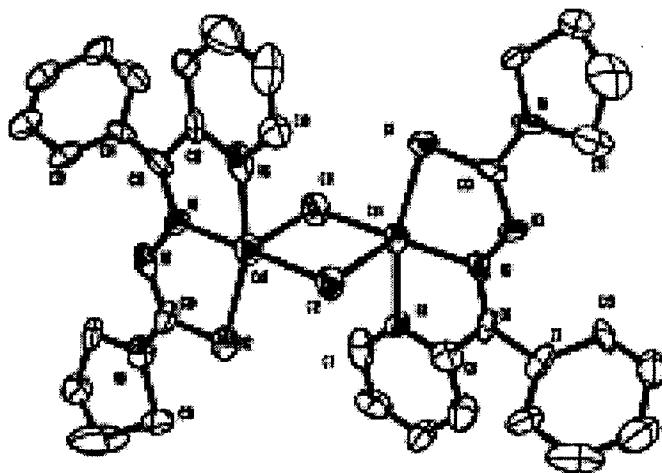
C.A. Brown et coll. [242] ont synthétisé des ligands dérivés de 2,6-diformyle pyridine bis(N4-méthylethiosemicarbazone) (H<sub>2</sub>2,6Fo4M), 2,6-diformylepyridine bis-(N4-diméthylethiosemicarbazone) (H<sub>2</sub>2,6Fo 4DM), 2,6-diacétylpyridine bis(N4-méthyle-thiosemicarbazone) (H<sub>2</sub>2,6Ac4M) et bis(N4-diméthylethiosemicarbazone) (H<sub>2</sub>2,6Ac4DM) ainsi que les complexes de cuivre(II) et de nickel(II) correspondants. Les spectres RMN-<sup>1</sup>H du bis(thiosemicarbazone) libre montrent que, souvent, un fragment de thiosemicarbazone se lie à l'atome d'azote pyridinique par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène et que de surcroît il interagit avec l'oxygène du solvant DMSO-d<sub>6</sub>. Par ailleurs, la coordination aux atomes centraux est réalisée par l'intermédiaire de l'azote pyridinique, l'azote d'imine et le soufre de thiolate. De plus, la plupart des complexes formés sont des composés polynucléaires où un fragment du même ligand se lie à plusieurs centres métalliques.

Les réactions de Pd(II) et de Pt(II) avec le 2-Acétylepyridine N(4)-Ethylethiosemicarbazone (HAc4Et) et le 2-Acétylepyridine N(4)-1-(2-pyridyle)-piperazinyle thiosemicarbazone (HAc4PiPiz) et le 2-Formyle pyridine N(4)-1-(2-pyridyle)-piperazinyle thiosemicarbazone (HFo4PiPiz) ont conduit aux complexes, [Pd(Ac4Et)], 1, [Pd(HAc4Et)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, 2 et [Pd(AcEt)<sub>2</sub>], 3, [Pt(AcEt)], 4, [Pt(HAcEt)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, 5, [Pt(AcEt)<sub>2</sub>], 6 et [Pd(Fo4PipePiz)Cl], 7, [Pd(Fo4PipePiz)<sub>2</sub>], 8, [Pd(Ac4PipePiz)Cl], 9,



et [Pd(Ac4PipePiz)<sub>2</sub>], 10, [243]. La structure cristalline du complexe [Pt(Ac4Et)<sub>2</sub>] a été résolue. Il a été trouvé que l'atome de platine(II) se trouve dans un environnement plan carré entouré par deux atomes d'azote et deux atomes de soufre en positions- *cis*. En outre, il s'est avéré que les ligands ne sont pas équivalents ; un est tridenté (NNS) tandis que l'autre est monodenté (à travers l'atome S). Des liaisons hydrogène intermoléculaires stabilisant la structure ont été également mises en évidence. D'autre part, l'effet antibactérien des complexes de Pd(II) et de Pt(II) a été étudié *in vitro*. Cette étude a montré que les complexes ont un effet sur les bactéries Gram(+) tandis qu'aucun effet n'a été constaté sur les bactéries Gram(-).

Sreekanth et coll. [244] ont étudié une série de complexes de cuivre(II) avec le 2-benzoylpyridine N(4), N(4)-(butane-1,4-diyle-) thiosemicarbazone (HBpypTsc) de formule générale [Cu(BpypTsc)X] (X = N<sub>3</sub>, Cl, NO<sub>3</sub>, NCS, ClO<sub>4</sub>, Br, SH et CN). Les spectres IR montrent que le ligand est tridenté. Les structures des composés [Cu(BpypTsc)Cl] (2), [Cu(BpypTsc)Br] (6) et [Cu(BpypTsc)SH] (7) ont été résolues par diffraction de rayons X du monocristal. Le complexe [Cu(BpypTsc)Cl] (2) est un dimère centrosymétrique avec des ponts chlorures dans les deux autres complexes. La géométrie autour du cuivre est plan-carrée (structure 8):



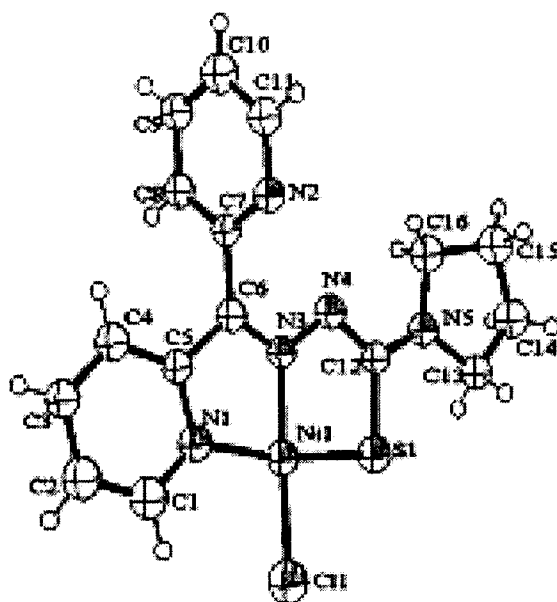
(8)

Z. Afrasiabi et coll. [245] ont synthétisé et étudié des complexes de Cuivre(II), de nickel(II), de palladium(II) et de platinium(II) dérivés de ortho-naphthaquinone thiosemicarbazone. Les études en solution (par RMN-<sup>1</sup>H) et à l'état solide (par IR et



diffraction de rayons X du monocristal) ont montré que le ligand libre NQTS existe dans la forme thione et que le complexe de palladium se cristallise dans une structure dimérique par liaison hydrogène,  $[\text{Pd}(\text{NQTS})\text{Cl}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$ , où le palladium(II) est coordonné, dans une configuration plan-carrée, par le ligand tridenté monodéprotoné. Le complexe de nickel(II) est avec une stoechiométrie 1:2 métal : ligand, tandis que les autres complexes montrent des compositions de 1:1.

Une série de trois complexes de Ni(II) dérivés de di-2-pyridyl cétone  $\text{N}^4, \text{N}^4$ -(butane-1,4-diyle-) thiosemicarbazone (HL), de formule générale  $[\text{NiLX}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [ $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{N}_3$  et  $\text{NCS}$ ], a été synthétisée [246]. Les structures de ces composés ont été résolues par diffraction des rayons X du monocristal. Les données des spectres électroniques suggèrent une structure plan-carrée autour de l'ion Ni(II). Les études de diffraction des rayons X indiquent que le thiosemicarbazone se lie à l'atome du nickel(II) de manière tridentée à travers l'azote pyridinique, l'azote d'azométhine et le soufre de thiolate (structure 9). Par ailleurs, la nature diamagnétique de tous ces complexes a été mise en évidence par les mesures de la susceptibilité magnétique.

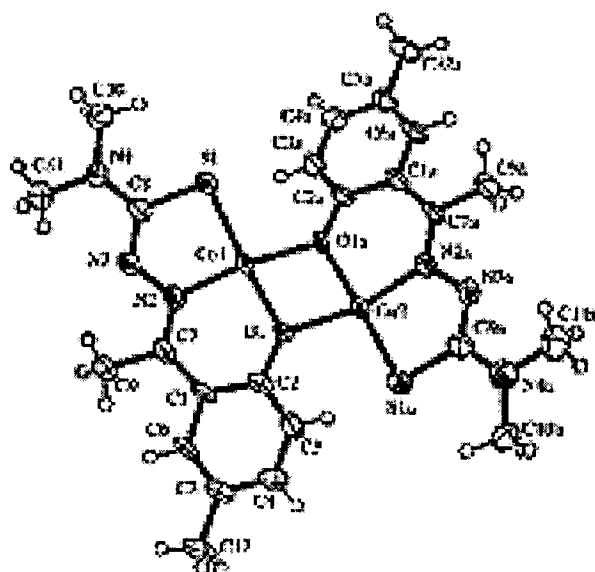


(9)

Des complexes de cuivre(II) et de nickel(II), mono et binucléaires, dérivés de 5-méthyl-2-hydroxyacétophenone thiosemicarbazones  $\text{N}(4)$ -substitués ont été préparés et caractérisés par différentes méthodes analytiques et spectroscopiques [247]. La



structure cristalline d'un complexe représentatif du 5-méthyl-2-hydroxyacétophenone N(4)-diméthyle thiosemicarbazone avec le cuivre(II) a été présentée (structure 10):



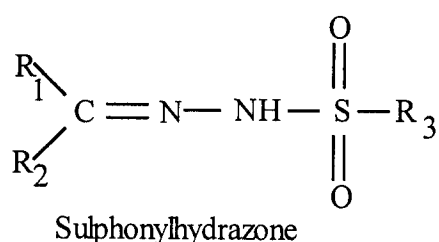
(10)

D. Kumar et coll. [248] ont préparé et caractérisé un ligand de thiosemicarbazone dérivé de pyrazolyne (HMPz4MCy) et ses complexes formés avec le nickel(II) de formule générale  $[\text{Ni}(\text{HMPz4MCy})_2]\text{X}_2 \cdot 5n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$  et  $\text{BF}_4^-$ ;  $n = 2, 3$ ) par analyses élémentaires, spectre de masse, IR et RMN- $^1\text{H}$ . Les données spectrales IR relative au ligand libre et aux complexes indiquent que le HMPz4MCy se comporte, dans sa forme neutre, comme un ligand tridenté à travers l'azote du pyrazolyne (tertiaire), l'azote d'azométhine et le soufre du thione. Les résultats des spectres électroniques suggèrent un environnement octaédrique distordu de coordination six autour de l'ion Ni(II). L'étude cristallographique par RX du complexe représentatif,  $[\text{Ni}(\text{HMPz4MCy})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{P}2_1/\text{c}$ , monocliniques) a montré clairement que l'unité cristallographique asymétrique se compose d'un cation  $[\text{Ni}(\text{HMPz4MCy})_2]^{2+}$  et deux anions  $\text{Cl}^-$  avec deux molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  provenant du solvant de cristallisation. Les deux ligands se lient orthogonalement à l'ion central *via* deux atomes d'azote d'azométhine en position-*trans*, un atome d'azote du pyrazolyne et les atomes du soufre du thione en position-*cis*. La structure cristalline est stabilisée par des liaisons hydrogène.



I. Garcia-Santos et U. Abram [249] ont montré que le 2-Pyridine- formamide thiosemicarbazone ( $HL_1$ ) réagit, sous sa forme déprotonée, avec les sel de dioxouranium(VI)  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ou  $[NBu_4]_2[UO_2Cl_4]$  et donne des complexes d'uranyle neutres. La composition des complexes formés dépend du solvant utilisé. Dans l'acétonitrile, il y a formation du complexe  $[UO_2(L_1)(OH)]_2$  tandis qu' avec le méthanol, il se forme un complexe dimère  $[UO_2(L_1)(MeO)(MeOH)]_2$ . L'étude cristallographique par rayons X de ces deux complexes montre que les distances uranium-uranium sont de 3,750 Å pour le premier et de 5,385 Å pour le second.

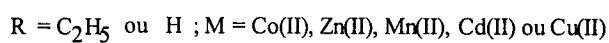
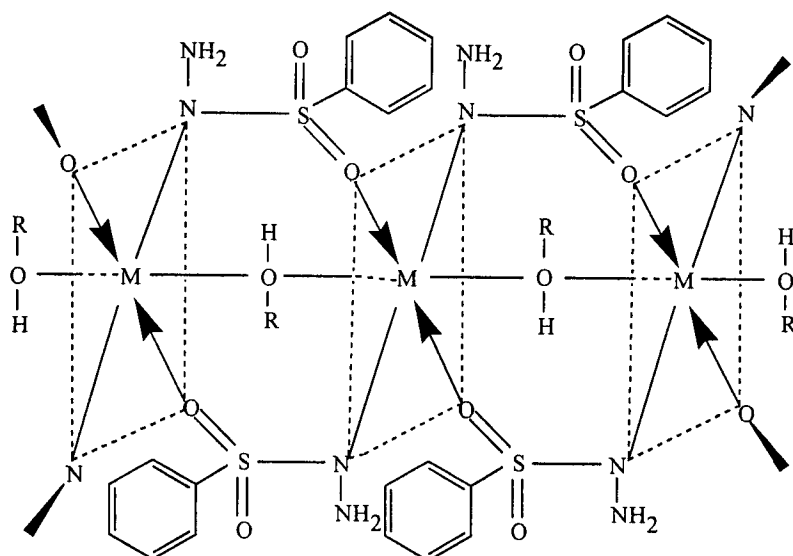
Le remplacement du groupement thioamide ( $-CS-NH-$ ) ou le groupement amide ( $-CO-NH-$ ) par un groupement  $SO_2$  dans les semi- et thiosemicarbazones, donne des composés appelés les sulphonylhydrazones de structure suivante (figure I. 2):



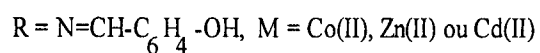
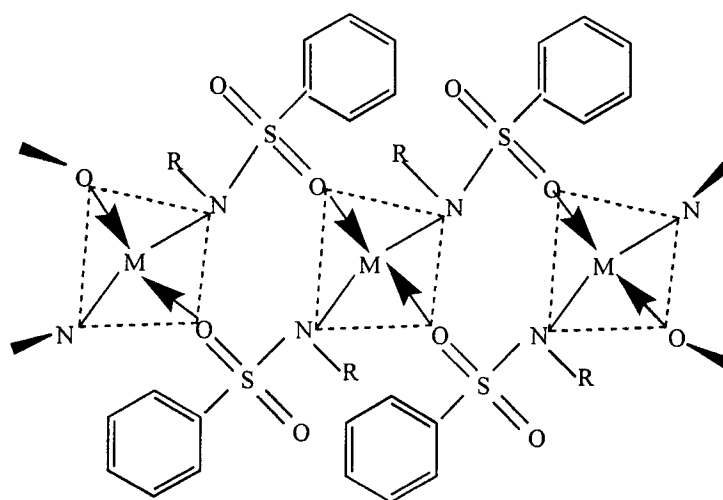
**Fig. I. 2**

Les quelques études en chimie [250-252] effectuées sur ces composés ont montré qu'ils sont photochromiques à l'état solide. Un tel phénomène est expliqué par les effets tautomériques. L'étude photochromique de la quinoylhydrazone [253] et les salicylaldéhyde sulphonylhydrazone [254] a montré que ce phénomène est favorisé aussi par la présence du groupement hydroxyle en position ortho.

T.H. Rakha et coll. [255] ont préparé une série de complexes de Co(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II) et Cu(II) dérivés de benzènesulphonylhydrazine (BSH). Ces complexes ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques (IR, UV-Visible et RMN- $^1H$ ) et les mesures magnétiques et thermiques (ATD, ATG et DSC). Il a été montré que le site de coordination du ligand, aux atomes centraux, dépend du milieu réactionnel et les complexes sont constitués de chaînes polymériques où le groupement  $SO_2$  forme des ponts entre les ions métalliques de la chaîne comme l'indique la structure suivante:

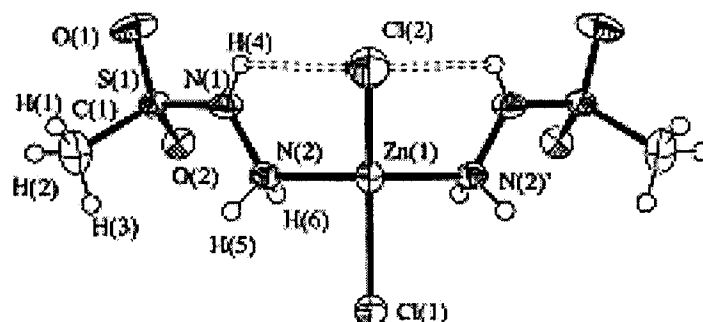


Une autre série de complexes du Zn(II), du Co(II) et du Cd(II) dérivée de salicylidinebenzenesulphonulhydrazone a été également, synthétisée et caractérisée par .H. Rakha et coll.[256]. Les résultats des études spectroscopiques ont montré que le ligand se lie à l'atome central de manière monodentée à travers le groupe NH déprotoné et que le groupement SO<sub>2</sub> participe aux ponts des chaînes polymériques représentées par la structure suivante:





Récemment, A. Lenco et coll. [171] ont synthétisé et caractérisé un complexe de Zn(II) de formule  $[ZnCl_2(MSH)_2]$ ,  $MSH = CH_3SO_2NHNH_2$ , sa structure a été déterminée par analyse de rayon X. Les résultats ont montré que le ligand se coordonne de manière monodentée à travers le groupement  $NH_2$  dans une structure pseudo-tétraédrique suivante:



Cette étude bibliographique montre que la chimie de coordination des ligands hydrazones et en particulier celle des dérivés de thiosemicarbazones est en grande expansion.

## I. 3 Références

- [1] P.K. Koning, L. Cantilena, *Ann. Int. Med.* 154 (1994) 590.
- [2] A.E. Liberta, D.X. West, *Biometals* 5 (1992) 121.
- [3] D.X. West, A.E. Liberta, I.H. Hall, K.G. Rajendran, *Anticancer Drugs* 4 (1993) 241.
- [4] I.H. Hall, S.Y. Chen, K.G. Rajendran, D.X. West, *Appl. Organomet. Chem.* 10 (1996) 485.
- [5] I.H. Hall, M.C. Miller, D.X. West, *Metal-Based Drugs* 4 (1997) 89.
- [6] M.C. Miller, C.N. Stineman, J.R. Vance, D.X. West, I.H. Hall, *Anticancer Res.* 18 (1998) 4131.
- [7] M.C. Miller, C.N. Stineman, J.R. Vance, D.X. West, I.H. Hall, *Appl. Organomet. Chem.* 13 (1999) 9.
- [8] D. Kovala-Demertzi, P.N. Yadav, M.A. Demertzis, M. Coluccia, *J. Inorg. Biochem.* 78 (2000) 347.
- [9] Z. Iakovidou, E. Mioglou, D. Mourelatos, A. Kotsis, M.A. Demertzis, A. Papagoergiou, J.R. Miller, D. Kovala-Demertzi, *Anticancer Drugs* 12 (2001) 65.
- [10] T. Varadinova, D. Kovala-Demertzi, M. Rupelieva, M. Demertzis, P. Genova, *Acta Virologica* 45 (2001) 87.
- [11] D. Kovala-Demertzi, M.A. Demertzis, J.R. Miller, C. Papadopoulou, C. Dodorou, G. Filousis, *J. Inorg. Biochem.* 86 (2001) 555.
- [12] H. Cerecetto, M. González, *Curr. Topic. Med. Chem.* 2 (2002) 1185.
- [13] S.K. Sridhar, S.N. Pandeya, J.P. Stables, A. Ramesh, *Eur. J. Med. Chem.* 16 (2002) 129.
- [14] A. Kolocouris, K. Dimas, C. Pannecouque, M. Witvrouw, G.B. Boscolos, G. Stamatiou, G. Fytas, G. Zoidis, N. Kolocouros, G. Andrei, R. Snoeck, E. DeClerq, *Bioorg. Med. Chem. Letters* 12 (2002) 723.
- [15] G. Domagk, R. Behnisch, F. Mietzsch, H. Schmidt, *Naturwissenschaften* 33 (1946) 315.
- [16] G. Domagk, *Nordisk Medicin* 39 (1948) 1322.



- [17] M.J. Campbell, *Coord. Chem. Rev.* 15 (1975) 279.
- [18] S.B. Padhyé, G.B. Kauffman, *Coord. Chem. Rev.* 63 (1985) 127.
- [19] D.X. West, A. Liberta, S.B. Padhye, R.C. Chikate, P.B. Sonawane, A.S. Kumbhar, R.G. Yerande, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 49.
- [20] D.X. West, S.B. Padhye, P.B. Sonawane, *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, New York, (1991).
- [21] J.S. Casas, M.S. García-Tesende, J. Sordo, D.X. West, A. Liberta, S.B. Padhye, R.C. Chikate, P.B. Sonawane, A.S. Kumbhar, R.G. Yerande, *Coord. Chem. Rev.* 209 (2000) 197.
- [22] H. Cerecetto, M. González, *Curr. Topics Med. Chem.* 2 (2002) 1185.
- [23] H. Cerecetto, R. Di-Maio, G. Ibarriuri, G. Seoane, A. Denicola, C. Quijano, G. Peluffo, M. Paulino, *Il Farmaco* 53 (1998) 89.
- [24] H. Cerecetto, R. Di-Maio, M. González, M. Risso, G. Sagrera, G. Seoane, A. M.A. Basombrio, *Eur. J. Med. Chem.* 35 (2000) 343.
- [25] C. Olea-Azar, A.M. Atria, F. Mendizabal, R. Di-Maio, G. Seoane, H. Cerecetto, *Spectrosc. Lett.* 31 (1998) 99.
- [26] V. Martínez, H. Cerecetto, *Bioorg. Med. Chem.* 9 (2001) 1025.
- [27] S.N. Pandeya, N. Aggarwal, J.S. Jain, *Pharmazie* 54 (1999) 300.
- [28] J.R. Dimmock, K.K. Sidhu, R.S. Thayer, P. Mack, M.J. Duffy, R.S. Reid, *J. Med. Chem.* 36 (1993) 2244.
- [29] J.R. Dimmock, G.B. Baker, *Epilepsia* 35 (1994) 648.
- [30] J.R. Dimmock, K.K. Sidhu, S.D. Tumber, S.K. Basran, M. Chen, J.W. Quail, J. Yang, I. Rozas, D.F. Weaver, *Eur. J. Med. Chem.* 30 (1995) 287.
- [31] J.R. Dimmock, S.N. Pandeya, J.W. Quail, *Eur. J. Med. Chem.* 30 (1995) 303.
- [32] J.R. Dimmock, K.K. Sidhu, R.S. Thayer, D.F. Weaver, *J. Med. Chem.* 35 (1996) 3984.
- [33] Pandeya, S.N. Ponnilarasan, A. Pandey, *Pharmazie* 54 (1999) 923.
- [34] R.N. Puthucode, U. Pugazhenti, J.W. Quail, J.R. Dimmock, *Eur. J. Med. Chem.* 33 (1998) 595.
- [35] J.R. Dimmock, S.C. Vashishtha, J.P. Stables, *Eur. J. Med. Chem.* 35 (2000) 241.
- [36] S.K. Sridhar, S.N. Pandeya, J.P. Stables, A. Ramesh, *Eur. J. Med. Chem.* 16

- (2002) 129.
- [37] M. Taroua, C. Ribuot, M.H. Pera, G. Taillandier, M. Fatome, J.D. Laval, P. Demenge, G. Le clerc, *Eur. J. Med. Chem.* 31 (1996) 589.
- [38] J.R. Dimmock, G.B. Baker, *Epilepsia* 35 (1994) 648.
- [39] H. Beraldo, R.D. Sinisterra, L.R. Teixeira, R.P. Vieira, M.C. Doretto, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 206 (2002) 241.
- [40] J.D. Warren, D.L. Woodward, R.T. Hargreaves, *J. Med. Chem.* 29 (1977) 1520.
- [41] P. Sogni, S. Yang, C. Pilette, R. Moreau, A. Gadano, G. Avenard, C. Bloy, D. Lebrech, *Eur. J. Pharmacol.* 344 (1998) 37.
- [42] A. Singh, R. Dharkarey, G.C. Saxena, *J. Indian Chem. Soc.* 73 (1996) 339.
- [43] R.J. Anderson, I.S. Cloudsdale, R.J. Lamoreaux, K. Schaefer, J. Harr, (2000) US Patent 6, 110, 869.
- [44] L.G. Copping, J.C. Kerry, T.I. Watkins, R.J. Willis, H. Bryan, 1 (1983), US Patent 4, 394, 387.
- [45] J. Patole, S. Dutta, S. Padhye, E. Sinn, *Inorg. Chim. Acta.* 318 (2001) 207.
- [46] A.S. Dobek, D.L. Klayman, E.T. Dickson, J.P. Scovill, E.C. Tramont, *Antimicrob Agents Chemother.* 18 (1980) 27.
- [47] A.S. Dobek, D.L. Klayman, E.T. Dickson, J.P. Scovill, C.N. Oster, *Arzneimittelforschung* 33 (1983) 1583.
- [48] D. Kovala-Demertzi, M.A. Demertzis, J.R. Miller, C. Papadopoulou, C. Dodorou, G. Filousis, *J. Inorg. Biochem.* 86 (2001) 555.
- [49] D.L. Klayman, A.J. Lin, J.M. Hoch, J.P. Scovill, C. Lambros, A.S. Dobek, *J. Pharm. Sci.* 73 (1984) 1763.
- [50] A.S. Dobek, D.L. Klayman, J.P. Scovill, E.T. Dickson, *J. Chemotherapy* 32 (1986) 25.
- [51] N.C. Kasuga, K. Sekino, C. Koumo, N. Shimada, M. Ishikawa, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.* 84 (2000) 55.
- [52] N. Fahmi, R.V. Singh, *J. Indian Chem. Soc.* 73 (1996) 257.
- [53] D. Singh, R.V. Singh, *J. Inorg. Biochem.* 15 (1993) 227.
- [54] A. Maiti, A.K. Guha, S. Ghosh, *J. Inorg. Biochem.* 33 (1988) 57.
- [55] S.K. Singh, S.N. Pandeya, *Bull. Chim. Farm.* 140 (2001) 238.

- [56] A. Kolocouris, K. Dimas, C. Pannecouque, M. Witvrouw, G.B. Boscolos, G. Stamatiou, G. Fytas, G. Zoidis, N. Kolocouros, G. Andrei, R. Snoeck, E. De Clerq, *Bioorg. Med. Chem. Letters* 12 (2002) 723.
- [57] O.E. Offiong, C. Etok, S. Martelli, *Il Farmaco* 51 (1996) 801.
- [58] Q. Li, H. Tang, Y. Li, M. Wang, L. Wang, C. Xia, *J. Inorg. Biochem.* 78 (2000) 167.
- [59] P. Bindu, M.R.P. Kurup, T.R. Satyakeerty, *Polyhedron* 18 (1999) 321.
- [60] U. Dittes, R. Diemer, O. Lenz, B.K. Keppler, *J. Inorg. Biochem.* 59 (1995) 215.
- [61] G. Domagk, R. Behnish, F. Mietzch, H. Schmidt, *Naturwissenschaften* 33 (1946) 315.
- [62] G. Domagk, *Nordisk Medicin.* 39 (1948) 1322.
- [63] E. Hoggarth, A.R. Martin, N.E. Storey, H.P. Young, *Brit. J. Pharmacol.* 4 (1949) 248.
- [64] F. Manetti, F. Corelli, M. Biava, R. Fioravanti, G.C. Porretta, M. Botta, *Il Farmaco.* 55 (2000) 484.
- [65] F.M. Collins, D.L. Klayman, N.E. Morrison, *J. General Microbiology* 128 (1982) 1349.
- [66] P. Kovacic, J.D. Ames, M.D. Ryan, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 21 (1989) 269.
- [67] B.G. Bennis, B.A. Gingras, C.H. Bayley, *Appl. Microbiology* 8 (1960) 353.
- [68] K.N. Thimmaiah, G.T. Chandrappa, J. Rangaswami, *Polyhedron* 3 (1984) 1237.
- [69] H.K. Parwana, G. Singh, *Inorg. Chim. Acta* 108 (1985) 87.
- [70] D.X. West, C.S. Carlson, A.C. White, A. Liberta, *Transition Met. Chem.* 15 (1990) 43.
- [71] D.X. West, A.C. White, F.D. Sharif, H. Gebremedhin, A.E. Liberta, *Transition Met. Chem.* 18 (1993) 238.
- [72] D.X. West, C.S. Carlson, A.C. Whyte, A.E. Liberta, *Transition Met. Chem.* 15 (1990) 43.
- [73] D.X. West, C.S. Carlson, A.E. Liberta, J.N. Albert, C.R. Daniel, *Transition Met. Chem.* 15 (1990) 341.
- [74] E. Bermejo, R. Caballo, A. Castiñeras, R. Domínguez, A.E. Liberta, C. Maichle-



- Mössmer, M. Salberg, D.X. West, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 965.
- [75] D.X. West, Y. Yang, T.L. Klein, K.I. Goldberg, A.E. Liberta, *Polyhedron* 14 (1995) 3051.
- [76] D.X. West, J. Ives, J. Krejci, M. Salberg, T.L. Zumbahlen, G.A. Bain, A.E. Liberta, *Polyhedron* 14 (1995) 2189.
- [77] R.W. Brockman, J.R. Thomson, M.J. Bell, H.E. Skipper, *Cancer Res.* 16 (1956) 167.
- [78] F.A. French, E.J. Blanz, *Cancer Res.* 25 (1965) 1454.
- [79] F.A. French, E.J. Blanz, *J. Med. Chem.* 9 (1966) 585.
- [80] K.C. Agrawal, B.A. Booth, A.C. Sartorelli, *J. Med. Chem.* 11 (1968) 700.
- [81] F.A. French, E.J. Blanz, *Cancer Res.* 26 (1966) 1638.
- [82] A.C. Sartorelli, E.C. Moore, K.C. Agrawal, *Biochem. Pharmacol.* 20 (1971) 3119.
- [83] A.C. Sartorelli, K.C. Agrawal, A.S. Tsiftoglou, E.C. Moore, *Adv. Enz. Reg.* 15 (1977) 117.
- [84] R.W. Brockman, R.W. Sidwell, G. Arnett, S.M. Shaddix, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* 133 (1970) 609.
- [85] E.C. Moore, A.C. Sartorelli, *Pharmac. Ther.* 24 (1984) 439.
- [86] W. Antholine, J. Knight, H. Whelan, D. Petering, *Mol. Pharmacol.* 13 (1977) 89.
- [87] E. Ankel, D. Petering, *Biochem. Pharmacol.* 29 (1980) 1833.
- [88] W.E. Antholine, J.M. Knight, D. Petering, *J. Med. Chem.* 19 (1976) 339.
- [89] L.A. Saryan, E. Ankel, C. Khrishnamurti, D. Petering, *J. Med. Chem.* 22 (1979) 1218.
- [90] L.A. Saryan, K. Mailer, C. Khrishnamurti, W. Antholine, D. Petering, *Biochem. Pharmacol.* 30 (1981) 1595.
- [91] L. Thelander, A. Graslund, M. Thelander, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 110 (1983) 859.
- [92] L. Thelander, A. Graslund, *J. Biol. Chem.* 286 (1983) 4063.
- [93] H. Beraldo, E. Fantini, R.H.U. Borges, M.A. Rocha, L. Tosi, A. Abras, *Inorg. Chim. Acta.* 172 (1990) 113.
- [94] R.H.U. Borges, E. Paniago, H. Beraldo, *J. Inorg. Biochem.* 65 (1997) 267.

- [95] J. Garcia-Tojal, A. García-Orad, J.L. Serra, J.L. Pizarro, T. Rojo, *J. Inorg. Biochem.* 75 (1999) 45.
- [96] J. Garcia-Tojal, A. García-Orad, A. Alvarez-Díaz, J.L. Serra, M.K. Urriaga, M.I. Arriortua, T. Rojo, *J. Inorg. Biochem.* 84 (2001) 271.
- [97] R.C. DeConti, B.R. Toftness, K.C. Agrawal, R. Tomchick, J.A.R. Mead, J.R. Bertino, A.C. Sartorelli, W. Creasey, *Cancer Res.* 32 (1972) 1455.
- [98] A.C. Sartorelli, K.C. Agrawal, E.C. Moore, *Biochem. Pharmacol.* 20 (1971) 3119.
- [99] K.C. Agrawal, A.J. Lin, B.A. Booth, J.R. Wheaton, A.C. Sartorelli, *Med. Chem.* 17 (1974) 631
- [100] K.C. Agrawal, A.J. Lin, B.A. Booth, A.C. Sartorelli, *J. Med. Chem.* 11 (1968) 700.
- [101] K.C. Agrawal, P.D. Mooney, A.C. Sartorelli, *J. Med. Chem.* 19 (1976) 970.
- [103] M.C. Liu, T.S. Lin, A.C. Sartorelli, *J. Med. Chem.* 35 (1992) 3672.
- [104] M.C. Liu, T.S. Lin, J.G. Cory, A. Cory, A.C. Sartorelli, *J. Med. Chem.* 39 (1996) 2586.
- [105] R.A. Finch, M.C. Liu, S.P. Grill, W.C. Rose, R. Loomis, K.M. Vasquez, Y. Cheng, A.C. Sartorelli, *Biochem. Pharmacol.* 59 (2000) 983.
- [106] R.A. Finch, M.C. Liu, A.H. Cory, A.C. Sartorelli, *Advan. Enzyme Regul.* 39 (1999) 3.
- [107] D.R. Richardson, *Critical Reviews in Oncology/Hematology* 42 (2002) 267.
- [108] D.A. Winkelmann, Y. Bermke, D.H. Petering, *Bioinorg. Chem.* 3 (1974) 261.
- [109] H.G. Petering, H.H. Buskirk, G.E. Underwood, *Cancer Res.* 24 (1964) 367.
- [110] M.C. Rodriguez-Arguelles, M.B. Ferrari, G.G. Fava, C. Pelizzi, P. Tarasconi, R. Albertini, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.* 58 (1995) 157.
- [111] I.H. Hall, C.B. Lackey, T.D. Kistler, J.S. Ives, H. Beraldo, L. Ackerman, D.X. West, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* 333 (2000) 217.
- [112] A.A. Matesanz, J.M. Perez, P. Navarro, J.M. Moreno, E. Colacio, P. Souza, *J. Inorg. Biochem.* 76 (1999) 29.
- [113] M.B. Ferrari, G.C. Fava, E. Leporati, G. Pelosi, R. Rossi, P. Tarasconi, R. Albertini, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.* 70 (1998) 145.

- [114] M.B. Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, M. Sassi, P. Tarasconi, M. Cornia, S. Capacchi, R. Albertini, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.* 90 (2002) 113.
- [115] M.B. Ferrari, F. Bisceglie, G.G. Fava, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.* 89 (2002) 36.
- [116] M.B. Ferrari, S. Capacchi, G. Reffo, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, P. Lunghi, *J. Inorg. Biochem.* 81 (2000) 89.
- [117] J.M. Perez, A.I. Matesanz, A. Martín-Ambite, P. Navaro, C. Alonso, P. Souza, *J. Inorg. Biochem.* 75 (1999) 255.
- [118] R. Cao, A. Garcia, E. Castell, *Monatshefte für Chemie* 123 (1992) 487.
- [119] A.H. Penninks, *Tin Based Antitumor Drugs*, M. Gielen Ed., NATO ASI Series, Series H, Springer, Berlin, 37 (1990) 169.
- [120] J.S. Casas, M.S. García-Tasende, C. Maichle-Mössmer, M.C. Rodriguez-Argüelles, S. Pinelli, P. Lunghi, R. Albertini, *J. Inorg. Biochem.* 62 (1996) 41.
- [121] J.S. Casas, M.C. Rodriguez-Argüelles, U. Russo, A. Sanchez, A. Vasquez-Lopez, R. Albertini, *J. Inorg. Biochem.* 69 (1998) 283 and references therein.
- [122] J.S. Casas, A. Castiñeras, M.C. Rodriguez-Argüelles, A. Sanchez, J. Sordo, A. Vasquez-Lopez, R. Albertini, *J. Inorg. Biochem.* 76 (1999) 277.
- [123] S. Teoh, S. Ang, H. Fun, C. Ong, *Journal of Organometallic Chemistry* 580 (1999) 17.
- [124] D. Kovala-Demertzi, J.R. Miller, N. Koukoumelis, S.K. Hadjikakou, M.A. Demetzi, M.A. *Polyhedron* 18 (1999) 1005.
- [125] D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, M.A. Demetzi, A. Papageorgiou, D.X. West, *Polyhedron* 16 (1997) 3625.
- [126] D. Kovala-Demertzi, P.N. Yadav, M.A. Demetzi, M. Coluccia, *J. Inorg. Biochem.* 78 (2000) 347.
- [127] A.G. Quiroga, J.M. Perez, E.I. Montero, J.R. Masaguer, C. Alonso, C. Navarro-Ranguer, *J. Inorg. Biochem.* 70 (1998) 117.
- [128] A.G. Quiroga, J.M. Perez, E.I. Montero, J.R. Masaguer, C. Alonso, C. Navarro-Ranguer, *J. Inorg. Biochem.* 69 (1998) 275.
- [129] V.B. Arion, M.A. Jakupc, M. Galanski, P. Unfried, B.K. Keppler, *J. Inorg. Biochem.* 91 (2002) 298.



- [130] D.J. Bauer, Ed. *Thiosemicarbazones in Chemotherapy of Virus Diseases*  
Pergamon Press, Oxford 1972, Vol. 1.
- [131] D. Hamre, J. Bernstein, R. Donovan, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 73 (1950) 275.
- [132] D.J. Bauer, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 130 (1965) 110.
- [133] D.J. Bauer, L. S. Vincent, C.H. Kempe, A.W. Downie, *Lancet.* (1963) 494.
- [134] D.J. Bauer, L. S. Vincent, C.H. Kempe, P.A. Young, A.W. Downie, *Am. J. Epidemiol.* 90 (1969) 130.
- [135] C. Shipman, S.H. Smith, J.C. Drach, D.L. Klayman, *Antiviral Research* 6 (1986) 197.
- [136] D. Ronen, E. Nir, Y. Teitz, *Antiviral Research* 5 (1985) 249.
- [137] Y. Teitz, D. Ronen, A. Vansover, T. Stematsky, J.L. Riggs, *Antiviral Research* 24 (1994) 305.
- [138] P. Selvam, M. Chandramohan, E. De Clerq, M. Witvrouw, C. Pannecouque, *Eur. J. Pharm. Sciences* 14 (2001) 313.
- [139] R.W. Sidwell, G. Arnett, J.G. Dixon, F.M. Schabel, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 131 (1969) 1223.
- [140] R.W. Brockman, R.W. Sidwell, G. Arnett, S. Shadix, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 133 (1970) 609.
- [141] S.R. Turk, C. Shipman, J.C. Drach, *Biochem. Pharmacol.* 35 (1986) 1539.
- [142] J.C. Drach, C.R. Eck, E.K. Perrott, J.P. Moreau, C. Shipman, *Antiviral Research* 13 (1990) 100.
- [143] A. Altun, M. Kumru, A. Dimoglo, *J. Molec. Struct. (Teochem)* 535 (2001) 235.
- [144] J. Easmon, G. Heinisch, H. Holzer, R. Rosenwith, *J. Med. Chem.* 35 (1992) 3288.
- [145] P.J. Blower, J.P. Dilworth, R.I. Maurer, G.D. Mullen, C.A. Reynolds, Y. Zheng, *J. Inorg. Biochem.* 85 (2001) 15.
- [146] J.R. Ballinger, *Semin. Nucl. Med.* 31 (2001) 321.
- [147] N. Takahashi, Y. Fujibayashi, Y. Yonekura, M.J. Welch, A. Waki, T. Tsuchida, K. Sugimoto, H. Itoh, *Ann. Nucl. Med.* 14 (2000) 323.
- [148] K.S. Chao, W.R. Bosch, S. Mutic, J.S. Lewis, J.A. Purdy, M.J. Welch, *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 49 (2001) 1171.

- [149] A.R. Cowley, J.R. Dilworth, P.S. Donnelly, E. Labishal, A. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5270.
- [150] R.I. Maurer, P.J. Blower, J.R. Dilworth, C.A. Reynolds, Y. Zheng, G.E. Mullen, *J. Med. Chem.* 45 (2002) 1420.
- [151] N. Takahashi, Y. Fujibayashi, Y. Yonekura, M.J. Welch, A. Waki, T. Tsuchida, N. Sadato, K. Sugimoto, A. Nakano, H. Itoh, *Ann. Nucl. Med.* 15 (2001) 293.
- [152] K. Horiuchi, T. Tsukamoto, M. Saito, M. Nakayama, Y. Fujibayashi, H. Saji, *Nucl. Med. Biol.* 27 (2000) 391.
- [153] N.G. Haynes, J.L. Lacy, N. Nayak, C.J. Mathias, M.A. Green, *J. Nucl. Med.* 41 (2000) 309.
- [154] T.R. Wallhaus, J. Lacy, R. Stewart, J. Bianco, C.K. Stone, *J. Nucl. Cardiol.* 8 (2001) 67.
- [156] M.A. Flower, J. Zweit, A.D. Hall, D. Burke, M.M. Davies, T.G. Allen-Mersh, *Eur. J. Nucl. Med.* 28 (2001) 99.
- [157] V Lewis, R. Laforest, T. Buettner, S. Song, Y. Fujibayashi, J. Connett, M. Welch, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 98 (2001) 1206.
- [158] J.S. Lewis, J.M. Connett, J.R. Garbow, T.L. Buettner, Y. Fujibayashi, J.W. Fleshman, M.J. Welch, *Cancer Res.* 62 (2002) 445.
- [159] N. Bharti, M.R. Maurya, F. Naqvi, A. Azam, *Bioorg. Med. Chem-Lett.* 10 (2000) 2243.
- [160] B. Neelam, M. Mannar, N. Fehmida, B. Alok, B. Sudha, A. Amir, *Eur. J. Med. Chem.* 35 (2000) 481.
- [161] N.S. Shailendra, N. Bharti, M.T. Gonzalez-Garza, D.E. Cruz-Vega, J. Castro-Garza, K. Saleem, A. Azam, *Bioorg. Med. Chem-Lett.* 11 (2001) 2675.
- [162] O.E. Offiong, S. Martelli, *Il Farmaco* 49 (1994) 513.
- [163] H.R. Wilson, G.R. Revankar, R.L. Tolman, *J. Med. Chem.* 17 (1974) 760.
- [164] X. Du, C. Guo, E. Hansell, P.S. Doyle, C.R. Caffrey, T.P. Holler, J.H. Kerrow, F.E. Cohen, *J. Med. Chem.* 45 (2002) 2695.
- [165] O.E. Offiong, S. Martelli, *Il Farmaco* 50 (1995) 625.
- [166] A. Diaz, R. Cao, A. Fragoso, H. Sánchez, *Inorg. Chem. Comm.* 2 (1999) 358.
- [167] N. Farrell, *Coord. Chem. Rev.* 232 (2002) 10.

- [168] A. Albert, *Selective Toxicity*, Chapman and Hall, London, New York (1985).
- [169] O. Galioglu, A. Akar, *Eur. Polym. J.* 25 (1989) 313.
- [170] Y. Hu, S. Baudart, J. A. Porco, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 1049.
- [171] A. Lenco, C. Mealli, P. Paoli, N. Dodoff, Z. Kantarci, N. Karacan, *New J. Chem.* 23 (1999) 1253.
- [172] R. Buchet, C. Sandorfy, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 275.
- [173] T. D. Paolo, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 3612.
- [174] R. Massuda, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* 55(1977) 3211
- [175] P. Hobza, F. Mulder, C. Sandorfy, *J. Amer. Chem. Soc.* 103 (1980) 1360
- [176] P. Hobza, F. Mulder, C. Sandorfy, *J. Amer. Chem. Soc.* 104 (1982) 925
- [177] H. Endo, M. Hirota, Y. Ito, T. Takeuchi, Y. Hamada, *Bull. Chem. Soc. Japan* 55 (1982) 1564.
- [178] R.F. Harmon, F.E. Dutton, H.D. Warren, *J. Med. Chem.* 11 (1968) 627
- [179] G.J. Palenik, D.F. Rendle, W.S. Carter, *Acta Crystallogr.* B30 (1974) 2390.
- [180] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 187
- [181] J.W. Wittaker, K.D. Karlin, Z. Tyeklar, *Bioinorganic Chemistry of Copper*, Chapman Hall, New York, (1993).
- [183] K. Nag, A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 87.
- [185] M.A. Halcrow, G. Christou, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2421.
- [186] G.G. Fletcher, F.E. Rossetto, J.D. Turnbull, E. Nieboer, *Environ. Health Perspect. Suppl.* 102 (1994) 69.
- [187] R. Panico, W.H. Powell, J.C. Richer, *IUPAC Nomenclature of Organic compounds*, Blackwell, London, 1993, p. 105
- [188] J.S. Casas, M.S. Garcia-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* 209 (2000) 197.
- [189] M.M. Bekheit, K.M. Ibrahim, T.H. Rakha, *Bull. soc. Chim. Fr.* 6 (1989) 785.
- [190] P. Indrani, B. Falguni, B. Samaresh, *Proc. Indian, Acad. Sci.* 114 (2002) 255.
- [191] A. Macias, M.C. Rodriguez-Arguelles, A. Sanchez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1 (1989) 1787.
- [192] D.X. West, S.B. Padhye, P.B. Sonawane, *Struct. Bond.* 76 (1991) 10.
- [193] R.B. Singh, H. Ischii, *Rev. Anal. Chem.* 22 (1991) 381.
- [194] K.A. Jensen, E.R. Madsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 216 (1934) 243.

- [195] K.A. Jensen, E.R. Madsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 221 (1934) 6.
- [196] F.H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 146.
- [197] K.A. Jensen, E.R. Madsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 237 (1936) 25.
- [198] K.A. Jensen, E.R. Madsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 219 (1934) 243.
- [199] K.A. Jensen, E.R. Madsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 221 (1934) 11
- [200] L. Cavalca, M. Nardelli, G. Fava, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 1139.
- [201] B. Beecroft, M.J. Campbell, R. Gzeskowiak, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 55
- [202] M.S. Patil, J.R. Shah, *J. Ind. Chem. Soc.* 58 (1981) 944.
- [203] R. Raina, T.S. Srivastava, *Ind. Chem.* 21A (1982) 490.
- [204] S. Chandra, *Synth. React. Inorg. Met-org. Chem.* 14 (1984) 957.
- [205] N.V. Gerbeleu, *Russ. J. Inorg. Chem.* 9 (1964) 1260.
- [206] A.V. Ablov, N.V. Gerbleu, *Russ. J. Inorg. Chem.* 10 (1965) 33.
- [207] A.V. Chandra, R. Singh, *Spectrochim. Acta* 41A (1985) 1190.
- [208] M. Akbar-Ali, S.E. Linvingtone, D.J. Phillips, *Inorg. Chem. Acta* 7 (1973) 197.
- [209] M.M. Mostafa, A.M. Shallaby, A.A. EL-Asmy, *Trans. Met. Chem.* 6 (1981) 303.
- [210] M.M. Mostafa, A.A. El-Asmy, *J. Coord. Chem.* 12 (1983) 197.
- [211] M.M. Mostafa, A.A. EL-Asmy, G.M. Ibrahim, *Trans. Met. Chem.* 8 (1983) 56.
- [212] A.M. Shallaby, M.M. Mostafa, A.A. EL-Asmy, *Acta Chim. Hung.* (I) (1983) 114.
- [213] A.A. El-Asmy, M.M. Mostafa, *J. Coord. Chem.* 12 (1983) 291.
- [214] A.A. El-Asmy, M.M. Mostafa, *Poyhedron* 2 (1983) 591.
- [215] M.M. Mostafa, A.M. Shallaby, A.A. EL-Asmy, *J. Ind. Chem. Soc.* 60 (1983) 109.
- [216] A.A. El-Asmy, K.M. Ibrahim, M.M. Bekheit, M.M. Mostafa, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 14 (1984) 785.
- [217] A.M. Shallaby, M.M. Mostafa, A.A. EL-Asmy, *Egypte. J. Chem.* 27 (1984) 95.
- [219] A.A. El-Asmy, K.M. Ibrahim, .M. Bekheit, M.M. Mostafa, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.* 15 (1985) 287..
- [220] K.M. Ibrahim, A.A. EL-Asmy, M.M. Bekheit, M.M. Mostafa, *Synth. React. Inorg. Chem.* 15 (1985) 1247.

- [221] K.M. Ibrahim, A.A. EL-Asmy, M.M. Bekheit, M.M. Mostafa, *Acta Chem. Hung.* 119 (1985) 355.
- [222] A.A. ElAsmy, M.M. Bekheit, K.M. Ibrahim, M.M. Mostafa, *Synth. React. Inorg. Chem.* 16 (1986) 1453.
- [223] A.A. El-Asmy, M.M. Bekheit, K.M. Ibrahim, M.M. Mostafa, *Acta Chem. Hung.* 12 (1986) 391.
- [224] M.E. Khalifa, A.A. El-Asmy, K.M. Ibrahim, M.M. Mostafa, *Synt. React. Inorg. Met-Org. Chem.* 16 (1986) 1305.
- [225] B.G. Patil, B.R. Havinale, J.M. Shallom, M.P. Chitnis, *J. Inorg. Biochem.* 36 (1989) 107.
- [226] A.A. El-Asmy, T.Y. Al-Ansi, R.R. Amin, M. Mounir, *Polyhedron* 9 (1990) 2034.
- [227] D.X. West, H. Gebremedhin, R.J. Butcher, J.P. Jasinski, A.E. Liberta, *Polyhedron* 12 (1993) 2489.
- [228] M. Belicchi-Ferrari, G. Gasparri-Fava, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, R. Starcich, *J. Inorg. Biochem.* 53 (1994) 13.
- [229] H. Beraldo, D.X. West, *Trans. Met. Chem.* 22 (1997) 294.
- [230] H. Beraldo, S. B. Kaisner, J. D. Turner, I.S. Billeh, J. Ives, D.X. West, *Trans. Met. Chem.* 22 (1997) 459.
- [231] A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.* 23 (1998) 417.
- [232] D.X. West, A.A. Nassar, F.A. El-Saied, M.I. Ayad, *Trans. Met. Chem.* 23 (1998) 4237.
- [233] A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Trans. Met. Chem.* 23 (1998) 417.
- [234] M. Carcelli, S. Ianelli, P. Pelagatti, G. Pelizzi, *Inorg. Chim. Acta.* 292 (1999) 121.
- [235] G. Ibrahim, E. Chebli, M.A. Khan, G.M. Bouet, *Transition Met. Chem.* 24 (1999) 294.
- [236] K.H. Reddy, P.S. Reddy, P.R. Babu, *Trans. Met. Chem.* 25 (2000) 154.
- [237] J.K. Swearingen, D.X. West, *Trans. Met. Chem.* 25 (2000) 241.

- [238] H. Beraldo, W.F. Nacif, L.R. Teixeira, J.S. Rebouças, *Trans. Met. Chem.* 27 (2002) 85.
- [239] G. Ibrahim, M.A. Khan, G.M. Bouet, *Trans. Met. Chem.* 27 (2002) 34.
- [240] P.F. Lee, C.T. Yang, D. Fan, J.J. Vittal, J.D. Ranford, *Polyhedron* 22 (2003) 2781.
- [241] F.A. El-Saied, A.A. El-Asmy, W. Kaminsky, D.X. West, *Trans. Met. Chem.* 28 (2003) 954.
- [242] C.A. Brown, D.X. West, *Trans. Met. Chem.* 28 (2003), 154.
- [243] D. Kovala-Demertzi, M.A. Demertzis, E. Filiou, A.A. Pantazaki, P.N. Yadav, J.R. Miller, Y. Zheng, D.A. Kyriakidis, *BioMetals* 16 (2003) 411.
- [244] A. Sreekanth, M.R. P. Kurup, *Polyhedron* 22 (2003) 3321.
- [245] Z. Afrasiabi, E. Sinn, J. Chen, Y. Ma, A.L. Rheingold, L.N. Zakharov, N. Rath *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 271.
- [246] V. Philip, V. Suni, M.R. P. Kurup, M. Nethaji, *Polyhedron* 23 (2004) 1225.
- [247] E. Labisbal, K.D. Haslow, A. Sousa-Pedrares, J. Valdés-Martínez, S. Hernández Ortega, D.X. West, *Polyhedron* 22 (2003) 2831.
- [248] D. Kumar-Sau, N. Saha, R.J. Butcher, S. Chaudhuri, *Trans. Met. Chem.* 29 (2004) 75.
- [249] I. Garcia-Santos, U. Abram, *Inorg. Chem. Com.* 7 (2004) 440.
- [250] L. Friedeman, R.L. Litle, W.R. Rechile, *Org. Synth. Collect.* 5 (1973) 1055.
- [251] M.T. Bogert, A. Stull, *Org. Synth. Collect.* 1 (1941) 220.
- [252] E. Wertheim, *Org. Synth. Collect.* 2 (1961) 471.
- [253] J.L. Wang, F.N. Bruscatto, *Tetrahedron Lett.* (1968) 4593.
- [254] E. Hadjoudis, D.G. Hadjoudis, *Chim. Chronica. New Series* 4 (1975) 51.
- [255] T.H. Rakha, A.A. El-Asmy, M.M. Mostafa, A.G. El-Koureshy, *Trans. Met. Chem.* 12 (1987) 125.
- [256] T.H. Rakha, M.M. Bekheit, K.M. Ibrahim, *Trans. Met. Chem.* 14 (1989) 371.



# Chapitre II

**Principes des Techniques expérimentales**



## II. PRINCIPES DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La réalisation de ce travail a nécessité l'utilisation de plusieurs techniques spectroscopiques (IR, UV-Visible, RMN-<sup>1</sup>H), cristallographiques, électrochimiques et analytiques. Toutefois, dans ce chapitre, ne seront décrites que les techniques faisant appel à des relations mathématiques

### II. 1 Susceptibilité magnétique

Les mesures de la susceptibilité magnétique sont effectuées par la méthode de Gouy, en utilisant une balance Johnson Matty. Les tubes contenant les échantillons sont en pyrex (8 mm de diamètre interne et 8 cm de longueur) et sont attachés à des joints B10. Ces tubes sont remplis avec le composé jusqu'à une marque de calibration, une chaîne d'argent relie le tube d'échantillon au plateau de la balance (figure II. 1) Comme la plus grande partie du produit se trouve en dehors du champ magnétique, un compartiment en verre assure la protection contre d'éventuels courants d'air.

#### Principe de la méthode de Gouy.

La force  $F$  agissant sur un matériau cylindrique soumis à l'influence d'un gradient uniforme de champs magnétique variant de  $H_2$  (champs magnétique entre les pôles) à  $H_1$  (champ magnétique à l'extérieur des pôles) est [1]:

$$F = \frac{1}{2} KA(H_1^2 - H_2^2) \quad (\text{II. 1})$$

où:

$K$ : susceptibilité volumique du matériau utilisé

$A$ : l'aire de la surface de la section.

Sous ces conditions expérimentales, une correction doit être faite pour tenir compte du diamagnétique des tubes et de la quantité d'air déplacée par l'échantillon.

Ainsi:

$$F = \frac{1}{2} A(H_1^2 - H_2^2) \times (K - K') + \delta \quad (\text{II. 2})$$



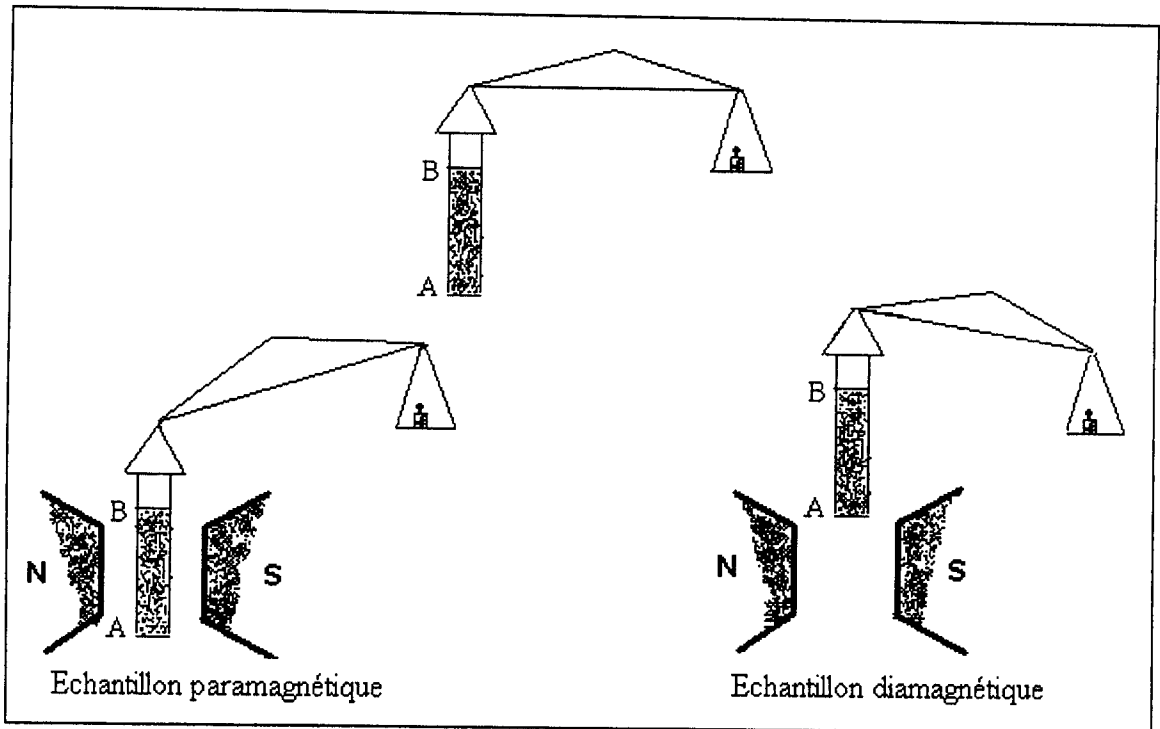


Fig. II. 1 Méthode de Gouy

où:

$K'$ : susceptibilité volumique de l'air est de  $0.0287 \cdot 10^{-6} \text{ ml}^{-1}$

$\delta$  est la force agissant sur le tube lui-même.

Pour un échantillon donné dont la surface de la section et la longueur sont constantes, il s'en suit que le facteur  $A(H_1^2 - H_2^2)$  est constant. En considérant que  $\chi = \frac{K}{d}$  ( $d =$  densité) et que le volume du tube  $V$ , est constant à une température donnée, l'équation (2) peut se mettre sous la forme:

$$\chi = \frac{0,0287 V + \beta(F - \delta)}{m} \times 10^{-6} \quad (\text{II. 3})$$

où:

$\chi$  = susceptibilité massique de l'échantillon

$m$  = poids de l'échantillon en gramme

$\beta$  = constante de calibration du tube

$F$  et  $\delta$  sont mesurées en milligrammes.

$V$  est exprimé en centimètre cube.

La différence de poids présentée par le tube rempli (jusqu'au trait de jauge) en présence puis en absence du champs magnétique est noté  $F$ . Dans le cas du tube vide, cette différence de poids est notée  $\delta V$ , le volume du tube est déterminé à partir du poids du tube rempli d'eau (jusqu'à la marque de calibration) et de la densité de l'eau à la température ambiante.  $\beta$ , la constante de calibration du tube est déterminée en utilisant une référence de susceptibilité magnétique connue, en l'occurrence de tétrathiocyanato-cobaltate(II) de mercure,  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  avec  $\chi_m = 16.44.10^{-6}$  C.g.S.mole $^{-1}$  à 293 K [2].

Pour rapporter les corrections diamagnétiques il convient d'utiliser la susceptibilité molaire:

$$\chi_M = \chi \times M \quad (\text{II. 4})$$

où:  $M$  est la masse moléculaire du composé.

La susceptibilité molaire corrigée est:

$$\chi'_M = \chi_M - D \quad (\text{II. 5})$$

où  $D$  est la correction diamagnétique [3].

Le moment magnétique effectif ( $\mu_{eff}$ ) généralement utilisé est donné par la formule suivante:

$$\begin{aligned} \mu_{eff} &= \left( \frac{3K}{NB^2} \times \chi'_M \times T \right)^{1/2} \\ &= 2,84 (\chi'_M \times T)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{II. 6})$$

où:

$K$  = constante de Boltzman

$B$  = magnéton de Bohr

$N$  = nombre d'Avogadro

$T$  = température absolue en K

## II. 2 Méthodes électrochimiques

### II. 2. 1 Voltamétrie Cyclique

L'aspect pratique et théorique des expériences de l'électrochimie est bien décrit dans les ouvrages de Bard et Faulkner [4], Kissinger et Heinemann [5] et Tremillon [6]. Les informations contenues dans ces livres ainsi que les références qui y sont citées fournissent les éléments de bases qui nous ont permis de présenter les méthodes électrochimiques utilisées dans cette thèse.

La voltamétrie cyclique est la première méthode réalisée dans les études électrochimiques et elle constitue l'une des plus performantes techniques électroanalytiques destinées à l'étude des mécanismes des systèmes rédox. En outre, elle est l'extension de la voltamétrie linéaire (ou voltampérométrie linéaire) dont le principe général est l'obtention d'une "réponse" (courant) du système étudié à la sollicitation "contrainte" responsable de la production de réactions électrochimiques, en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode  $E$  (balayage de potentiel). L'analyse de la figure obtenue (réponse  $I$  en fonction de  $E$ ) renseigne sur les propriétés qui déterminent sa forme. Rappelons que pour imposer à l'électrode indicatrice un potentiel bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat (figure II. 2), aux bornes duquel trois électrodes sont connectées. Il s'agit en l'occurrence de l'électrode de travail, de celle de référence et enfin de celle auxiliaire appelée également contre-électrode. Cet appareil fournit automatiquement la tension électrique  $V$  entre l'électrode indicatrice ( $E_{\text{Ind.}}$ ) ou de travail et la contre-électrode (CE), nécessaire pour que la tension entre  $E_{\text{Ind.}}$  et l'électrode de référence  $E_{\text{Réf.}}$  [soit  $\Delta E = E(E_{\text{Ind.}}) - E(E_{\text{Réf.}})$ ] soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée à l'appareil.

Pour décrire un voltamogramme, ou effectuer un balayage de potentiel (sur un domaine convenable) en modifiant progressivement la valeur de la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage (automatique) adjoint à celui-ci. Le balayage se fait généralement par variation continue en fonction du temps ( $E = E_{\text{in}} + vt$ ).



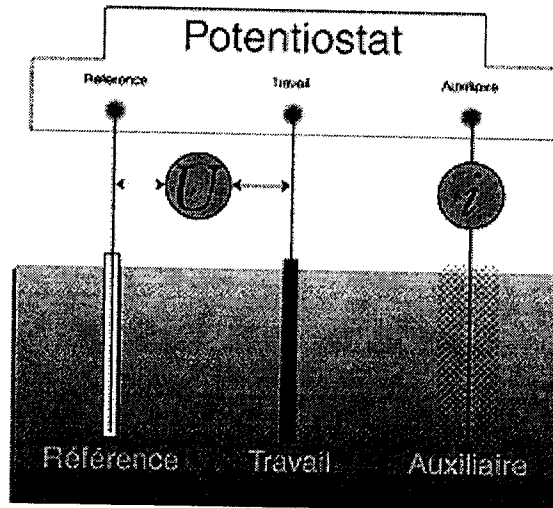


Fig. II. 2 Cellule électrochimique à trois électrodes

Concernant la voltamétrie cyclique, on effectue immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel, un balayage de retour au potentiel initial en inversant le sens de variation de  $E$  (en conservant en générale la même vitesse de balayage qui devient  $-\nu$ ):  $E = E_{in} + \nu t$ , pour  $0 < t \leq t_0$ ; puis, à  $t > t_0$ :  $E = E_{in} + \nu t_0 - \nu(t - t_0) = (E_{in} + 2\nu t_0) - \nu t$ . Décrivant ainsi un cycle de potentiel (sur l'intervalle  $[E_{in}; E_{fin} = E_{in} + \nu t_0]$ ), la figure obtenue (figure. II. 3) est un balayage cyclique:

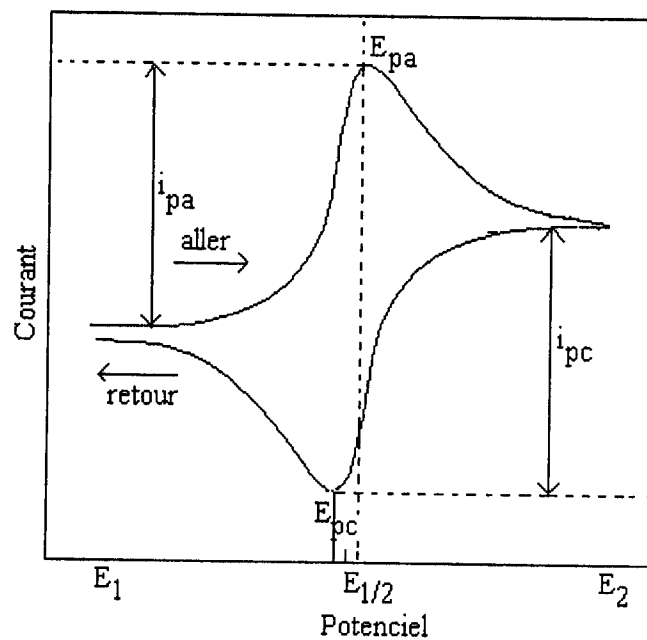


Fig. II. 3 Aspect d'un voltamogramme cyclique

La variation du courant au balayage-retour est différente de celle balayage aller du fait que les flux de diffusion sont tributaires du temps écoulé depuis le début de l'opération. On peut dire que la réaction électrochimique produite pendant le balayage aller ayant modifié la composition dans couche de diffusion (réducteur (Red) transformé en oxydant (Ox), par exemple, si  $v > 0$ ), le balayage retour immédiat et rapide va remodifier la composition en sens contraire par production de la réaction inverse (Ox  $\rightarrow$  Red, avec la vitesse de balayage négative  $-b$ ), si celle-ci est réalisable. Le pic anodique du balayage aller ( $b > 0$ ) se transforme ainsi, au balayage retour ( $b < 0$ ), en un pic cathodique. La forme de la partie retour du voltamogramme dépend du temps  $t_0$  d'inversion du balayage, c-à-d de la valeur du potentiel  $E_{fin}$  où est produite cette inversion. Il convient que cette valeur ne soit pas trop proche du potentiel de pic de la partie aller. Ainsi, si l'on a affaire à un système rapide (cas de la figure II. 4a) le rapport  $-I_p(\text{retour})/-I_p(\text{aller})$  est égal à 1 et l'intervalle de potentiel entre les deux pics aller et retour est, à 20°C:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59.1}{n} \quad (\text{Volt}) \quad (\text{II. 7})$$

où  $n$  est le nombre d'électrons transférés.

Dans ce cas, le potentiel formel  $E_0$  est proche du potentiel de demi-vague,  $E_{1/2}$ , qui est indépendant de la vitesse de balayage:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (\text{II. 8})$$

De plus et toujours pour un système réversible, le courant de pic,  $I_p$ , est donné par la relation de Randles- Seveik:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^{-5}) n^{3/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (\text{II. 9})$$

où  $A$  est l'aire de la surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ );  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $C_0$  est sa concentration au sein de la solution ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) et  $v$  est la vitesse de balayage ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ). A partir de cette relation, nous constatons que pour un système réversible, la courbe  $I_p = f(v^{1/2})$  doit être linéaire. Dans le cas d'un système lent, l'intervalle  $\Delta E_p$  est naturellement plus grand (figure II.

3b). Avec un système extrêmement lent, voire totalement irréversible, le voltamogramme ne fait pas apparaître de pic retour (figure II. 4b), indiquant que la réaction inverse de celle subie par la substance électroactive au balayage aller n'a pas eu lieu.

Notons que l'intérêt principal de la voltamétrie cyclique réside dans la possibilité d'effectuer, à partir d'une substance électroactive, une analyse des processus électrochimiques auxquels donne lieu cette substance, dans les deux sens de réaction. En mettant en œuvre le facteur d'action constitué par la vitesse de balayage de potentiel (l'effet de la cinétique réactionnelle pouvant être observé aux valeurs les plus élevées de cette vitesse), cette analyse apporte des informations quantitatives sur la réversibilité des réactions et la rapidité des systèmes. Cette caractéristique fait considérer la méthode comme la plus appropriée à l'étude des processus réactionnels en électrochimie analytique.

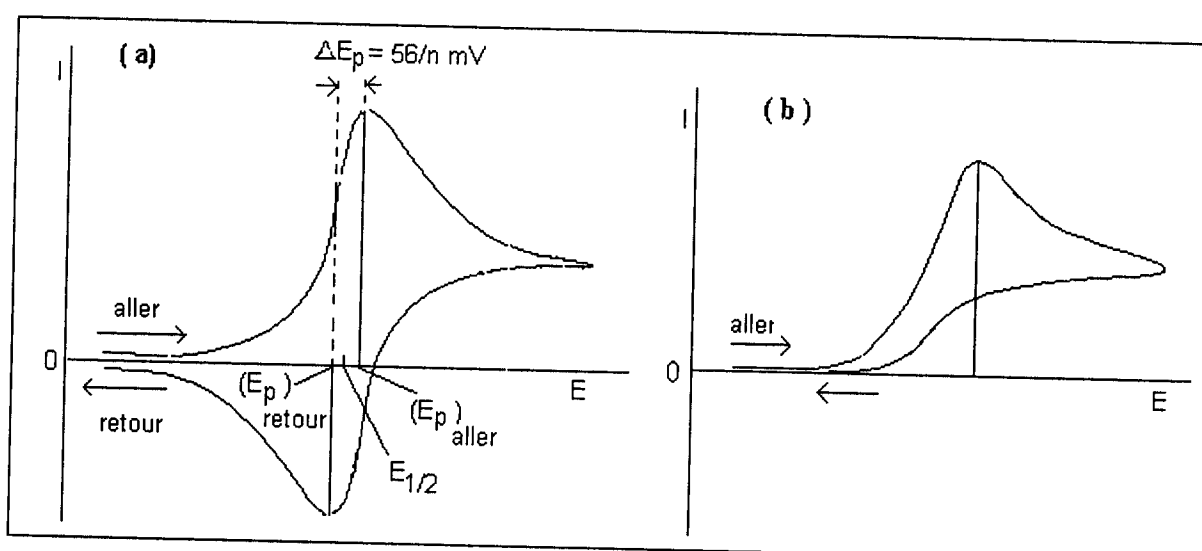


Fig. II. 4. Aspects des voltamogrammes cycliques selon la rapidité du système.

a) Cas d'un système rapide . b) Cas d'un système irréversible (très lent)

## II. 2. 2 Voltamétrie sur électrode à disque tournant

L'électrode à disque tournant (Figure II. 5) est un dispositif expérimental, particulièrement bien adapté à l'étude des phénomènes de transport de masse. D'une part, il permet de varier facilement et de façon reproductible les conditions de transport ; d'autre part, il présente un des cas rares de transport uniforme, car l'épaisseur de la couche de diffusion est indépendante du rayon. Un disque plan, entouré d'un isolant, tourne dans l'électrolyte en régime laminaire (50 à 5000 rotations par minute). La rotation aspire le fluide vers le disque et le projette en direction du bord par des forces tangentielles, créant ainsi un mouvement en spirale.

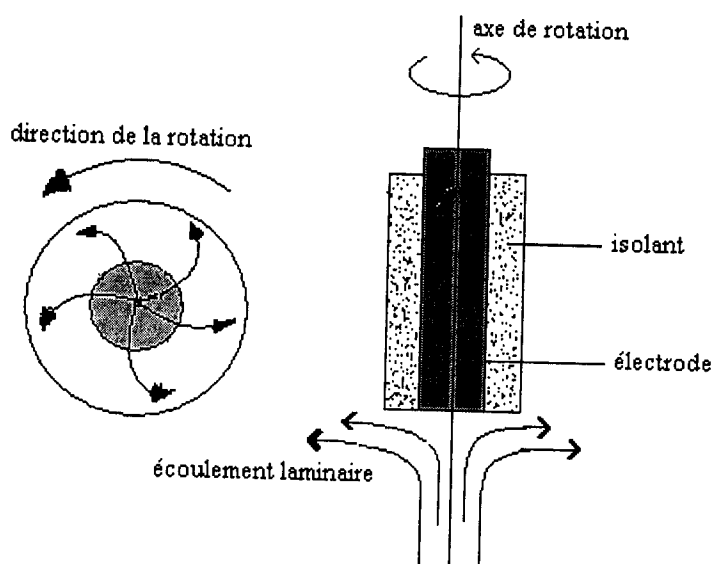


Fig. II. 5 Ecoulement laminaire de l'électrolyte près d'une électrode à disque tournant

Levich a développé pour la première fois la théorie décrivant le transport de masse pour une électrode à disque tournant [7]. Il a trouvé une solution analytique pour le flux, sous condition laminaire. Appliquée à la réaction d'une espèce  $B$ , elle donne pour le courant limite:

$$I_l = 0,62nFC_{B,S}D_B^{3/2}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (\text{II. 10})$$

où  $\omega = 2\pi f$  représente la vitesse de rotation en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $f$  étant la fréquence en  $\text{s}^{-1}$ ),  $\nu$

désigne la viscosité cinématique en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $C_{B,S}$  la concentration interne de  $B$  et  $I_l$  la densité de courant limite en  $\text{A cm}^{-2}$ .

Pour un système rapide, la relation entre le potentiel et le courant est donnée par l'équation suivante (comme sous le nom de l'équation de Heyrovsky-Ilkovic):

$$E = E_{1/2} \pm \frac{RT}{nF \ln \left( \frac{I_l + I}{I_l} \right)} \quad (\text{II. 11})$$

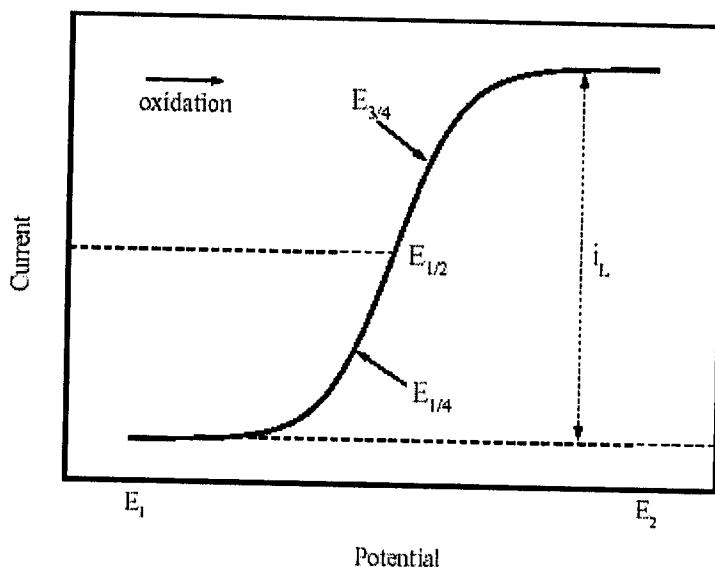
où  $E_{1/2}$  est le potentiel de demi-vague correspondant à  $I = \frac{I_l}{2}$ .

Le tracé de  $E = f \left[ \ln \left( \frac{I_l - I}{I} \right) \right]$  est une droite de pente égale à  $\frac{RT}{nF}$  (soit  $\frac{0,059}{n}$  à  $25^\circ\text{C}$ )

et dont l'extrapolation permet de déterminer  $E_{1/2}$ .

La différence entre le potentiel correspondant aux trois quarts du courant limite ( $E_{3/4}$ ) et celui correspondant à son quart ( $E_{1/4}$ ), figure II. 5, obéit au critère de Tomes:

$$E_{3/4} - E_{1/4} = \frac{0,059}{n} \quad (\text{Volt}) \quad (\text{II. 12})$$



**Fig. II 6** Voltammogramme d'un processus d'oxydation monoélectronique



### II. 2. 3 Voltamétrie à signaux carrés

Cette technique est une polarographie impulsionnelle différentielle particulière pour laquelle la durée d'impulsion est égale à la moitié de la durée d'échelon. La mesure du courant est effectuée par double échantillonnage, et le signal imposé est défini par les données  $E_{\text{initial}}$  et  $E_{\text{final}}$ . Le signal de potentiel appliqué aux électrodes est de la forme (figure II 7). La courbe obtenue  $\Delta I$  en fonction de  $E$  est un pic.

Le potentiel de demi-vague est calculé en utilisant le potentiel de pic,  $E_p$ .

$$E_{1/2} = E_p \pm \frac{\Delta E_p}{2} \quad (\text{II. 13})$$

Pour un système réversible le courant de pic est décrit par l'équation:

$$\Delta I_p = nFAD^{1/2}C(\pi t_p)^{-1/2}(1-\sigma)(1+\sigma)^{-1} \quad (\text{II. 14})$$

où  $\sigma$  est la hauteur d'impulsion =  $\exp\left[\left(\frac{nF}{RT}\right)\left(\frac{\Delta E_p}{2}\right)\right]$

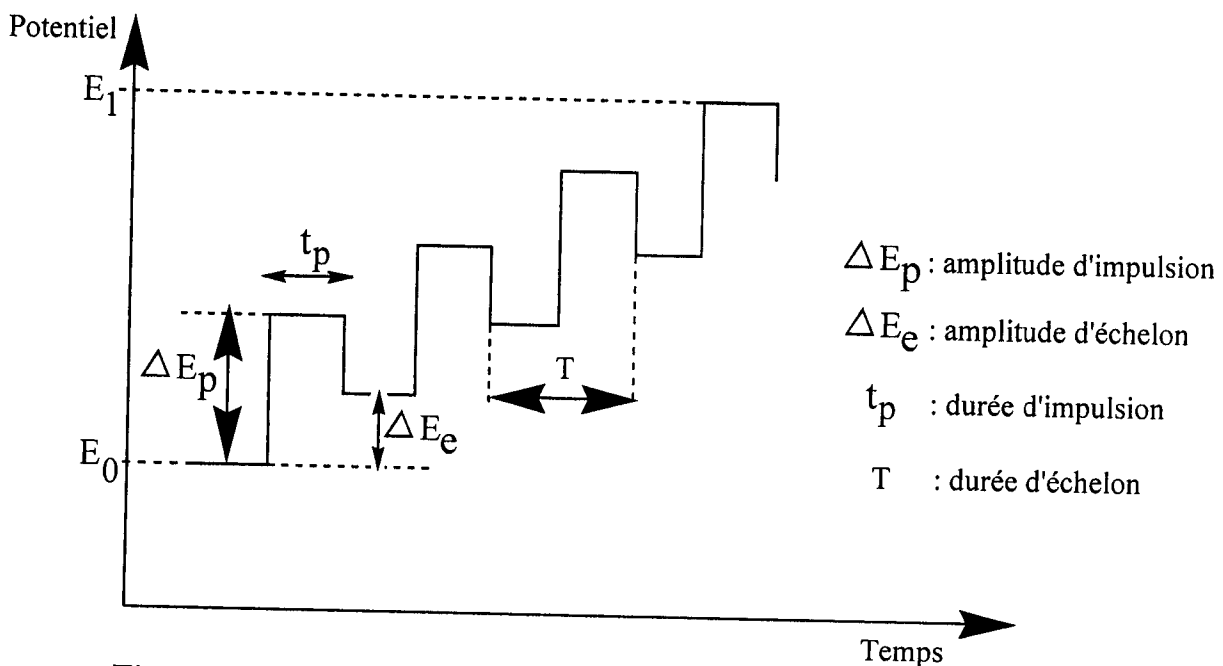


Fig. II. 7 Signal de potentiel appliqué aux électrodes dans le cas de la voltamétrie à signaux carrés.

La largeur de pic  $\Delta W_{1/2}$  correspondant à la moitié du courant de pic ( $I_p/2$ ) est donnée à 25°C pour un processus réversible par la relation:

$$W_{1/2} = \frac{0,0904}{n} \quad (\text{Volt}) \quad (\text{II. 15})$$

#### II. 2. 4 Electrolyse à potentiel contrôlé

Contrairement au cas de la détermination des caractéristiques voltampérométriques, il s'agit de transformer, par la réalisation de réaction électrochimiques, une fraction importante (éventuellement la totalité: électrolyse exhaustive), de substances oxydables ou réductibles. Des électrodes de grande superficie sont utilisées.

L'électrolyse à potentiel contrôlé est une technique où l'électrode de travail est maintenue à un potentiel constant par rapport à une électrode de référence. Dans les méthodes coulométriques, la quantité totale d'électricité requise pour réaliser une électrolyse exhaustive est déterminée. Le nombre d'électrons engagé dans une réaction d'électrolyse peut être ainsi déterminé par la loi de Faraday.

Les techniques coulométriques permettent la détermination de la quantité de substance électrolysée ) à partir de la quantité d'électricité consommée au cours de l'électrolyse en utilisant la loi de Faraday.

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (\text{II. 16})$$

où  $N$  est le nombre de moles électrolysées,  $Q$  est la quantité d'électricité ( C ),  $n$  est le nombre d'électrons transférés par molécule. La quantité d'électricité  $Q$  est déterminée par l'intégration  $Q(t) = \int I dt$  ( $Q$  est proportionnelle à l'aire comprise sous la courbe  $I = f(t)$ ) Il est aisé de comprendre qu'on peut déterminer le nombre d'électrons transférés par molécule si on connaît le nombre de moles électrolysées.

Il est intéressant de noter ici que la variation de l'intensité du courant en fonction de  $t$  est donnée par la relation :

$$I = I_0 \exp\left[ -\left(\frac{AD}{V\delta}\right) t \right] \quad (\text{II. 17})$$



où  $I_0$  est le courant initial,  $V$  le volume de la solution à électrolyser ( $\text{cm}^3$ ) et  $\delta$  est l'épaisseur de la couche de diffusion (cm).

Remarquons enfin qu'il convient d'effectuer une mesure à blanc (en l'absence de l'échantillon analysé), de façon à pouvoir effectuer une correction de courant résiduel (quantité d'électricité qu'il faut déduire de la quantité totale mesurée).

## II. 3 Méthodes cristallographiques

### II.3. 1 Recherche de la maille et de la matrice d'orientation [7-8]

Les paramètres cristallins peuvent être déterminés à partir de 15 à 25 réflexions indépendantes suivant différents modes de balayages. Le cristal est mis au centre du goniomètre et ce dernier est animé de quatre mouvements circulaires ( $\omega$ ,  $\theta$ ,  $\chi$ ,  $\varphi$ ) ; trois d'entre elles correspondent au positionnement du cristal et la quatrième concerne le détecteur (figure II. 8).

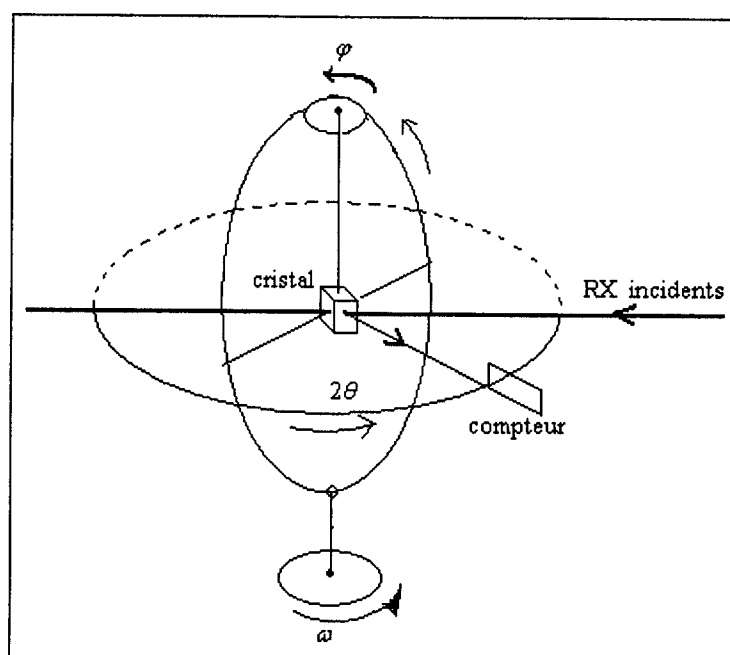


Fig. II. 8 Les quatre cercles du diffractomètre

L'indexation de ces réflexions aboutit aux calculs des paramètres de la maille du cristal et de la matrice d'orientation.

Ensuite un processus automatique permet de mesurer les intensités diffractées par le cristal.

### II. 3. 2 Résolution et affinement de la structure:

Les intensités diffractées jouent un rôle fondamental dans la résolution des structures cristallines. Elles sont reliées aux facteurs de structure par la relation suivante:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \quad (\text{II. 18})$$

La résolution d'une structure revient à déterminer la fonction de densité électronique  $\varphi(x, y, z)$  en tout point de la maille définie par:

$$\varphi(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (\text{II. 19})$$

Le facteur de structure peut s'exprimer en fonction de la densité électronique dans la maille par la relation:

$$F = V \iiint \varphi(x, y, z) \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) dx dy dz \quad (\text{II. 20})$$

où  $V$  est le volume de la maille.

Le facteur de structure calculé  $F_{cal}$  s'écrit :

$$F_{cal} = \sum_n f_j \exp[ -2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) dx dy dz ] \quad (\text{II. 21})$$

Avec  $n$  est le nombre des  $j$  atomes de la maille,  $F_j$  le facteur de diffusion atomique et  $x_j, y_j, z_j$  sont les coordonnées atomiques.

$F_{cal}$  est en général un nombre complexe affecté, d'une amplitude  $|F_{cal}|$  et d'une phase  $\phi_{cal}$

Ainsi, connaissant la nature et la position des atomes dans la maille du cristal, on sait calculer l'amplitude diffractée et il est intéressant de comparer les valeurs observées et calculées des facteurs de structure. Pour cela, les cristallographes ont défini le facteur de reliabilité  $R$ :



$$R = \frac{\sum |F_{obs} - |F_{cal}||}{\sum |F_{obs}|} \quad (\text{II. 22})$$

La sommation étant effectuée sur toutes les réflexions  $hkl$ . Le facteur de reliabilité prend des valeurs d'autant plus faible et proches de zéro que la structure calculée se rapproche de la structure réelle.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la résolution des structures.

### II. 3. 2. 1 Méthodes de l'atome lourd ou de Patterson (Méthodes physiques)

Cette méthode utilise la fonction de Patterson définie par:

$$P_{pqr} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l I_{hkl} \exp[-2\pi i(hp + kq + lr)] \quad (\text{II. 23})$$

Cette fonction présente l'avantage de ne pas dépendre des phases. Les nœuds du réseau formé par la fonction de Patterson sont des centres de symétrie pour cette fonction que le cristal soit centro- ou non centrosymétrique. En prenant l'origine à l'un de ces nœuds, la relation précédente se simplifie:

$$P_{pqr} = \frac{2}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl}^2 \cos 2\pi(hp + kq + lr) \quad (\text{II. 24})$$

$P_{pqr}$  sont des coordonnées d'un point de la maille.

$P_{pqr}$  présentent des valeurs non nulles lorsque  $pqr$  correspondent à l'extrémité d'un vecteur interatomique.

$p = x_i - x_j$ ;  $q = y_i - y_j$ ;  $r = z_i - z_j$ ; avec  $x_i, x_j, y_i, y_j, z_i, z_j$  les coordonnées de deux atomes  $i$  et  $j$  du cristal.

La fonction présente à l'origine et aux nœuds du cristal des maxima dont les hauteurs sont proportionnelles à la somme des carrés des numéros atomiques de tous les atomes du modèle :

$$P_{pqr} \propto \sum Z_i^2 \quad (\text{II. 25})$$



Les autres maxima se placent aux extrémités des vecteurs liés à l'origine et équipolents aux vecteurs interatomiques de la structure. Ces maxima, appelés pseudo-atome, sont à peu près proportionnels au produit des numéros atomiques, séparés par le vecteur correspondant:

$$P_{pqr} \propto \sum Z_i Z_j \quad (\text{II. 26})$$

La connaissance des pics permettra de localiser les autres atomes de la molécule ; de même que l'analyse des lignes et des pics de Harker permet de confirmer le groupe d'espace.

La méthode de l'atome lourd est très utile lorsque la molécule étudiée contient un ou deux atomes lourds, mais son interprétation devient rapidement compliquée dans le cas des molécules organiques où le nombre d'atomes lourds est grand.

### II. 3. 2. 2 Méthodes directes ou méthodes mathématiques

Les méthodes directes sont essentiellement basées sur des processus de probabilité et de statistiques permettant d'évaluer un certain nombre de signes (cas de centrosymétrique) ou de phases (cas de non centrosymétrique)

#### Statistique de Wilson

La difficulté pour appliquer des méthodes statistiques à un échantillon expérimental paraît évidente du fait de la décroissance des facteurs de diffusion atomique en fonction de  $\sin\theta/\lambda$ .

$$F_{hkl} = \sum f_j \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (\text{II. 27})$$

$f_j$ : facteur de diffusion atomique.

$$f_j = \sum f_{j0} \exp\left[-B_j \left(\frac{(\sin\theta)^2}{\lambda^2}\right)\right] \quad (\text{II. 28})$$

$B_j$ : facteur d'agitation thermique qui permet de tenir compte du mouvement de vibration des atomes à l'intérieur du cristal.

La statistique de Wilson ne fait aucune hypothèse tant sur la nature que sur l'agitation des atomes. Elle est fondée sur une répartition aléatoire des atomes dans la maille. Elle donne un même poids à tout  $F_{hkl}$  quel que soit l'angle  $\theta$

Pour une répartition aléatoire des atomes dans le cristal, la statistique de Wilson permet une première estimation du facteur d'agitation  $B$  et du facteur d'échelle  $K$ .

$$|F_{obs}| = K|F_{obs}| \quad (\text{II. 29})$$

La statistique de Wilson permet de calculer la valeur moyenne de  $I_{hkl}$ .

$$\langle I_{hkl} \rangle = \sum f_j^2 \quad (\text{II. 30})$$

La composition de  $I_{hk}$  à sa valeur moyenne attendue conduit à la définition de structure normalisée  $E_{hkl}$

$$E_{hkl}^2 \propto \sum \frac{\langle I_{hkl}(obs) \rangle}{I_{hkl}(statis)} \quad (\text{II. 31})$$

Les facteurs ont une certaine commodité mathématique dans leur utilisation dans les calculs de probabilité. Leur avantage particulier est qu'ils permettent la normalisation de toutes les classes de réflexions à une base commune, d'autant plus qu'ils ne dépendent plus de l'angle de diffraction, ce qui permet d'éviter des sources d'erreurs.

Les valeurs de  $E_{hkl} < 1$  sont particulièrement intéressantes, elles correspondent en effet à des intensités dont la valeur s'écarte sensiblement de la valeur attendue pour une distribution aléatoire des atomes, elles traduisent ce que l'on peut appeler un fait structural.

## II.4 Références

- [1] B.N. Figgis, J. Lewis, *Technique In Inorganic Analysis*, Interscience, New York, (1965).
- [2] B.N. Figgis, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* (1958) 4190.
- [3] E. Konig, *Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds*, Springer-Verlag, Berlin-heinderberg, New York, (1966).
- [7] V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Pentice Hall, Englewood Cliffs, (1962).
- [4] J. Bard, L.R. Faulkner, *Elektrochemical methods*, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- [5] P.T. Kissinger, W.R. Heinemann, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, M. Dekker, New York and Basel, (1984).
- [6] A.M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, M. Dekker, Inc., New York, (1980).
- [7] R. Ouahes, *Eléments de radiocristallographie*, Office de Publications Universitaires, (1995).
- [8] F. Kadri, *Etude structurale par diffraction des RX et par modélisation moléculaire de quelques complexes de Ni(II) dérivés de semi- et thiosemicarbazones*, Mémoire de magister en chimie physique, Université de Tlemcen, (2004).





# Chapitre III

**Synthèse et étude spectroscopiques et pH-métriques des  
ligands dérivés de semi- et thiosemicarbazones.**

**(Publications n° 1 et 2)**



### III. A- SPECTROSCOPIC STUDIES OF DIACETYLMONOXIME SEMI-AND THIOSEMICARBAZONES

Y. HAREK

*Département de Chimie, Institut des Sciences Exactes, Université de Tlemcen,  
B. P.119 Tlemcen 13000, Algérie*

A.K.T. MAKI and M.M. MOSTAFA\*

*Chemistry Department, Faculty of Science, Sebha University, B.P 1875, Libya*

#### III. A. 1 Résumé

Les études spectroscopiques (IR, UV et RMN-<sup>1</sup>H) et pH-métriques relatives au diacétylmonoxime semi- et thiosemicarbazone ont été réalisées. Lors de cette étude nous avons pu, dans un premier temps, isoler et identifier deux nouveaux composés dérivés du diacétylmonoxime. Ensuite, nous nous sommes penchés sur l'étude de l'effet des groupements fonctionnels adjacents aux groupements carbonyle ou thiocarbonyle sur le processus d'énolisation. Enfin, nous avons discuté du rôle du solvant sur l'énolisation de ces groupes.

#### III. A. 2 Abstract

Spectroscopic studies (IR, UV, <sup>1</sup>H-NMR) and pH measurements of diacetylmonoxime semi- and thiosemicarbazones have been investigated. Two different compounds derived from diacetylmonoxime were isolated and characterized. The effect of the functional groups adjacent to the carbonyl and the thiocarbonyl groups on the enolization process is investigated. Also, the role of the solvents on the enolization is discussed.



### III. A. 3 Introduction

Diacetylmonoxime thiosemicarbazone is effective, against vaccinia infections in mouse [1], and probably acts by removing some essential metal ions from the vaccinia virus chelation [2]. Also, studies of thiosemicarbazones are of great interest due to their pharmacological activities [3, 4]. Moreover, no work has been reported in literature concerning either the isolation of the two compounds derived from diacetylmonoxime semicarbazone or the characterization of those compounds. Accordingly, the present paper deals with the characterization of diacetylmonoxime semi- and thiosemicarbazones using different spectroscopic technique

### III. A. 4 Experimental

Diacetylmonoxime thiosemicarbazone (DMTSC) was prepared by refluxing an equimolar amounts of thiosemicarbazide and diacetylmonoxime in absolute ethanol for 2 hrs. The white product (m.p., 198°C) was obtained by crystallization from absolute ethanol several times. On the other hand, two different compounds were obtained by refluxing equimolar amounts of diacetylmonoxime and semicarbazide hydrochloride in absolute ethanol. The white crystals (m.p., 245°C) were isolated by refluxing the reactants for 2 hrs on a water bath while the violet crystals (m.p., >280°C) were obtained by heating the reaction mixture on a hot plate for 6 hrs. The two compounds are insoluble in most common organic solvents but the solubility of the white compound in DMSO is much greater in comparison to the violet compound. Generally, the compounds were purified by successive washing with hot ethanol to remove the excess of the reactants.

#### *Physical measurements*

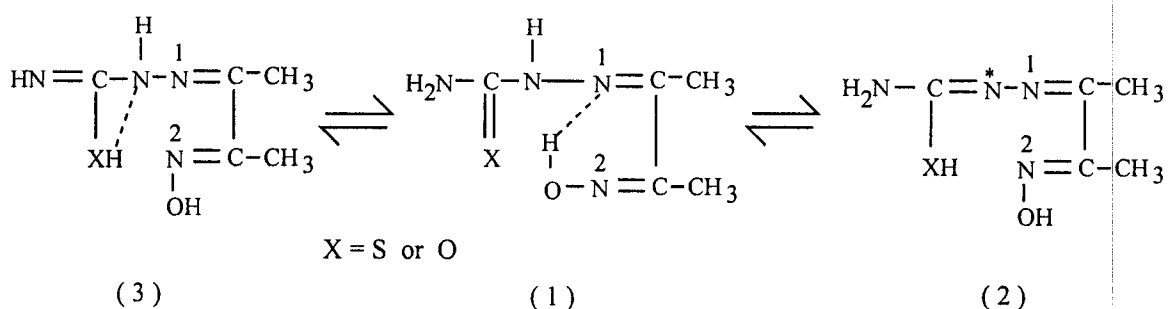
The analyses of carbon, hydrogen and nitrogen contents were performed by the Microanalytical Unit at Cairo University, Egypt. The infrared spectra as KBr discs were recorded on a Perkin-Elmer 1430 and Pye Unicam SP.3.300 spectrophotometers. Electronic spectra in nujol mulls and/or DMSO were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 3B and Perkin-Elmer 550.S spectrophotometers. <sup>1</sup>H-NMR spectra of



the pure compounds were carried out on a Brücker (250 MHz) at Paris (XI) university, France. Finally the pH titrations were measured on a Tacussel pH meter model N. 75.

### III. A. 5 Results and discussion

Both diacetylmonoxime semi- and thiosemicarbazones are mainly exist in two of the three tautomeric forms (1-3).



The infrared spectrum of DMTSC in KBr suggests that structure (1) is the most predominant form in the solid state. This proposal is suggested on the basis of the absence of any band in the 2500-2600  $\text{cm}^{-1}$  region assigned to  $\nu(\text{SH})$  vibration [5].

Also, the observation of a bands at 1455, 1285, 1010 and 775  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to thioamide I, II, III and IV bands [6], respectively. Moreover, the spectrum shows three strong bands at 3430, 3250 and 3170  $\text{cm}^{-1}$  assigned to  $\nu_a(\text{NH}_2)$ ,  $\nu_s(\text{NH}_2)$  and  $\nu(\text{NH})$  vibrations, respectively. The bands observed at 1650, 1600, 1535, 1020 and 940  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to  $\nu(\text{C}=\text{N}^1)$ ,  $\beta(\text{NH}_2)$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N}^2)$ ,  $\nu(\text{N}-\text{N})$  and  $\nu(\text{N}-\text{O})$  vibrations [7], respectively.

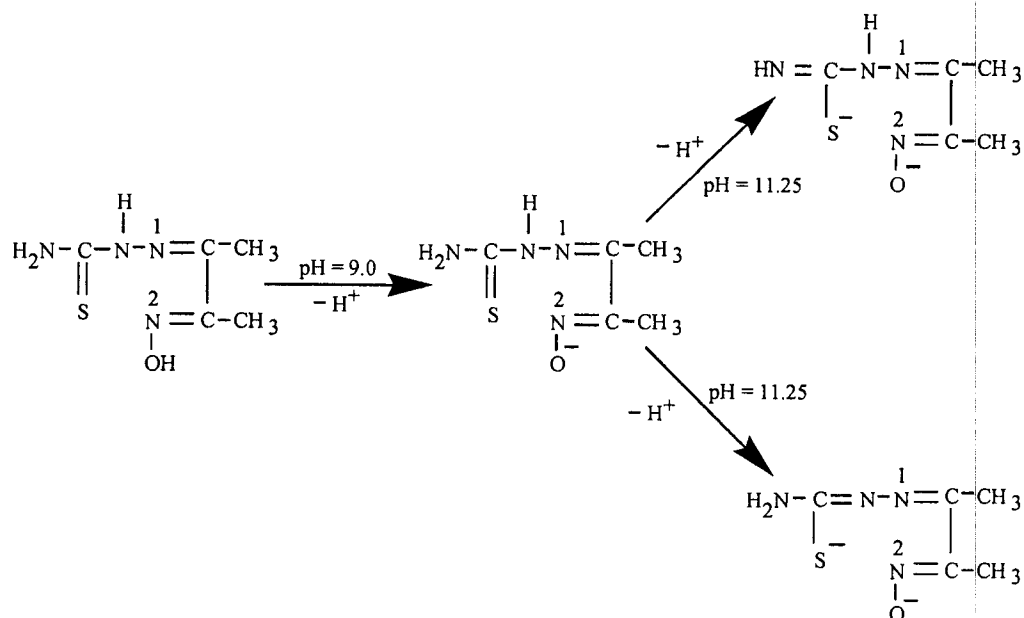
Finally, the two bands at 3040 and 2940  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to  $\nu(\text{OH})$  free and  $\nu(\text{OH})$  (hydrogen bonded), respectively. This observation together with the existence of weak broad bands in the 1900-1700  $\text{cm}^{-1}$  region is taken as evidence for the presence of intramolecular hydrogen bonding of the type (O-H..N) [8].

The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of DMTSC in  $d_6\text{-DMSO}$  shows the absence of any signals due to the  $\text{NH}_2$  group. This suggests that the enolization process may occur through the  $\text{NH}_2$  group (3). The signals observed at 11.60, 10.25, 8.15 and 7.80 ppm,

downfield of TMS, with equal integration are assigned to  $\delta(\text{OH})$ ,  $\delta(\text{NH})$ ,  $\delta(\text{HN}=\text{C})$  and  $\delta(\text{SH})$ , respectively. The observation of the SH signals at higher value is mainly due to the presence of intramolecular hydrogen bonding of the type (S-H...N). All these signals are obscured upon adding  $\text{D}_2\text{O}$ . On the other hand, the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of DMTSC in  $\text{CD}_3\text{CN}$  shows five signals at 11.31, 9.86, 8.18, 7.52 and 3.13 ppm. The integration as well as the position of the latter signal (3.13 ppm) indicates the presence of the  $\text{NH}_2$  group in this solvent. The former four signals are assigned to  $\delta(\text{OH})$  (hydrogen bonded),  $\delta(\text{NH})$  (hydrogen bonded),  $\delta(\text{OH})$  (free) and  $\delta(\text{NH})$  (free), respectively. All these foundations suggest the existence of DMTSC in  $\text{CD}_3\text{CN}$  in the thioketo form (1).

The UV spectrum of DMTSC in DMSO exhibits three bands at 370, 350 and 268 nm assigned to the  $n \rightarrow \pi^*$  transitions of  $\text{C}=\text{NH}$ ,  $\text{C}=\text{N}^1$  and  $\text{C}=\text{N}^2$  groups, respectively. The absence of any band at the high wavelength region due to the CS group is taken as additional evidence for the enolization of the thioketo group in DMSO through the adjacent  $\text{NH}_2$  group rather than the NH group. Also, the three intense bands observed at 362, 320 and 260 nm are assigned to  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions of the  $\text{C}=\text{NH}$ ,  $\text{C}=\text{N}^1$  and  $\text{C}=\text{N}^2$  groups, respectively. The UV results coincide with the  $^1\text{H-NMR}$  studies.

The pH titration curve of 10 ml of ethanolic solution of DMTSC ( $10^{-3}$  M) with  $10^{-2}$  M of NaOH at room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) shows two inflection points at pH = 9.0 and 11.25. Those two values correspond to the consumption of 1 mole and 2 mole of NaOH per 1 mole of DMTSC, respectively. Also, this indicates that the deprotonation of DMTSC proceeds through two steps. The displacement of the first proton (pH=9.0) occurs through the oxime group while the second proton is replaced through the enolized thioketo group either from the  $\text{NH}_2$  or NH groups as shown below:



The infrared spectra of both the violet and white compounds derived from DMSC are more or less the same. The spectra show bands at 1665, 1630, 1600, 1570, 1500, 1020 and 940  $\text{cm}^{-1}$  assignable to  $\nu(\text{CO})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N}^1)$ ,  $\beta(\text{NH}_2)$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N}^2)$ ,  $\nu(\text{O}-\text{C}-\text{N})$  [9],  $\nu(\text{N}-\text{N})$  and  $\nu(\text{NO})$  vibrations, respectively. Also, the bands at 3460, 3330, 3190, 3060 and 2920  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to  $\nu_a(\text{NH}_2)$ ,  $\nu_s(\text{NH}_2)$ ,  $\nu(\text{NH})$ ,  $\nu\text{OH}$  (free) and  $\nu(\text{OH})$  (hydrogen bonded), respectively. Moreover, the observation of weak broad bands in the 2400 - 2800  $\text{cm}^{-1}$  region suggests the existence of hydrogen bonding of the type (O-H...N) [8] as mentioned earlier in DMTSC (1).

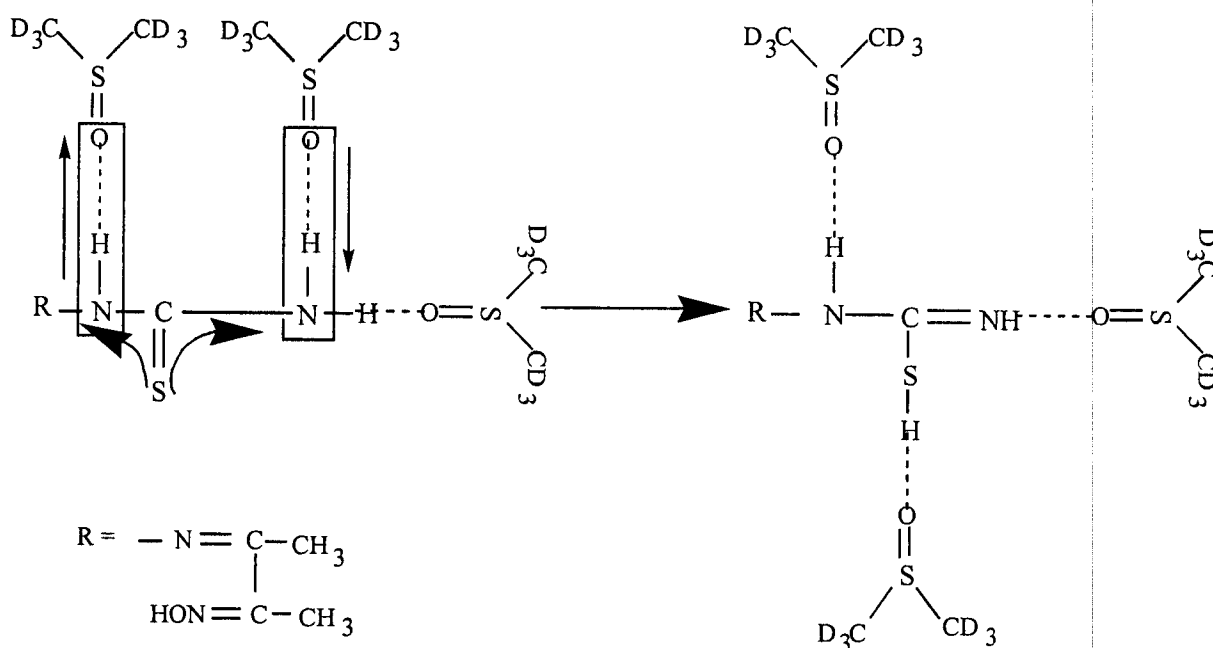
The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the white compound (DMSC) in  $d_6$ -DMSO shows three signals at 11.40, 9.40 and 6.25 ppm. The former two signals with an equal integration are assigned to  $\delta(\text{OH})$  and  $\delta(\text{NH})$ , respectively. The integration of the third signal is twice that of OH or NH and corresponds to  $\text{NH}_2$ . The signal at 2.00 ppm with an integration equal to six protons is assigned to  $\delta(\text{CH}_3)$ . All the signals except that of the  $\text{CH}_3$  group disappear upon deuteration.

The UV spectrum of the white compound (DMSC) in DMSO shows three bands at 378, 336 and 290 nm assignable to the  $n \rightarrow \pi^*$  transitions of the  $(\text{C}=\text{N}^*)$ ,  $(\text{C}=\text{N}^1)$  and  $(\text{C}=\text{N}^2)$  groups, respectively. The bands observed at 390, 326 and 276 nm are assigned to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions of the  $(\text{C}=\text{N}^*)$ ,  $(\text{C}=\text{N}^1)$  and  $(\text{C}=\text{N}^2)$  groups, respectively. All these observations suggest structure (2) for the white compound.

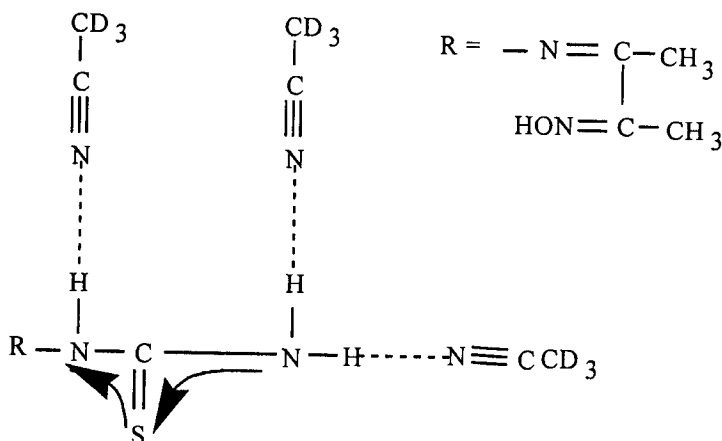
The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the violet compound in  $d_6\text{-DMSO}$  shows the same three signals observed in the white compound but two doublet signals at 11.65 ppm are assigned to  $\delta(\text{OH})$ . Also, a singlet signals at 9.45 and 6.45 ppm are assigned to  $\delta(\text{NH})$  and  $\delta(\text{NH}_2)$ , respectively. This suggests that the violet compound contains two types of OH with a ratio of 1:2. This foundation is explained on the basis of the existence of a mixture of (1) and (2) within the violet compound.

Finally, it is interesting to shed some light on the  $^1\text{H-NMR}$  spectra of DMTSC and DMSC and the way of enolization in  $d_6\text{-DMSO}$  and  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Doubtless, the results show that DMTSC favours structure (3) in  $d_6\text{-DMSO}$  and structure (1) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . The electronegativity of the atoms within the organic compounds as well as the donor number (DN) of the solvents used [10] are the main factors affecting the enolization process.

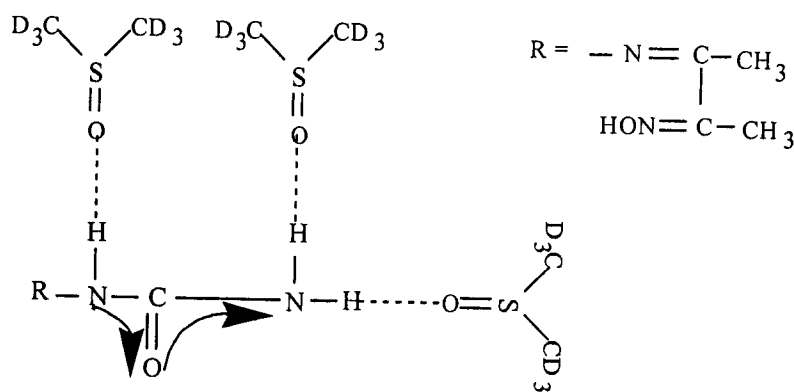
In case of DMTSC, the high electronegativity of the nitrogen atom (NH) in comparison of the sulphur atom (CS) assists mainly in the withdrawal of the electron density from sulphur to the nitrogen atom. Also, the high donor number (29.8) of DMSO helps to a great extent for the continuous withdrawal of electrons via intermolecular hydrogen bonding as well as the strengthening of (N-H...O) bond as shown below:



The existence of intermolecular hydrogen bonding explains the presence of the SH, NH and C=NH signals at high values, downfield, of TMS. Also, it explains together with the effect of the electronegativity, the enolization of the thioketo group through the NH<sub>2</sub> rather than the NH group. In contrary, the low donor number (14.1) of acetonitrile assists in weakening the intermolecular hydrogen bonding (N-H...N) and hence the flow of electrons is reversed to that observed in case of DMSO. The equilibrium occurs between the effect of withdrawal of electrons through the electronegativity and the donor property via the intermolecular effect as shown below:



All these foundations support the existence of structure (1) in CD<sub>3</sub>CN. Also, we believe that the weak intermolecular hydrogen bonding has no effect on the location of NH<sub>2</sub> signal. On the other hand, DMSC in d<sub>6</sub>-DMSO shows that structure (1) is the most favourable one. The high electronegativity of the oxygen (CO) in comparison to the nitrogen (NH) as well as the high value of DN for DMSO is taken as additional evidence for structure (1). The intermolecular hydrogen bonding as well as the strengthening of (N-H...O) bond as shown below:





### III. A. 6 References

- [1] R.L. Thompson, J. Davis, R.B. Russell and G. H.Hitchings, *Proc. Soc. Exptl. Bio. Med.*, **84**, 496 (1953).
- [2] D.D. Perrin, *Topics in Current Chemistry*, **64**, 181 (1976).
- [3] M.A. Ali and S.E. Liningstone, *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 101 (1974).
- [4] M.J.M. Campbell, *Coord. Chem. Rev.*, **15**, 279 (1975).
- [5] L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London (1958).
- [6] N.B. Colthup, L.H. Day and S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York (1964).
- [7] J.R. Ferraro and W.R. Walker, *Inorg. Chem.*, **4**, 1382 (1965)
- [8] J.I. Bullock and H.A. Tajmir-Riahi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **34**, (1978).
- [9] M. Masui and H. Ohmorie, *J. Chem. Soc., A*, 153 (1969).
- [10] V. Gutmann, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **27**, 59 (1972).



### III. B- SPECTROSCOPIC STUDIES OF SOME SEMI-AND THIOSEMICARBAZONES DERIVED FROM SALICYLALDEHYDE, CINNAMALDEHYDE AND PYRAN-3-ALDEHYDE

Y. HAREK

*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, B.P. 119, Tlemcen, Algeria*

A.K.T. MAKI and M.M. MOSTAFA

*Chemistry Department, Faculty of Science, Sebha University, B.P. 18758, Sebha, Libya*

#### III. B. 1 Résumé

La nature et la structure quelques dérivés de semi- et thiosemicarbazones ont été déterminées par spectroscopies IR, UV et RMN-<sup>1</sup>H et par mesures pH-métriques. Cette étude nous a permis de montrer, qu'hormis le ligand dérivé du salicyaldéhyde thiosemicarbazone, tous les autres composés existent principalement, aussi bien en solution qu'à l'état solide, sous la forme cétonique et/ou thionique. L'investigation du ligand faisant exception a révélé la présence, en solution, de la forme thiolique. De plus, les résultats ont montré que l'énéthiolisation se fait plutôt *via* le groupement -NH<sub>2</sub> qu'à travers le groupe -NH.

#### III. B. 2 Abstract

The structure and nature of some semi- and thiosemicarbazone derivatives are investigated by spectral (IR, UV, <sup>1</sup>H-NMR) and pH studies. All the title compounds exist mainly in keto and/or thione forms either in the solid or liquid states except that derived from salicylaldehyde thiosemicarbazone. This compound exhibits mainly the presence of the enethiol form in DMSO rather than the thione structure. Also, the results show that the enethiolization proceeds *via* the -NH<sub>2</sub> group rather than the -NH-group.

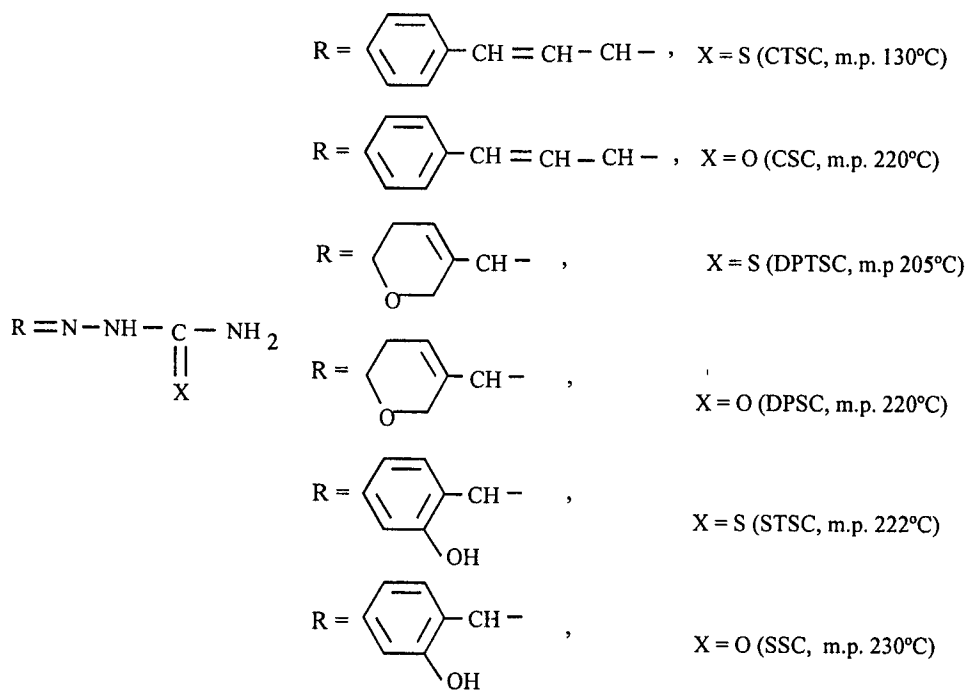


### III. B. 3 Introduction

In a continuation of our earlier work [1], we report herein the characterization of some semi- and thiosemicarbazone compounds by spectroscopic methods. The lack of any data concerning these compounds in literature leads us to continue these studies. Moreover, to find a correlation between the substituent effect in the N-position (azomethine) and the behaviour of these compounds whether in the solid or solution states. The role of the solvent on the enolization and/or intermolecular hydrogen bonding on the thione-enethiol and/or keto-enol tautomerisms is discussed.

### III. B. 4 Experimental

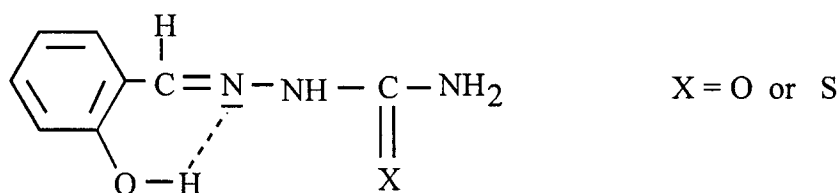
All the compounds under investigation (Scheme-1) were synthesized by refluxing an equimolar amounts of semicarbazide hydrochloride and/or thiosemicarbazide with the corresponding aldehyde in absolute ethanol. The reaction mixture was held under reflux for 2 hrs. The solid products were filtered hot, washed several times with hot ethanol and finally preserved in a vacuum desiccator over silica gel.



All physical measurements were carried out as reported earlier [1].

### III. B. 5 Results and discussion

The infrared spectra of STSC and SSC in KBr confirm that the two compounds mainly exist in the thione and keto form, respectively, as shown below:



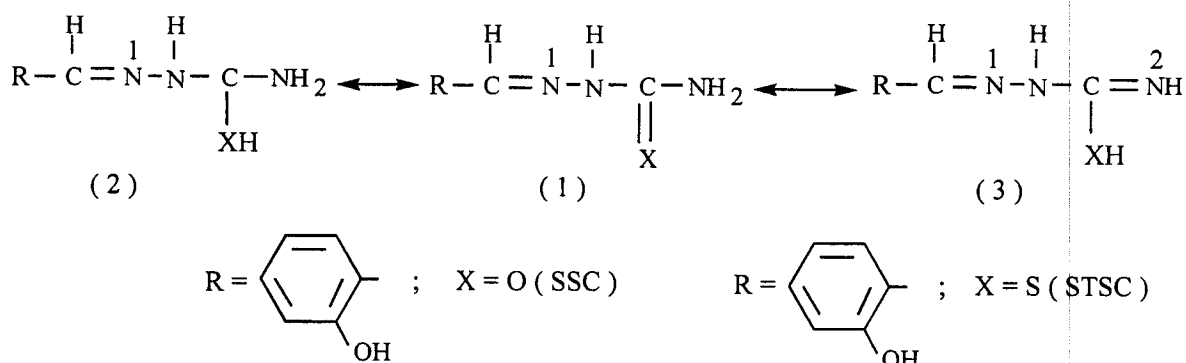
Also, the results suggest the presence of intramolecular hydrogen bonding between the azomethine nitrogen and the OH phenolic while the obscure of any type of hydrogen bonding (inter- or intra-) through the carbonyl or thiocarbonyl groups.

The existence of hydrogen bonding is proposed on the basis of the following evidence: The absence of any bands above  $3500\text{ cm}^{-1}$  assigned to the free OH phenolic ; the observation of weak broad bands in the  $2000 - 1800\text{ cm}^{-1}$  and  $2800 - 2400\text{ cm}^{-1}$  regions assignable to intramolecular hydrogen bonding of the type O-H...N [2] ; the existence of a band at  $2900\text{ cm}^{-1}$  assigned to  $\nu(\text{OH})$  (hydrogen bonded) vibration ; also, the observation of a strong band at  $1700\text{ cm}^{-1}$  assigned to  $\nu(\text{CO})$  vibration in case of SSC while four bands at  $1410, 1365, 1110$  and  $760\text{ cm}^{-1}$  assignable to the thioamide I, II, III, and IV bands [3] in the spectrum of STSC are taken as additional evidence for the structure shown above.

The  $^1\text{H-n.m.r.}$  spectrum of STSC in  $d_6$ -DMSO shows three singlet signals with equal integration at 11.40, 9.90 and 8.15 ppm, downfield of TMS, assignable to  $\delta(\text{OH})$ ,  $\delta(\text{NH})$ , and  $\delta(\text{SH})$ , respectively. The position of these signals suggests the existence of intramolecular hydrogen bonding for the OH phenolic. This data coincides with that repeated earlier [4, 5]. All these signals disappear upon adding  $\text{D}_2\text{O}$ . The signals at 8.40 (singlet), 7.25 (triplet), 7.90 (doublet) and 6.90 (quartet) ppm are assigned to the protons of  $-\text{HC}=\text{N}^1$ ,  $-\text{C}=\text{N}^2\text{H}$  and the phenyl groups, respectively, and remain upon deuteration.

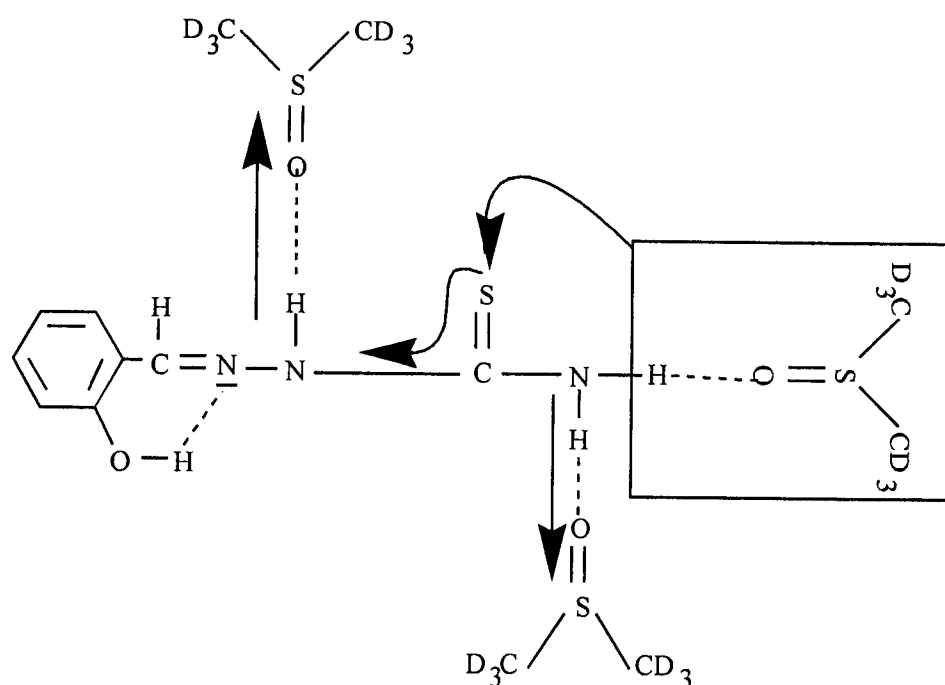
Both STSC and SSC may exist in one of the three tautomeric forms (1-3) (Scheme -2) but the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the former in  $d_6$ -DMSO shows that enethiolization

process proceeds mainly through the  $\text{-NH}_2$  group rather than the  $\text{-NH-}$  group (3). This behaviour is similar to that reported earlier by us [1].



Scheme- 2

On the other hand, the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of SSC in  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  is quite different from that of STSC. The spectrum shows two singlets signals with equal integration at 10.25 and 10.00 ppm assignable to  $\delta(\text{OH})$ , and  $\delta(\text{NH})$ , respectively, and disappear upon deuteration. The observation of a signal with twice integration to that of the OH is assigned to  $\delta(\text{NH}_2)$  which disappears upon adding  $\text{D}_2\text{O}$ . The signals at 8.25 (singlet), 7.80 (doublet), 7.20 (triplet) and 6.80 (triplet) ppm assigned to the protons of the  $\text{-CH=N-}$  and phenyl group, respectively, and are remaining upon deuteration. This confirms, that structure (1) is the most favourable for SSC in  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ . In order to explain this counteraction and phenomenon, we have to take into consideration the inductive and resonance effects as well as the existence or absence of any type of hydrogen bonding. Firstly, in case of STSC, the inductive effect displaces the electrons from the thioketo to the NH group. The existence of intramolecular hydrogen bonding between of  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  and both  $\text{-NH-}$  and  $\text{-NH}_2$  groups are shown in Scheme -3. Two of these bonding cancel each other while the third reinforces the inductive effect and helps the enethiolization process.



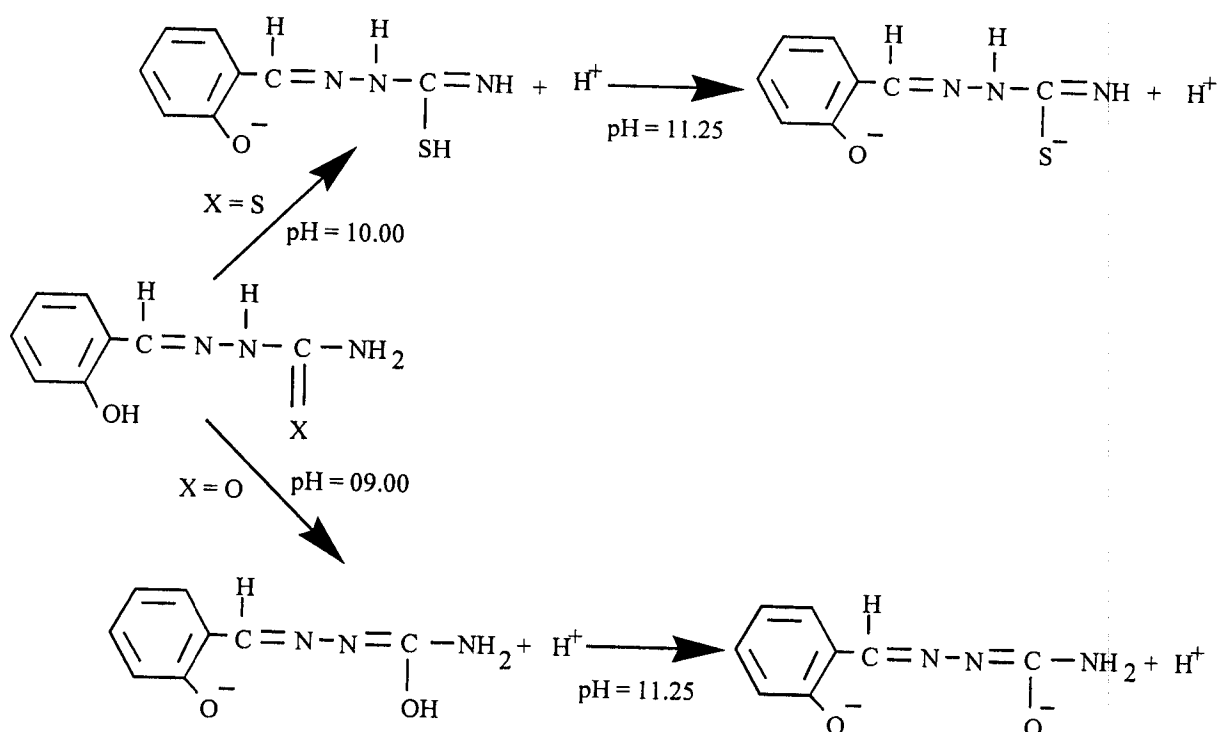
Scheme -3

The vice versa is true in case of CSC in which the inductive effect displaces the electrons from the NH group to the carbonyl oxygen. Consequently, the intermolecular hydrogen bonding assists also for the electrons withdrawal towards the carbonyl oxygen. So, all these results suggest that if the enolisation occurs it will proceed through the  $-NH-$  rather than the  $NH_2$  group.

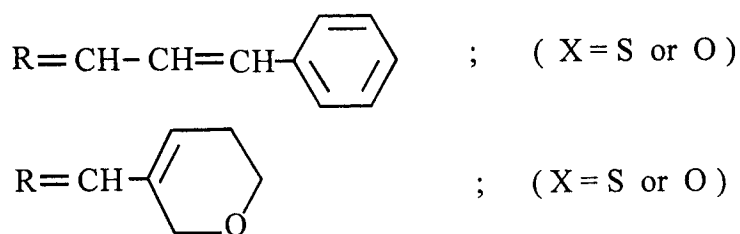
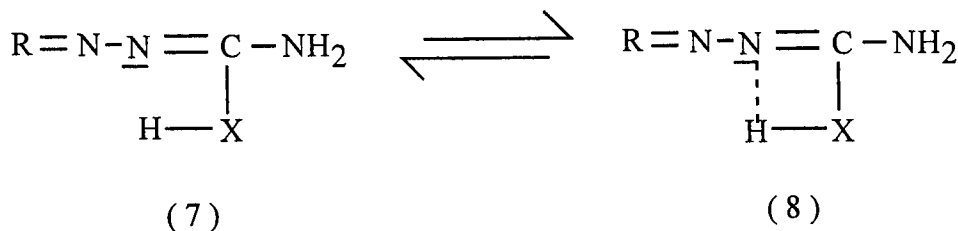
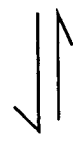
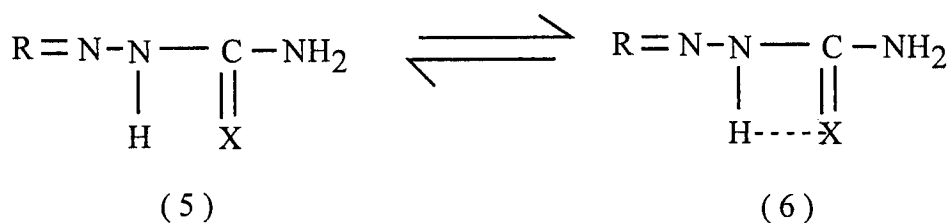
The UV spectrum of STSC in DMSO shows an equilibrium between structures (1) and (3). The six bands at 490, 456, 410, 390, 356 and 334 nm are assigned to  $n \rightarrow \pi^*(C=S)$ ,  $n \rightarrow \pi^*(-HC=N^1-)$ ,  $n \rightarrow \pi^*(-C=N^2H)$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*(C=S)$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*(-HC=N^1-)$  and  $\pi \rightarrow \pi^*(-C=N^2H)$  transitions, respectively. On the contrary, the results in case of CSC shown an equilibrium between structures (1) and (2) in DMSO. The bands at 394, 370, 318, 292, 270 and 256 nm are assigned to  $n \rightarrow \pi^*(C=O)$ ,  $n \rightarrow \pi^*(-HC=N^1-)$ ,  $n \rightarrow \pi^*(-N=C-OH)$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*(C=O)$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*(-CH=N^1)$  and  $\pi \rightarrow \pi^*(-N=C-OH)$  transitions, respectively. It is interesting to point out that the  $n \rightarrow \pi^*$  transition for the thiocarbonyl is observed at higher wavelength (490 nm) in comparison to the carbonyl (394 nm) and coincides with the data mentioned in literature [6, 7]. The observation of thiocarbonyl group in

DMSO in the UV spectrum while the obscure of this group, in  $d_6$ -DMSO, in the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum explained on the basis of the high inductive effect of  $d_6$ -DMSO in comparison to DMSO.

The pH titration curves of STSC and SSC show two inflection points for each and correspond to the consumption of one and two moles of NaOH per 1 mole of each compound. Those two points are observed at pH = 10.00 and 11.25 for STSC while at pH = 9.00 and 11.25 for SSC. The low pH value for the first point in case of SSC comparing to STSC is mainly due to both the inductive and resonance effects. Consequently the proton of the OH phenolic in case of SSC is more acidic than that of STSC. The deprotonation process for each compound proceeds through two steps as follows:



On the other hand the other four compounds, DPTSC, DPSC, CTSC and CSC can exist in four tautomeric forms (5 – 8) as follows:



The IR spectra of the four compounds in KBr show that the most favourable structure in the solid state is structure (5). This proposal is suggested on the basis of the following evidences:

The observation of a sharp band in the  $3260 - 3140 \text{ cm}^{-1}$  region which is assigned to  $\nu(\text{NH})$  vibration ; also, the existence of four thioamide bands in the spectra of DPTSC and CTSC while the carbonyl band in the  $1725 - 1710 \text{ cm}^{-1}$  region in case of DPSC and CSC (Table 1) is taken as evidence for structure (7) ; the absence of any in the  $2400-1900 \text{ cm}^{-1}$  region indicates the absence of any kind of hydrogen bonding. The most important IR assignments are listed in Table 1.

The  $^1\text{H-NMR}$  spectra of DPTSC, DPSC, CTSC and CSC in  $d_6\text{-DMSO}$  are more or less the same and the results are summarized in Table 2. The observation of the  $-\text{NH}_2$  and  $-\text{NH}-$  signals at high  $\delta$  values, downfield of TMS, in case of DPTSC and CTSC than those of DPSC and CSC suggests that the intramolecular hydrogen bonding in the thiosemicarbazone is stronger than the semicarbazone. Structures (9) and (10)



represent the types of hydrogen bonding and the factors affecting the two structures.

The pH titration curves of DPTSC, DPSC, CTSC and CSC show only one inflection point for each at 11.25, 11.00, 11.00 and 10.75, respectively. The inflection point in each compound corresponds to the consumption of one mole of NaOH per one mole of the mentioned compounds. The deprotonation process proceeds mainly through the enethiolization or enolization of the thiocarbonyl or the carbonyl groups *via* the adjacent NH- and not through the -NH<sub>2</sub> group. This phenomenon is explained on the basis that the intermolecular hydrogen bonding (9 – 10) in the axial position cancels each other while the intermolecular hydrogen bonding in the horizontal position overcomes the resonance effect in the opposite direction. Consequently the net effect of enethiolization or enolisation will proceed through the -NH- group.

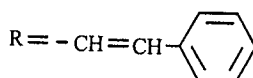
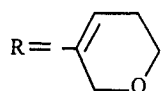
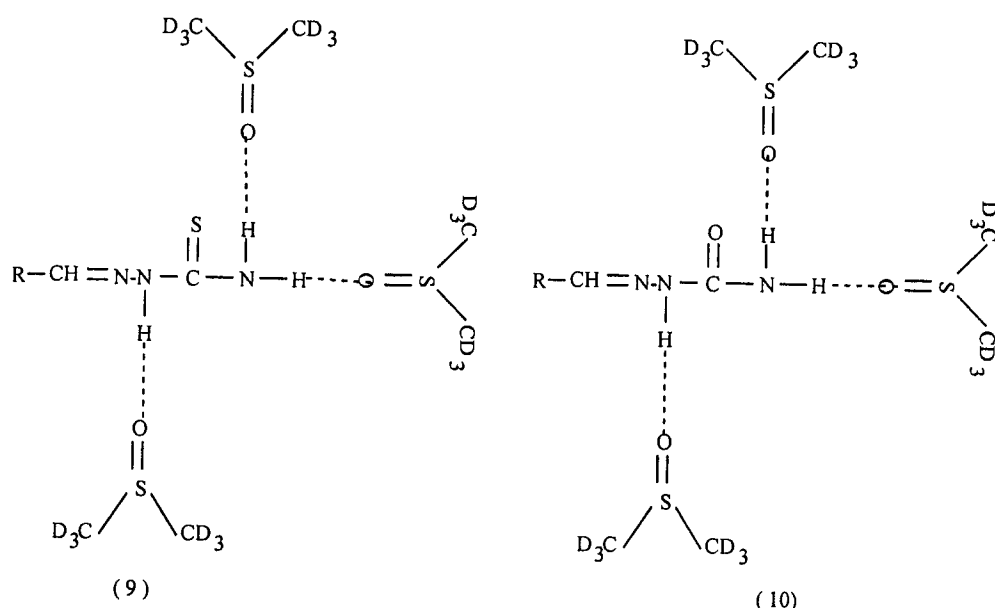


Table 1. The most important IR assignments ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Assignments	STSC	DPTSC	CTSC	SSC	DPSC	CSC
$\nu_a(\text{NH}_2)$	3440	3450	3380	3480	3460	3450
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3330	3300	3230	3360	3320	3260
$\nu(\text{NH})$	3180	3140	3140	3250	3260	3200
$\nu(\text{C=O})$	-	-	-	1700	1725	1710
$\nu(\text{C=N})$	1615	1640	1640	1630	1655	1640
$\nu(\text{C=S amide I})$	1410	1440	1440	-	-	-
$\nu(\text{C=S amide II})$	1365	1275	1300	-	-	-
$\nu(\text{C=S amide III})$	1110	1100	1090	-	-	-
$\nu(\text{C=S amide IV})$	760	795	760	-	-	-
$\nu(\text{N-N})$	950	1040	980	940	1040	980

Table 2. The  $^1\text{H}$ -NMR signals of semi-and thiosemicarbazones.

Assignments	STSC	DPTSC	CTSC	SSC	DPSC	CSC
$\delta(\text{OH})$	11.40 (s)	-	-	10.25(s)	-	-
$\delta(\text{NH})$	9.90(s)	11.20(s)	11.40(s)	10.00(s)	10.00(s)	10.20(s)
$\delta(\text{CH}=\text{N})$	8.40(s)	8.15(s)	7.90(d)	8.25(s)	7.40(s)	7.70(d)
$\delta(\text{SH})$	8.15(s)	-	-	-	-	-
$\delta(\text{C}=\text{NH})$	7.25(t)	-	-	-	-	-
$\delta(\text{NH}_2)$	-	7.60(s)	7.70(s)	6.40(s)	6.30(s)	6.30(s)
	7.90(d)	-	7.60(d)	7.80(d)	-	7.60(d)
	6.90(q)	-	7.40(q)	7.20(t)	-	7.40(q)
	-	-	-	6.80(t)	-	-
$\delta(\text{CH}=\text{CH})$	-	-	6.90(qn)	-	-	6.90(qn)
$\delta(\text{Pyran}) :$						
- CH(4)	-	6.30(s)	-	-	6.10(s)	-
- CH <sub>2</sub> (6)	-	4.30(s)	-	-	4.30(s)	-
- CH <sub>2</sub> (2)	-	3.70(t)	-	-	3.70(t)	-
- CH <sub>2</sub> (5)	-	2.15(d)	-	-	2.10(d)	-

s = singlet ; d = doublet, t = triplet ; q = quartet ; qn = quintet

### III. B. 6 References

- [1] Y. Harek, A.K.T. Maki and M.M. Mostafa, *Spectrochimica Acta*, **2**, 259 (1992)
- [2] J.I. Bullock and H.N. Tajmir-Riahi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **34**, 521 (1978).
- [3] N.B. Colthup, L.H. Day and S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.
- [4] F.W. Stacey and J.F. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 963 (1963).
- [5] O.P. Strausz, T. Hikida and H.E. Gunning, *Canad. J. Chem.*, **43**, 717 (1965).
- [6] R. Mayer, J. Morgenstern and J. Fabian, *Angew. Chem.*, **76**, 157 (1964).
- [7] J. Fabian and R. Mayer, *Spectrochim. Acta.*, **20**, 299 (1964).

# Chapitre IV

**Synthèse et étude spectroscopique et mécanistique de  
complexes de dioxouranium(VI) dérivés de ligands semi- et  
thiosemicarbazones**

**(Publication n° 3)**



**IV- SPECTROSCOPIC AND MECHANISTIC STUDIES OF DIOXOURANIUM (VI)  
COMPLEXES DERIVED FROM  
SEMI-AND THIOSEMICARBAZONE LIGANDS**

**Y. HAREK**

*Chemistry Department, Faculty of Science, Tlemcen University, Algeria.*

**A.K.T. MAKI and M.M. MOSTAFA**

*Chemistry Department, Faculty of Science, Sebha University, Libya.*

**IV. 1 Résumé**

Dans ce travail, les réactions entre l'acétate d'uranyle dihydraté et quelques thiosemicarbazones dans l'éthanol et/ou à l'état solide ont été élaborées. Dans le but de comparer l'effet du groupement carbonyle à celui du thiocarbonyle à l'égard de l'ion uranyle(VI) nous avons, de plus, synthétisé des complexes d'uranyle(VI) dérivés de quelques semicarbazones. Les complexes isolés sont ensuite caractérisés par analyses élémentaires, conductivité molaire, techniques spectroscopiques (IR, UV-Visible et RMN-<sup>1</sup>H) et esures magnétiques. Pour élucider la décomposition des ligand thiosemicarbazones lors de leur interaction avec l'ion uranyle dans l'éthanol, quelques mécanismes réactionnels ont été suggérés. Enfin, la réaction entre l'ion  $UO_2^{2+}$  (acide dur) et les dérivés de thiosemicarbazones (bases molles) à l'état solide a été mise en évidence.

**IV. 2 Abstract.**

The reaction between uranyl acetate dihydrate and some thiosemicarbazones in EtOH and/or in solid state is reported. The corresponding uranyl (VI) complexes derived from some semicarbazones were synthesized for the comparison between the effect of the carbonyl and thiocarbonyl groups towards the uranyl ion.



All the complexes are characterized by elemental analyses, molar conductivities, spectra (i. r., u. v., NMR) and magnetic measurements. Also, mechanistic studies for the complexes derived from thiosemicarbazones in EtOH are explored. Moreover, the reaction of hard acid ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) ion and the soft base as in case of thiosemicarbazone derivatives in the solid state is illustrated.

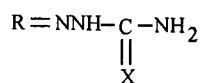
### IV. 3 Introduction

Dioxouranium (VI) ion acts as a hard acid and the thiosemicarbazone ligands behave as soft bases while the semicarbazone ligands act as hard bases. In this paper, we investigate the reaction mechanisms of some thiosemicarbazone ligands with ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) ion in liquid (EtOH) and solid states. Also, the corresponding semicarbazone ligands (hard bases) with the uranyl ion are synthesized and studies for the sake of comparison. Moreover, in continuation of our earlier work<sup>2-3</sup> and in view of the importance of these ligands due to their pharmacological activities<sup>4-6</sup>, we report herein the synthesis and characterization of some dioxouranium (VI) complexes by conventional physical, chemical and spectroscopic (i.r, u.v., NMR) methods. The structures of the dioxouranium (VI) complexes as well as the reaction mechanisms are discussed on the basis of the data obtained and our previous work<sup>2-8</sup>.

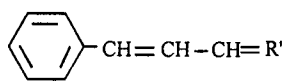
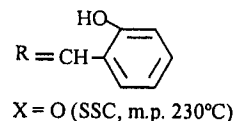
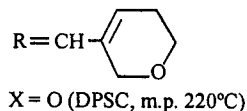
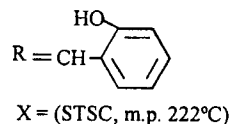
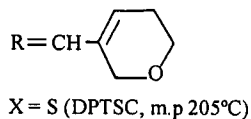
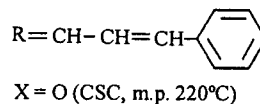
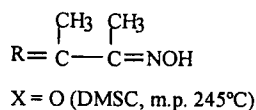
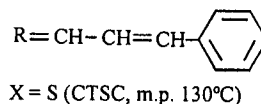
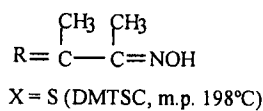
### IV. 4 Experimental

Ligands (1) were synthesized by refluxing equimolar amounts of semicarbazide hydrochloride and/or thiosemicarbazide and the corresponding aldehyde in ethanol for 2 hrs. Also, ligands (2) were prepared by refluxing equimolar amounts of cinnamaldehyde with salicyl-and/or cinnamoylhydrazines in absolute ethanol for 3 hrs. The isolated solid compounds were filtered hot, washed several times with hot ethanol and finally dried in a vacuum desiccator over silica gel. The purity of the ligands was checked by elemental analyses, TLC and spectroscopic (i.r., NMR) studies.





(1)



(2)



### Preparation of dioxouranium (VI), complexes

All the dioxouranium (VI) complexes were prepared by mixing equimolar amounts of the above mentioned ligands and the uranyl acetate dihydrate in ethanol (80%). The reaction mixture was held under for 3 hrs. We observed the evolution of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> gases, for the reactions containing thiosemicarbazone ligands, during the reflux. These gases were checked by spot test technique<sup>7-8</sup>. The isolated uranyl compounds are yellow in colour and show the absence of both nitrogen and sulphur contents.

Contrarily, the complexes separated from semicarbazones are brown in colour and show the existence of nitrogen except that derived from CSC. In order to prevent the decomposition process and the evolution of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> gases, we tried to prepare the complexes derived from thiosemicarbazone in the solid state. This method involve the mixing of equimolar amounts of thiosemicarbazones and uranyl acetate dihydrate in a porcelaine dish. The reaction mixture was kept in an oven at 160°C for 12 hrs. The



isolated brown compounds shown the presence of both sulphur and nitrogen. Generally, the isolated compounds were washed several times with hot ethanol and preserved in a vacuum desiccator over silica gel.

#### *Physical Measurements*

All measurements were carried out as reported earlier<sup>5</sup>.

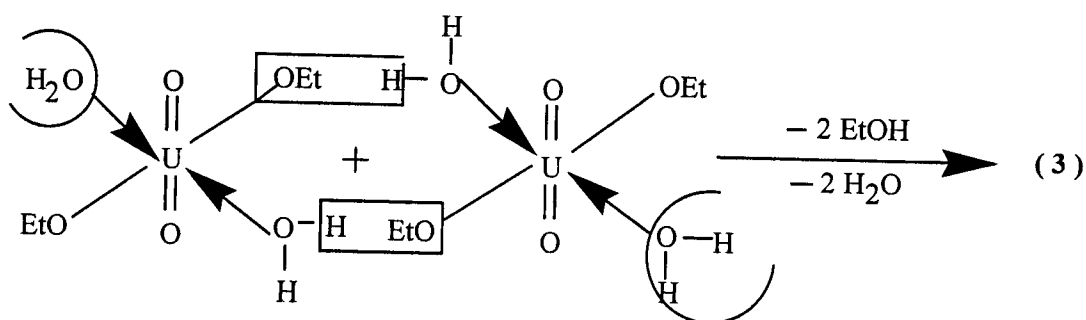
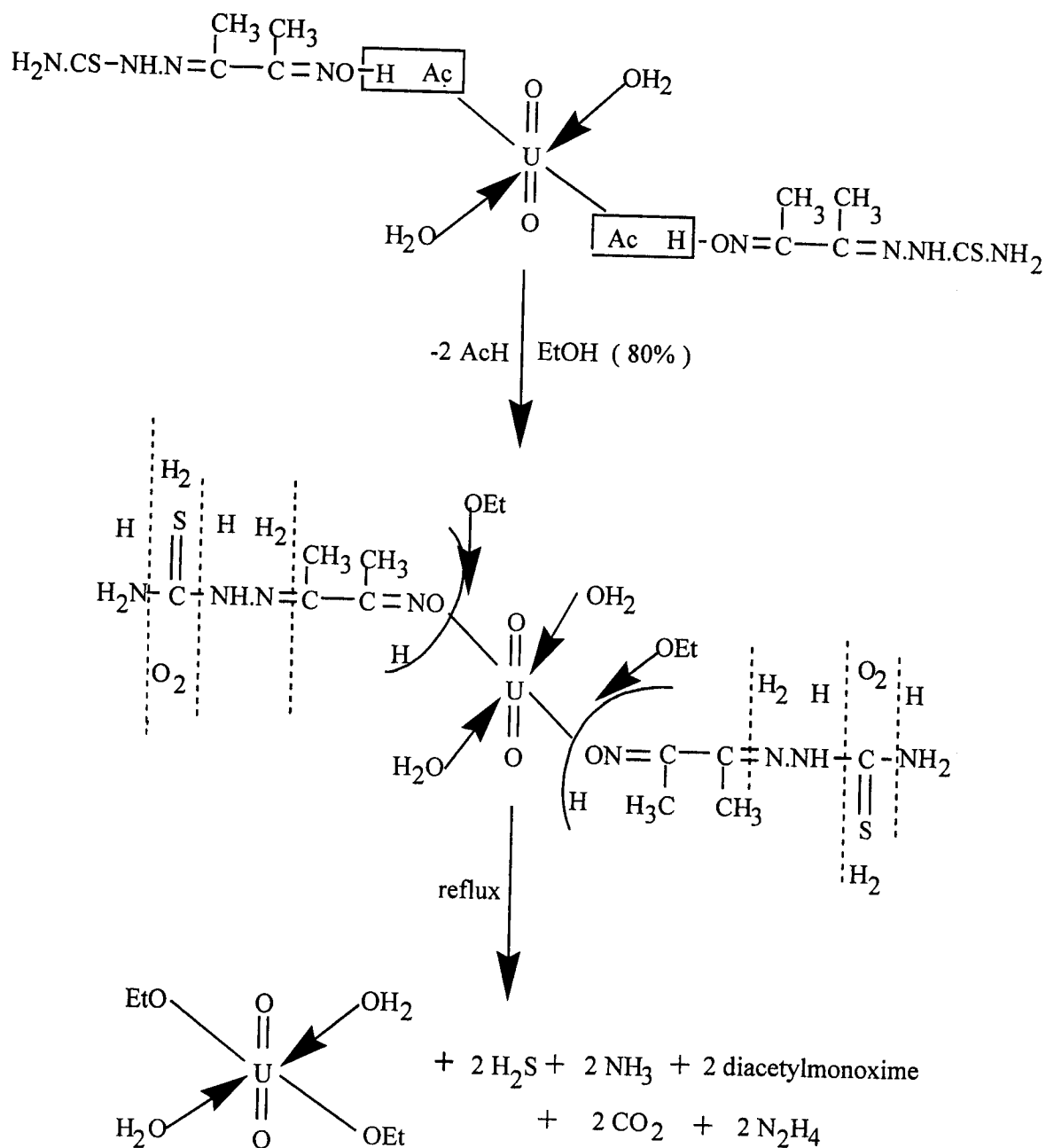
### **IV. 5 Results and Discussion**

The analyses (Table-1) of the isolated yellow compounds derived from the reaction of thiosemicarbazones and/or CSC with uranyl acetate dihydrate in EtOH, show a high percentage of uranium and the absence of both nitrogen and sulphur contents except that isolated from DPTSC which show the absence of sulphur only. Also, the yellow compounds are characterized by high melting points ( $>280^{\circ}\text{C}$ ) and insolubility in most common organic solvents including DMF and DMSO. Moreover, the i.r. spectra of these compounds are identical and show the absence of any functional groups. These findings suggest the decomposition of the ligands containing thiosemicarbazones and CSC during complex formation. The phenomenon is explained on the basis of the liberation of ethanoic acid in aqueous ethanolic solution (80%) followed by an oxidation-reduction processes between the liberated  $\text{H}_2\text{S}$  gas and the uranyl (VI) ion.

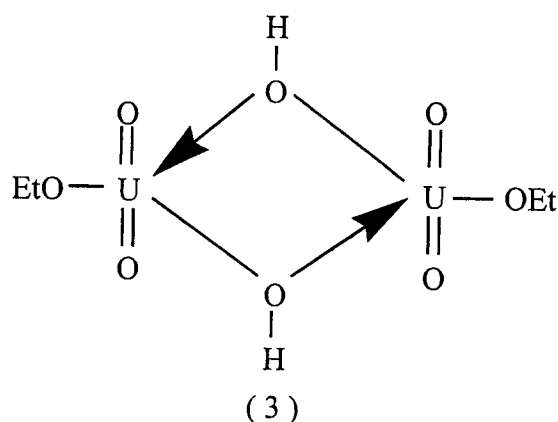
On refluxing the free ligands with dilute and/or concentrated ethanoic acid in ethanolic solution no gases ( $\text{H}_2\text{S}$  or  $\text{NH}_3$ ) were observed. This eliminates the decomposition due to the liberation of ethanoic acid only. In order to explain the decomposition process, two mechanisms are proposed. The first mechanism (Scheme-1) ; we select DMTSC as an example for all ligands containing thiosemicarbazones and that contains conjugated diene together with the thiosemicarbazone moiety (CTSC, CSC).

The analyses of the yellow compounds (3) separated from DMTSC, CTSC, STSC and CSC are identical and have the general formula  $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{OEt})_2]$ .

The i.r. spectra show bands at 3320, 1030, 435 and 335  $\text{cm}^{-1}$  assignable to  $\gamma(\text{OH})$ ,  $\gamma(\text{OH})(\text{UO})$ ,  $\gamma(\text{OET})^9$  and  $\gamma(\text{UO})(\text{OH})$  vibrations, respectively.




Scheme - 1



Also, the existence of two strong bands at  $930$  and  $880\text{ cm}^{-1}$  assigned to  $\gamma(\text{O}=\text{U}=\text{O})$  vibration suggests the presence of two different uranyl ions with different symmetry<sup>2</sup>.

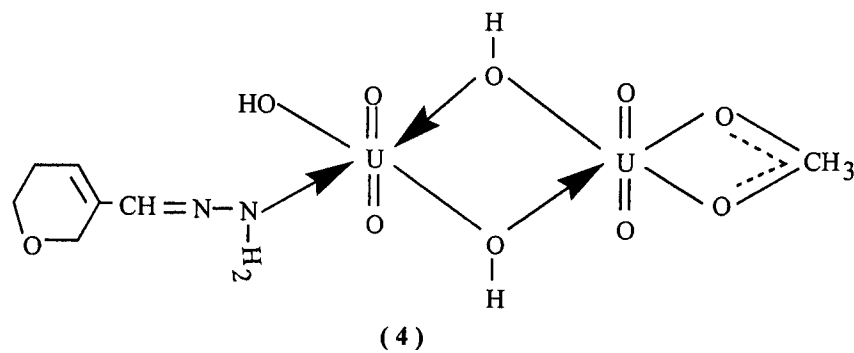
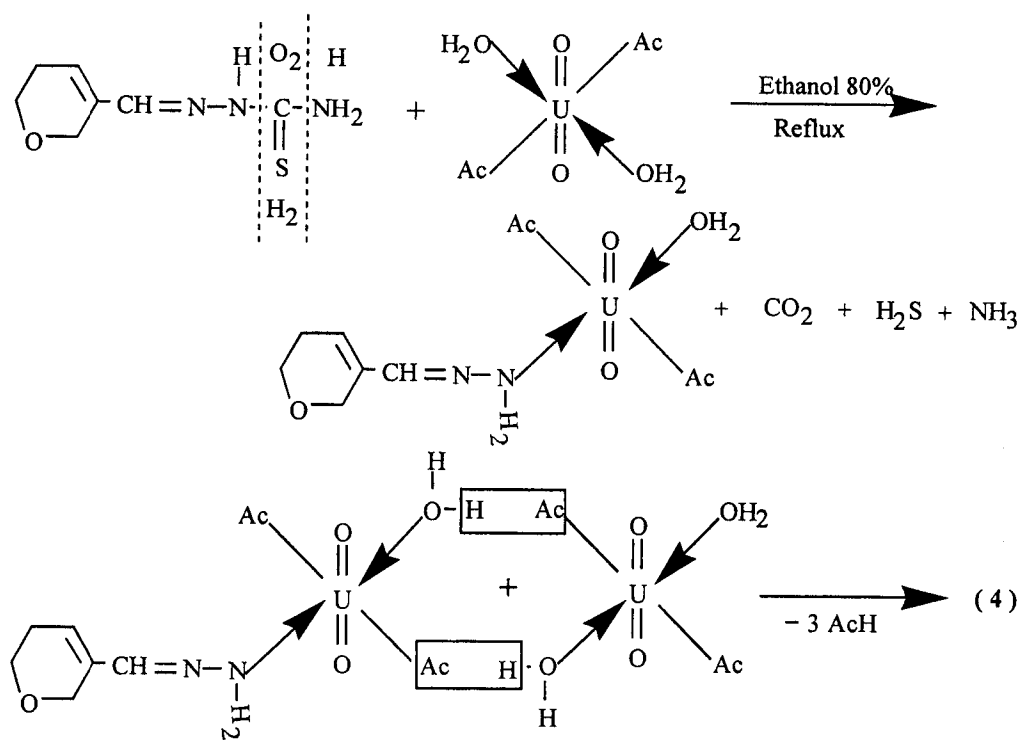
The u. v. spectra in nujol mulls show two shoulders at  $28570$  and  $23260\text{ cm}^{-1}$  assigned to charge-transfer probably ( $\text{O} \rightarrow \text{UO}_2^{2+}$ ) transition. We are quite believed that the decomposition process is mainly due to the liberation of ethanoic acid in aqueous ethanolic solution and the presence of the formed uranyl complex which acts as a catalyst. This process proceeds through a rapid reduction of U(VI) to a complex containing a lower oxidation state. Immediately after that the reduced uranyl ion is oxidized to  $\text{UO}_2^{2+}$  in the presence of the  $\text{H}_2\text{S}$  evolved from the decomposition process.

The second proposal mechanism Scheme-2 represents the reaction of uranyl acetate dihydrate with DPTSC in EtOH (80%). Also, it shows the processes through which the sulphur is obscured while the nitrogen remains existing.

The elemental analyses suggest the formation of a complex with the general formula  $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3(\text{L}^*)\text{Ac}(\text{EtOH})_{0.5}]$  ( $\text{L}^* =$    $\text{CH}=\text{N}.\text{NH}_2$ ).

The i.r. and u.v. spectra together with the elemental analyses are in favour of the decomposition of 5,6-dihydro-2H-pyran-3-aldehyde thiosemicarbazone to 5,6-dihydro-2H-pyran-3-hydrazone ( $\text{L}^*$ ). The i.r. spectrum shows the absence of the bands at  $1440$ ,  $1275$ ,  $1100$  and  $795\text{ cm}^{-1}$  assignable to  $\gamma(\text{CS})$  amide I, amide II, amide III and amide IV, respectively. Also, the  $\gamma(\text{NH}_2)$  bands shift to higher wavenumbers due to the formation of  $\text{NH}_2$  (hydrazone) instead of  $\text{NH}_2$  (thiosemicarbazone). The observation of two strong bands at  $920$  and  $910\text{ cm}^{-1}$  is assignable to  $\gamma_3(\text{O}=\text{U}=\text{O})$  vibrations. Those bands explain the asymmetry of the groups around the two uranyl

ions. The two bands at 1210 and 1160  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to  $\delta(\text{OH})$  (free) and (bridged) vibrations, respectively. All these foundations are in favour of structure (4).



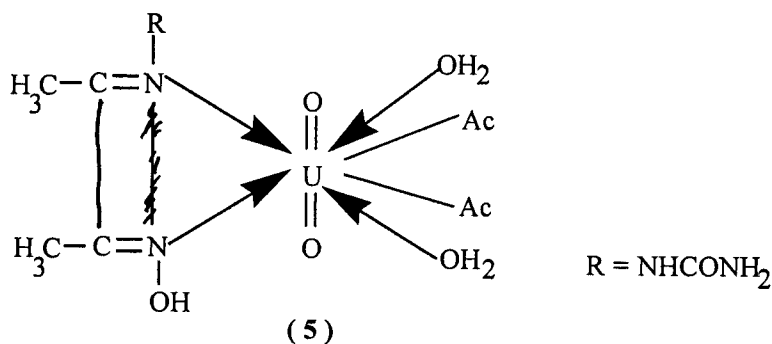
The i.r. spectrum of the uranyl complex  $[(\text{UO}_2) (\text{DMSC}) (\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  shows that the ligand (DMSC) behaves in a bidentate manner via the two azomethine groups of the hydrazone ( $\text{C}=\overset{1}{\text{N}}$ ) and oxime ( $\text{C}=\overset{2}{\text{N}}$ ) and in the keto form. Structure (5) is suggested on the basis of the following evidence.

The positive shifts of the bands due to ( $C=N^1$ ,  $1660\text{ cm}^{-1}$ ) and ( $C=N^2$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) groups to higher wavenumbers ; the  $\gamma(\text{CO})$  remains existing at  $1675\text{ cm}^{-1}$ ; and the positive shifts of the bands due to N-N ( $1035\text{ cm}^{-1}$ ) and NO ( $995\text{ cm}^{-1}$ ) groups. The difference ( $145\text{ cm}^{-1}$ ) between  $\gamma_{\text{as}}(\text{Ac})$  ( $1535\text{ cm}^{-1}$ ) and  $\gamma_{\text{s}}(\text{Ac})$  ( $1390\text{ cm}^{-1}$ ) suggests that the acetate group behaves in a monodentate manner<sup>10</sup>. The appearance of new bands at  $920$ ,  $830$  and  $270\text{ cm}^{-1}$  assigned to  $\gamma_3$ ,  $\gamma_1$ , and  $\gamma_2$  vibrations of the ( $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ ) group suggests the existence of only one uranyl ion per complex as well as the monomeric nature of the complex (5).

The u.v. spectrum shows several bands at  $40650$ ,  $34480$ ,  $30680$ ,  $27780$  and  $26180\text{ cm}^{-1}$  assigned to charge-transfer, probably ( $L \rightarrow \text{UO}_2^{2+}$ ) transition. The weak band at  $21740\text{ cm}^{-1}$  is assigned to  $^1E_g^+ \rightarrow ^3\pi_u$  transition<sup>11</sup>. Also, the spectrum shows no bands below  $20,000\text{ cm}^{-1}$  proving that the complex has more than four equatorial groups<sup>12-13</sup>.

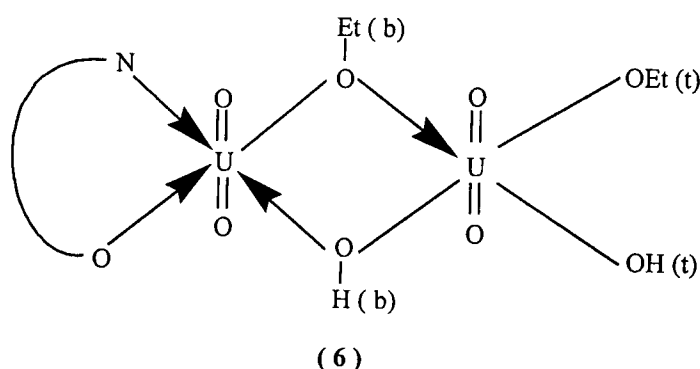
The NMR spectrum of the complex in  $d_6$ -DMSO shows the characteristic signals of OH (oxime), NH and  $\text{NH}_2$  groups indicating that the ligand coordinates in the keto form. Moreover, the molar conductance value ( $3.83\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ) in DMF indicates the non-electrolytic nature of the complex<sup>14</sup>.

Finally, the high melting point ( $>280^\circ\text{C}$ ) suggests a strong bonding between the dioxouranium (VI) ion and the coordination sites.



DPSC behaves in a bidentate manner via the carbonyl oxygen and the azomethine group of the hydrazone ( $C=N^1$ ) and in the keto form. The i.r. spectrum of the complex  $[(\text{UO}_2)_2(\text{DPSC})(\text{OH})_2(\text{OEt})_2]$  shows a large negative shift ( $55\text{ cm}^{-1}$ ) of the carbonyl oxygen indicating the participation of this group in bonding and the positive shift of

the ( $C=N^1$ ) group to a higher wavenumber ( $1665\text{ cm}^{-1}$ ). Moreover, the observation of two medium bands at  $1080$  and  $1035\text{ cm}^{-1}$  attributable to  $\delta(\text{OEt})$  and  $\delta(\text{OH})$  vibrations, respectively, indicates that the two bridged groups are more favourably different, i.e., both OH and OEt are existing as bridged groups between the two uranyl ions. The N-N band is shifted to higher wavenumber ( $15\text{ cm}^{-1}$ ). Finally, the low region, shows new bands at  $545, 460, 440, 430, 410$  and  $390\text{ cm}^{-1}$  which are tentatively assigned to  $\gamma(\text{UO})(\text{OEt})$ ,  $\gamma(\text{UO})(\text{CO})$ ,  $\gamma(\text{UO})(\text{OH})_b$ ,  $\gamma(\text{UO})(\text{OEt})_b$ ,  $\delta(\text{UO})(\text{OH})_b$ , and  $\gamma(\text{UN})(\text{UN})^{3,15}$  vibrations, respectively. All these foundation suggest structure (6) for the complex of the general formula  $[(\text{UO}_2)_2(\text{DPSC})(\text{OH})_2(\text{OEt})_2]$ .



The insolubility of this complex in most common organic solvents as well as the high melting point suggests a strong covalent bonding.

The u.v. spectrum shows a bands at  $37880, 30300, 29240, 27320, 24510$  and  $22220\text{ cm}^{-1}$  attributable to charge-transfer. The band at  $20410\text{ cm}^{-1}$  is assigned to  $^1E_g^+ \rightarrow ^3\pi_u$  transition<sup>11</sup>. Also, the spectrum exhibits no bands below  $20000\text{ cm}^{-1}$  proving that the complex has more than four equatorial groups around the uranyl ion<sup>12-13</sup>.

In comparing the i.r spectrum of the complex  $[(\text{UO}_2)_2(\text{SSC-H})_2(\text{OEt})_2(\text{EtOH})]$  with hat mentioned above, we observed only one band at  $1080\text{ cm}^{-1}$  which is probably due to  $\delta(\text{OEt})_b$  vibration. This indicates the symmetry of the bonded groups around the uranyl ions. Also, the spectrum shows that the ligand coordinates in a tridentate manner via the carbonyl oxygen, azomethine group ( $C=N^1$ ) and the OH (phenolic)

**Table 1** : Elemental analyses of the  $\text{UO}_2(\text{VI})$  complexes.

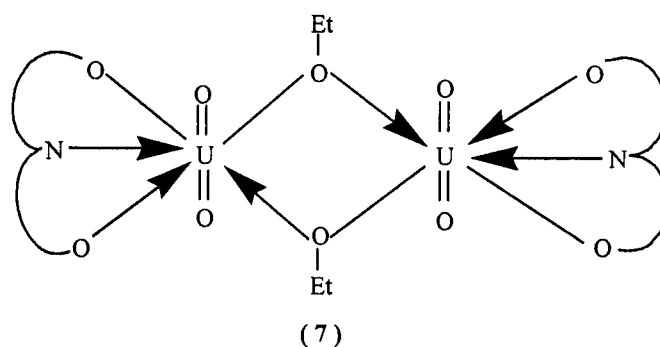
Complex	Colour	M.P., °C	%Calc.					% Found					$\Lambda_m^+$ in DMF
			C	H	N	U		C	H	N	U		
$[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{OEt})_2]$	Yellow	>280	7.2	1.8	-	71.7	7.1	1.7	-	72.0			Ins
$[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{Ac})\text{L}^*(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})_{0.5}]$	Yellow	>280	12.7	3.0	3.3	55.8	12.7	2.1	4.3	55.3		Ins	
$[(\text{UO}_2)(\text{DMSC})(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Yellow	>280	18.6	3.5	9.6	40.9	18.0	3.0	9.4	40.9		3.80	
$[(\text{UO}_2)_2(\text{DPSC})(\text{OH})_2(\text{OEt})_2]$	Yellow	>280	15.9	2.8	5.0	57.1	15.5	3.6	4.8	57.2		Ins	
$[(\text{UO}_2)_2(\text{SSC-H})_2(\text{OEt})_2(\text{EtOH})]$	Brown	>280	25.6	3.1	8.1	46.1	25.6	3.2	8.0	47.1		7.50	
$[(\text{UO}_2)(\text{CSH-H})(\text{OH})_2\text{Ac}]$	Brown	>280	34.2	2.7	5.0	42.4	33.9	2.6	4.6	42.0		17.8	
$[(\text{UO}_2)_2(\text{DMTSC-H})_2(\text{OH})_2]$	Brown	>280	13.1	2.2	12.1	51.7	12.9	2.0	12.0	51.8		Ins	
$[(\text{UO}_2)(\text{DPTSC})(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Brown	>280	21.7	3.5	6.9	39.1	21.3	3.1	6.3	38.8		Ins	
$[(\text{UO}_2)_2(\text{CTSC})(\text{Ac})_3(\text{OH})]$	Brown	>280	20.5	2.3	4.5	50.7	20.1	2.1	4.1	50.7		Ins	
$[(\text{UO}_2)_2(\text{STSC-H})_2(\text{OH})_2]$	Brown	>280	20.0	1.9	8.7	49.5	19.5	1.5	8.1	49.6		Ins	
$[(\text{UO}_2)_2(\text{CCH-H})_2(\text{OH})_2\text{AC}]$	Yellow	>280	26.4	2.2	3.1	52.4	26.2	2.1	3.1	52.4		Ins	

+ ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-2</sup>

with displacement of a hydrogen atom from the latter group. This proposal is suggested on the basis of the following evidence.

The  $\gamma(\text{OH})$  (phenolic) disappears ; the negative shift ( $40 \text{ cm}^{-1}$ ) of the carbonyl group together with the positive shift ( $15 \text{ cm}^{-1}$ ) of the  $\text{C}=\overset{1}{\text{N}}$ . The observation of new bands at  $1575$  and  $1305 \text{ cm}^{-1}$  is assignable to  $\gamma(\text{N}^{\cdot\cdot}-\text{C}^{\cdot\cdot}-\text{O})^{16}$  and  $\gamma(\text{C}-\text{O})^{17}$  vibrations, respectively. The observation of two bands for each  $\gamma_3$  and  $\gamma_1$  at  $910, 900$  ;  $860$  and  $825 \text{ cm}^{-1}$  is taken as evidence for the presence of two uranyl ions per the complex.

The u.v. spectrum shows bands at  $40650, 38460, 37040, 34970, 31650, 30680, 29590$  and  $27470 \text{ cm}^{-1}$  attributable to charge-transfer. The band at  $21277 \text{ cm}^{-1}$  is assigned to  $^1\text{E}_g^+ \rightarrow ^3\pi_u$  transition<sup>11</sup> while the obscure of any band below  $20,000 \text{ cm}^{-1}$  suggests that the complex has more than four equatorial groups around the two uranyl ion<sup>12-13</sup>. All these observations together with the high melting point suggest a strong covalent bonding (7).



The structures of the complexes prepared from DMTSC, DPTSC, CTSC and STSC with uranyl acetate dihydrate in the solid state as mentioned in the experimental section are completely different from those isolated in ethanol.

The complexes (Table 2) show the existence of both sulphur and nitrogen. Doubtless the absence of solvent (EtOH) during the preparation of the solid complexes, the shortage of oxygen and the moderately high temperature help to a great extent in the reaction of thiosemicarbazones with uranyl acetate. Not only do these factors help the reaction but also they obliged the reaction to proceed and the ligands coordinate via any functional groups present except the thioketo group which acts as a soft base towards the hard acid ( $\text{UO}_2^{2+}$ ).



Table 2 Spectral data (u. v. and i.r.) force constant and bond length of O=U=O vibration

Complex	Infrared spectral (cm <sup>-1</sup> )			F <sub>00</sub> (Mdyn/A)	R <sub>00</sub> (Å)	<sup>1</sup> E <sub>g</sub> → <sup>3</sup> Π <sub>u</sub>
	O=U=O(γ <sub>3</sub> )	O=U=O(γ <sub>2</sub> )	O=U=O(γ <sub>1</sub> )			
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (OEt) <sub>2</sub> ]	930	840	260	7.184	1.62	21739
	890	800	250	6.579	1.66	
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Ac)L*(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (EtOH) <sub>0.5</sub> ]	920	830	260	7.030	1.62	20162
	910	810	250	6.878	1.62	
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (DMSC)(Ac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	920	830	260	7.030	1.62	21739
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (DPSC)(OH) <sub>2</sub> (OEt) <sub>2</sub> ]	925	865	275	7.107	1.63	20408
	900	810	260	6.728	1.65	
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SSC-H) <sub>2</sub> (OEt) <sub>2</sub> (EtOH)]	910	860	-	6.878	1.64	21277
	900	825	-	6.728	1.65	
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CSH-2H)(H <sub>2</sub> O) <sub>1.5</sub> ]	925	825	-	7.107	1.62	20833
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CCH-H) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Ac]	930	830	-	7.184	1.62	20.576
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (DMTSC-H) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	920	860	-	7.030	1.63	-
	900	830	-	6.728	1.65	
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (DPTSC)(Ac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	920	820	-	7.030	1.63	22222
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CTSC)(Ac) <sub>3</sub> (OH)]	920	840	-	7.030	1.63	22222
	910	810	-	6.878	1.64	
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (STSC-H) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	930	850	-	7.184	1.62	-
	920	830	-	7.030	1.63	

Moreover, we confirmed that the ethanoic acid is liberated during complex formation in the solid state. The i.r. spectra of the solid complexes in nujol mulls show that the thioketo group does not participate in bonding. The u.v. spectra of the complexes show the  ${}^1E_g^+ \rightarrow {}^3\pi_u$  transition. The force constant (F) for the O=U=O vibration was calculated by the method of McGlynn et al<sup>18</sup>, and the values are given in Table (2). Also, the U—O bond distance was calculated as mentioned earlier<sup>19</sup> and lies in the 1.62-1.66 Å range which falls within the permissible values<sup>20</sup>. Finally, the magnetic susceptibility measurements for all complexes at room temperature indicate that the complexes are diamagnetic as expected.

#### IV. 6 References

1. R. G. Pearson: J. Amer. Chem. Soc., 85, (1963) 3533.
2. A. Yacouta-Nour, A.K.T. Maki and M.M. Mostafa: Spectrochim. Acta, 44 A, (1988).
3. A. Yacouta-Nour, A.K.T. Maki, M.M. Mostafa: K. M. Ibrahim and A.A. El-Bindary: Transition Metal Chem., 16, (1991) 23.
4. M. A. Ali and S. E. Livnigstgne: Coord. Chem. Rev., 13, (1074) 101.
5. G. Domagk: Am. Rev. Tuberc., 61, (1950) B.
6. M. J. M. Campbell: Coord. Chem. Rev., 15, (1975) 279.
7. R. Feigi : Spot Tests in Organic Analysis, Elsevier Amsterdam (1966).
8. F. P. Treadwehl and W. T. Hall ; Analyt. Chem., Wiley, New York (1958).
9. J. R. Ferraro: Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum Press, New York (1971).
10. B. Kaul and K. B. Pendeya: J. Inorg. Chem., 40, (1977) 1035.
11. P. McGlynn, J. K. Smith and W. C. Neely: J. Mol. Spect., 6, (1961) 164.
12. R. G. Bhattacharaya and D. C. Bera: J. Ind. Chem. Soc., 52, (1975) 375.
13. V. M. Vdobenro and A. T. Skoblo: Radiokhimiya, 8, (1966) 651.
14. W. J. Geary: Coord. Chem. Rev., 7, (1971) 81.
15. K. Nakamoto: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination

Compounds. Wiley, New York (1970).

16. M. Masui and Ohmnoie: *J. Chem. Soc., A.* (1969) 153.
17. N. S. Biradar, B. R. Patil and V. H. Kuikarni: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, (1975) 1901.
18. S. P. McGlynn, J. K. Smith and W. C. Neely: *J. Chem. Phys.*, 35, (1961) 105.
19. L. H. Jones: *Spectrochim. Acta* 10, (1958) 395.
20. W. H. Zachariasen: *Acta, Crystallogr.*, 8, (1954) 847.

**V- SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF A NICKEL(II) COMPLEX OF 5, 6-DIHYDRO-2H-PYRAN-3-ALDEHYDE THIOSEMICARBAZONE**

**Y. HAREK\*, L. LARABI, L. BOUKLI and F. KADRI**

*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, Tlemcen, 13000, Algérie*

**N. BENALI-CHERIF**

*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Constantine, Constantine, Algérie*

**M.M. MOSTAFA**

*Chemistry Department, Faculty of Sciences, Mansoura University, Mansoura, Egypt*

**V. 1 Résumé**

Un nouveau complexe de Ni<sup>II</sup> dérivé du 5,6-dihydro-2H-pyran-3-aldéhyde thiosemicarbazone (HDPTSC) a été synthétisé et caractérisé par les microanalyses, la susceptibilité magnétique, les mesures de la conductivité molaire et les analyses spectrales (IR, UV-Visible et RMN-<sup>1</sup>H). La structure de [Ni(DPTSC)<sub>2</sub>].DMF a été résolue par la diffraction des rayons X. Cette méthode a mis en évidence une symétrie élevée avec un arrangement *trans* de deux ligands bidentés dans la structure du complexe étudié. De plus, la même étude a révélé que le ligand se lie à l'atome de Ni<sup>II</sup> comme ligand anionique *via* l'atome du soufre du thiolate et l'atome d'azote de l'azométhine [avec perte de l'hydrogène de N2]. Par ailleurs, le comportement électrochimique du ligand libre et de son complexe de Ni<sup>II</sup> a été déterminé par voltamétrie cyclique. Cette technique a permis en outre de montrer que le processus redox du ligand libre est totalement irréversible et que la réduction du complexe de Ni(II) est un processus diffusionnel, quasi-réversible et monoélectronique.



## V. 2 Abstract

A new Ni<sup>II</sup> complex of 5,6-dihydro-2H-pyran-3-aldehyde thiosemicarbazone (HDPTSC) has been synthesized and characterized by microanalyses, magnetic susceptibility, molar conductance measurements and by spectral methods (i.r., u.v.-vis., <sup>1</sup>H-n.m.r.). The structure of [Ni(DPTSC)<sub>2</sub>].DMF has been solved using X-ray diffraction and found to be highly symmetrical with a *trans*-arrangement of the two bidentate ligands. The thiosemicarbazone coordinates as an anionic ligand *via* the thiosemicarbazone moiety's azomethine nitrogen and thiolate sulfur [on loss of the N2 hydrogen]. The electrochemical behaviour of the ligand and its Ni<sup>II</sup> complex, determined by cyclic voltammetry, shows that the redox process of the ligand was highly irreversible, whereas the redox process of the Ni<sup>II</sup> complex was observed as a one electron transfer process in a quasi-reversible and diffusion-controlled reaction.

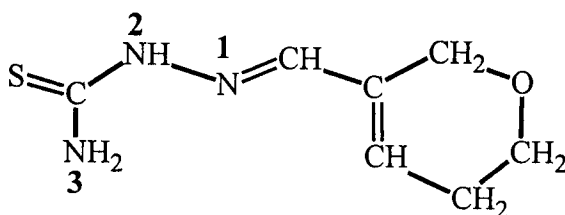
## V. 3 Introduction

Heterocyclic thiosemicarbazones and their metal complexes are among the most widely studied compounds for their potential therapeutic uses, such as antitumoral [1-5], antibacterial [6,7], and antifungal [8,9] activity, *etc.* The antitumor activity of thiosemicarbazones is enhanced by the presence of some metallic ions due to their ability to form chelates [10-11]. The physiological activity of a molecule is closely related to its redox behaviour in the cell membrane [12]. The possibility of their ability to transmit electronic effects between a redox unit and a metal center is suggested by the delocalization of the  $\pi$  bonds in the thiosemicarbazone chain [13].

Moreover, N-heterocyclic thiosemicarbazones have attracted the greatest attention in recent years, and many reports involve crystal structures of these thiosemicarbazones and/or their metal complexes [14-24]. However, less attention has been given to O-heterocyclic thiosemicarbazones [25-27]. We have previously reported the synthesis and spectroscopic studies of a O-heterocyclic thiosemicarbazone derived from 5,6-dihydro-2H-pyran-3-aldehyde thiosemicarbazone (HDPTSC, scheme 1) [28]. Here we describe the synthesis, single crystal X-ray diffraction, spectroscopic studies



and electrochemical properties of nickel(II) complex of 5,6-dihydro-2H-pyran-3-aldehyde thiosemicarbazone (HDPTSC). To our knowledge, this is the first report of a metal complex of 5,6-dihydro-2H-pyran-3-aldehyde thiosemicarbazone.



*Scheme 1*

## V. 4 Experimental

### V.4. 1 Materials and preparative methods

All reactants and solvents were of analytical grade. Thiosemicarbazide,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  (TEAP) were purchased from Merck, Prolabo, and Fluka, respectively, and were used without further purification. 5,6-Dihydro-2H-pyran-3-aldehyde (EGA-Chemie) was redistilled before use.

The 5,6-dihydro-2H-pyran-3-aldehyde thiosemicarbazone (HDPTSC) was obtained as previously described [28] from 5,6-dihydro-2H-pyran-3-aldehyde and thiosemicarbazide (1:1 molar ratio) in absolute EtOH in the presence of two drops of glacial AcOH. The mixture was refluxed for 2 h and then cooled, filtered and recrystallized from EtOH (80%). The purity of the ligand was checked by elemental analyses and t.l.c.

The complex was prepared by the addition of  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.249 g, 1 mmol) in absolute EtOH to a hot absolute EtOH solution of the ligand (0.371 g, 2 mmol). The mixture was heated under reflux with stirring for 1 h. The precipitate was filtered off hot, washed successively with EtOH and dried in a vacuum desiccator over silica gel.

### V. 4. 2 Analytical and physical measurements

C, H and N contents were determined at the Microanalytical unit, Cairo University, Egypt. I.r. spectra were recorded in KBr on a Mattson 5000 FTIR



spectrometer and electronic spectra were recorded in Nujol mull on strips of filter paper on a Unicam model UV520 spectrometer. Magnetic susceptibility was measured with a Johnson- Matthey balance at room temperature (25°C) with Hg[Co(SCN)<sub>4</sub>] as the standard. <sup>1</sup>H-n.m.r. spectra were recorded at 250 MHz on a Bruker AC250 spectrometer. Chemical shifts are reported in  $\delta$  (ppm) *versus* SiMe<sub>4</sub> with the deuteriated dimethylsulfoxide (d<sub>6</sub>-DMSO) solvent proton residuals as the internal standard. The molar conductivity (10<sup>-3</sup> M in DMF at 25 °C) was determined with a Tacussel Model 75 conductivity bridge. Electrochemical experiments were performed using VoltaLab40 from Radiometer, which includes a PGZ301 potentiostat-Galvanostat, VoltaMaster4 software and a personal computer. Electrochemical measurements of the free ligand and its Ni<sup>II</sup> complex were carried out by cyclic voltammetry, chronoamperometry and square wave voltammetry in DMSO solutions containing 0.1 M TEAP as supporting electrolyte. A conventional three electrode cell was used. The working electrode was a pre-polished glassy carbon disc (0.071 cm<sup>2</sup>). Potentials are expressed *versus* the Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl saturated electrode (s.c.e.) separated from the test solution by a bridge containing the solvent/supporting electrolyte. The auxiliary electrode was a Pt wire. Pure N<sub>2</sub> was bubbled through the cell to desaturate the solution. All experiments were carried out at 25 °C  $\pm$  0.1 using a Julabo thermostat.

#### V. 4. 3 Crystal data and processing

Slow evaporation of a dilute DMF solution of [Ni(PTSC)<sub>2</sub>].EtOH, at room temperature, provided a brown crystal of [Ni(DPTSC)<sub>2</sub>].DMF of approximate dimensions (0.2  $\times$  0.3  $\times$  0.6 mm) which was mounted on a glass fiber and used for data collection at 293 K. Cell constants and orientation matrix for data collection were obtained by least-squares refinement of the diffraction data from 20 carefully centered reflections. Data was acquired with an Enraf Nonius MACH3 diffractometer ( $\lambda_{\text{Mo K}\alpha}$  = 0.71073 Å) equipped with a graphite monochromator, and corrected for Lorentz-polarization effects. The structure was solved by direct methods using the WINGX-97



package of computer programs [29] and  $F^2$  was refined by the full-matrix least-squares techniques. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically and the hydrogen atoms on carbon and nitrogen were refined isotropically. A summary of the crystal data, experimental details and refinement results are listed in Table 1.

Table 1. Crystal data, data collection and structure-refinement parameters for  $[\text{Ni}(\text{DPTSC})_2]\cdot\text{DMF}$

Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{NiO}_3\text{S}_2$
Color	Brown
Crystal size (mm)	$0.2 \times 0.3 \times 0.6$
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	
$a$ ( $\text{\AA}$ )	7.4810 (3)
$b$ ( $\text{\AA}$ )	8.3210 (4)
$c$ ( $\text{\AA}$ )	11.7930 (5)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	89.323 (3)
$\beta$ ( $^\circ$ )	76.339(4)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	78.488(5)
Vol ( $\text{\AA}^3$ )	698.5 (1)
$Z$	1
$D_{\text{calcd.}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1.42
Formula weight	500.27
Absorption coeff. ( $\text{mm}^{-1}$ )	1.528
$F(000)$	296
Scan mode	$\omega / 2\theta$
Index ranges	$0 \leq h \leq 8$ $-9 \leq k \leq 10$ $-14 \leq l \leq 14$
$2\theta$ range ( $^\circ$ )	4.23 – 26.35
Number of data measured	2371
Number of data with $I > 4\sigma(I)$	2284
Number of variables	198
$R_1$	0.0401
$wR_2$	0.1182



## V. 5. Results and discussion

The analytical and physical data for the ligand and its nickel(II) complex are listed in Table 2. Partial elemental analyses suggest that the ligand-to-metal molar ratio is 2:1 and that coordination with deprotonation occurs. The analytical data are in close agreement with the above empirical formula,  $[\text{Ni}(\text{DPTSC})_2]\cdot\text{EtOH}$ . The isolated solid complex is green, stable in air and insoluble in most common organic solvents but easily soluble in DMF and DMSO. The molar conductance value of the complex in DMF ( $10^{-3}$  M) at  $25^\circ\text{C}$  is in the range indicating its non-electrolytic nature [30].

### V. 5. 1 Spectroscopic study

The i.r. band assignments most useful for determining the ligand's mode of coordination are listed in Table 3. Most of the ligand bands shift to higher frequencies upon complexation. In particular, the shifts in  $\nu(\text{C}=\text{N})$  and  $\nu(\text{N}-\text{N})$  provide evidence for coordination through the azomethine nitrogen atom [31-33]. The appearance of a new band at  $480\text{ cm}^{-1}$  which correspond to the  $\nu(\text{Ni}-\text{N})$  vibration band is another indication of the involvement of nitrogen of the azomethine group in coordination [34-36].

The uncomplexed ligand exhibits the thioamide IV band at  $795\text{ cm}^{-1}$ . This band shifts by  $125\text{ cm}^{-1}$  to lower frequencies in the complex, suggesting deprotonation of ligand owing to the C-S entity formally becoming a single bond and coordination of the thiolate sulfur [37,38]. On loss of the N2 hydrogen from the thiosemicarbazone moiety in the complex, an additional carbon-nitrogen double bond,  $\text{N}_2=\text{C}_1$ , is formed. This new  $\nu(\text{C}=\text{N})$  vibration band is observed at  $1580\text{ cm}^{-1}$  [34]. The coordination of the thiol form has been confirmed by the lack of a NH signal proton (at  $\delta = 11.20$  ppm in the free ligand [28]), in the  $^1\text{H}$ -n. m. r. spectrum of the complex, and by the absence of a band attributed to the  $\nu(\text{NH})$  stretching vibrational mode in the i.r. spectrum of the complex. On the other hand, the bands at  $3300$  and  $3450\text{ cm}^{-1}$ , attributed to symmetrical and asymmetrical stretching modes  $\nu(\text{NH}_2)$  in the spectrum of the ligand, undergo appreciable change in the spectrum of the complex. This is a consequence of



Table 2. Colours, partial elemental analyses and molar conductivity of HDPTSC and [Ni(DPTSC)<sub>2</sub>].EtOH

Compound	Yield (%)	Colour	M.p., (°C)	Found (Calcd.) (%)				Λ <sub>M</sub> <sup>a</sup> in DMF
				C	H	N	Ni	
HDPTSC	96	white	205	45.2 (45.4)	5.8 (6.0)	21.9 (22.7)	-	-
[Ni(DPTSC) <sub>2</sub> ].EtOH	90	green	225	40.3 (40.6)	4.8 (5.5)	17.3 (17.8)	12.2 (12.4)	2.60

<sup>a</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

Table 3. I.r. assignments (cm<sup>-1</sup>) for HDPTSC and [Ni(DPTSC)<sub>2</sub>].EtOH

Compound	ν(NH <sub>2</sub> )	ν(NH)	ν(C=N)	ν(N-N)	ν(C=S)	ν(Ni-N)	ν(Ni-S)
HDPTSC	3450 as 3300 s	3140	1640	1040	795	-	-
[Ni(DPTSC) <sub>2</sub> ].EtOH	3530 as 3405 s	-	1665	1055	670	480	390

the coordination of sulfur from the C=S(NH<sub>2</sub>) group as reported earlier [27,39].

The new band at 390 cm<sup>-1</sup> assigned to ν(Ni-S) vibration [27,34-38] is additional evidence for the involvement of the C-S group in bonding.

The solid state electronic spectrum (Nujol mull) of the [Ni(DPTSC)<sub>2</sub>].EtOH shows three bands at 23753, 19230 and 15504 cm<sup>-1</sup> assigned to <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>B<sub>1g</sub>, <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>A<sub>2g</sub> and spin forbidden transitions, respectively. The positions of these bands together with the diamagnetic nature of the complex are consistent with the normal square-planar geometry around the nickel(II) ion [40, 41]. The broad band at approximately 32150 cm<sup>-1</sup> may be assignable to a combination of bands due to n→π\* transitions of the imine functions and thiol function of thiosemicarbazone moiety [21,42]. The additional absorption at 27030 cm<sup>-1</sup> may be attributed to S → nickel(II) charge-transfer transition.



### V. 5. 2 X-ray crystallography

A perspective view of  $[\text{Ni}(\text{DPTSC})_2]\cdot\text{DMF}$  with the atomic numbering scheme is shown in Figure 1. The selected bond distances and angles are listed in Table 4. Table 5 lists the hydrogen bonding interactions. The crystal of this compound includes one molecule of DMF per molecule of complex. The equivalent, anionic DPTSC ligands coordinate to the central metal atom in a bidentate manner *via* the azomethine nitrogen N1 and the thiolato sulfur atoms in square-planar geometry. The sulfur atom(S) and nitrogen atom N1 of the two ligands are in a *trans*-configuration. The  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ion, located on an inversion center, has a coordination number of four.

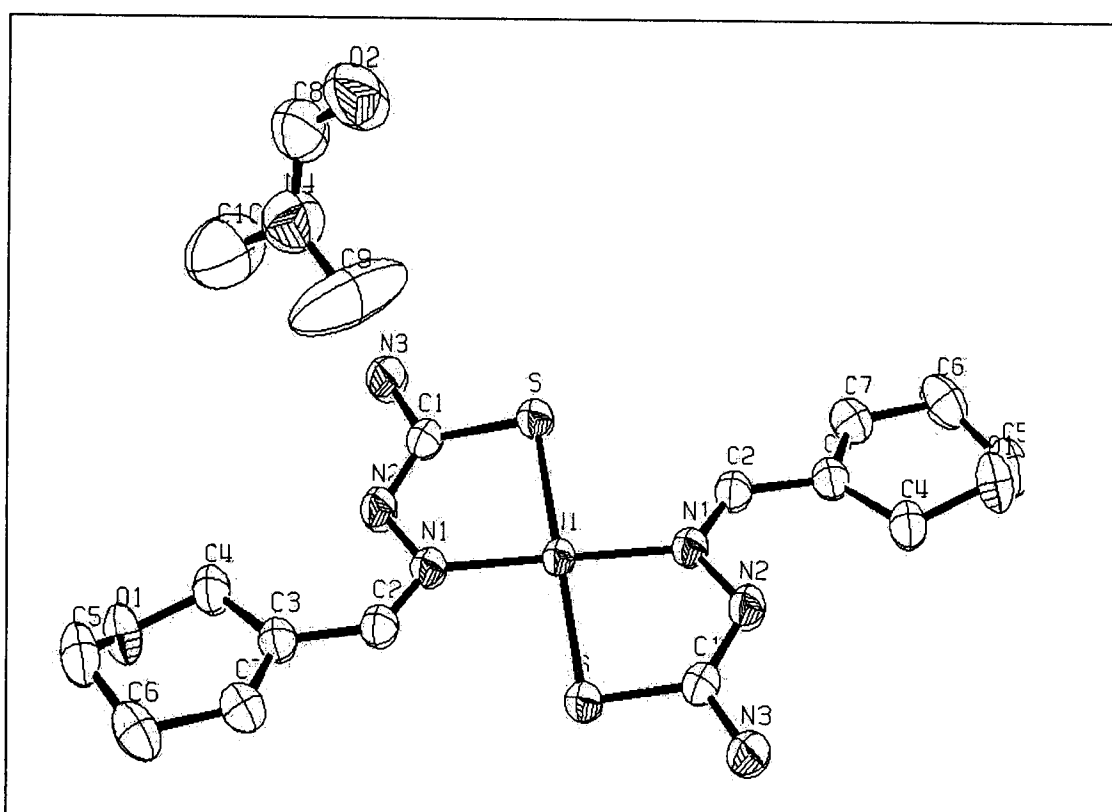


Fig. 1. ORTEP plot of  $[\text{Ni}(\text{DPTSC})_2]\cdot\text{DMF}$  with the numbering scheme of the non-hydrogen atoms.

The negative charge of the deprotonated ligand of the nickel complex is delocalized over the thiosemicarbazone moiety and the C-S bond distances are consistent with the increased single bond character, while the imine C-N distances and

both thioamide C-N distances indicate considerable double bond character. This is explained by the difference noted in the level of the bond distances in the deprotonated ligand of nickel complex which for S-C1 is 1.741(3) Å (thiolato form); C1-N2 = 1.302(4) Å and the bond distances in the case of similar non-deprotonated free ligand, for S-C1 = 1.690(2) Å (thione form); C1-N2 = 1.338(2) Å [25].

The Ni-N1 bond distance, 1.912(2) Å, and Ni-S bond distance, 2.183(1) Å, are similar to those found in other square-planar nickel thiosemicarbazone complexes, e.g. Ni-S = 2.162(1) Å and Ni-N1 = 1.912(2) Å [27].

Table 4. Selected bond distances (Å) and angles (°) for [Ni(DPTSC)<sub>2</sub>].DMF

Bond distances		Bond angles	
Ni-N1	1.912(2)	N1-Ni-S	85.3(1)
Ni-S	2.183(1)	Ni-N1-Ni-S'	94.7(1)
N1-C2	1.293(3)	Ni-N1-C2	125.3(2)
N2-C1	1.302(4)	Ni-S-C1	94.6(1)
N3-C1	1.345(4)	N2-C1-S	123.4(2)
N4-C9	1.436(7)	N3-C1-S	117.8(2)
N4-C8	1.311(6)	N3-C1-N2	118.7(3)
N1-N2	1.377(4)	N1-C2-C3	130.4(3)
S-C1	1.741(3)	C8-N4-C9	120.6(5)
O1-C4	1.425(4)	C7-C3-C2	116.1(3)
O1-C5	1.432(4)	C7-C3-C4	119.7(3)
O2-C8	1.242(6)	C2-C3-C4	124.2(2)
C3-C2	1.453(4)	C3-C7-C6	123.1(3)
C3-C4	1.510(4)	C7-C6-C5	110.3(3)
C3-C7	1.343(4)	N4-C8-O2	126.4(4)
C6-C5	1.497(6)	O1-C4-C3	112.3(3)
C7-C6	1.492(4)		

Table 5. Selected hydrogen bonding interactions for [Ni(DPTSC)<sub>2</sub>].DMF

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N3-H3A...O2	0.87(4)	2.13(4)	2.997(4)	170(3)
N3-H3B...O2	0.86(3)	2.13(4)	2.963(4)	163(3)
C2-H2A...S	1.00(2)	2.45(2)	3.118(2)	123.8(18)
C4-H4A...N2	0.99(3)	2.38(3)	2.765(3)	102(2)

The dimethylformamide molecule lies in the cavities between the complexes (Figure 2) and controls the packing by hydrogen bonds *via* nitrogen atom N3 and sulfur atom. In addition, inter and intra molecular H-bonds were observed in the title compound.

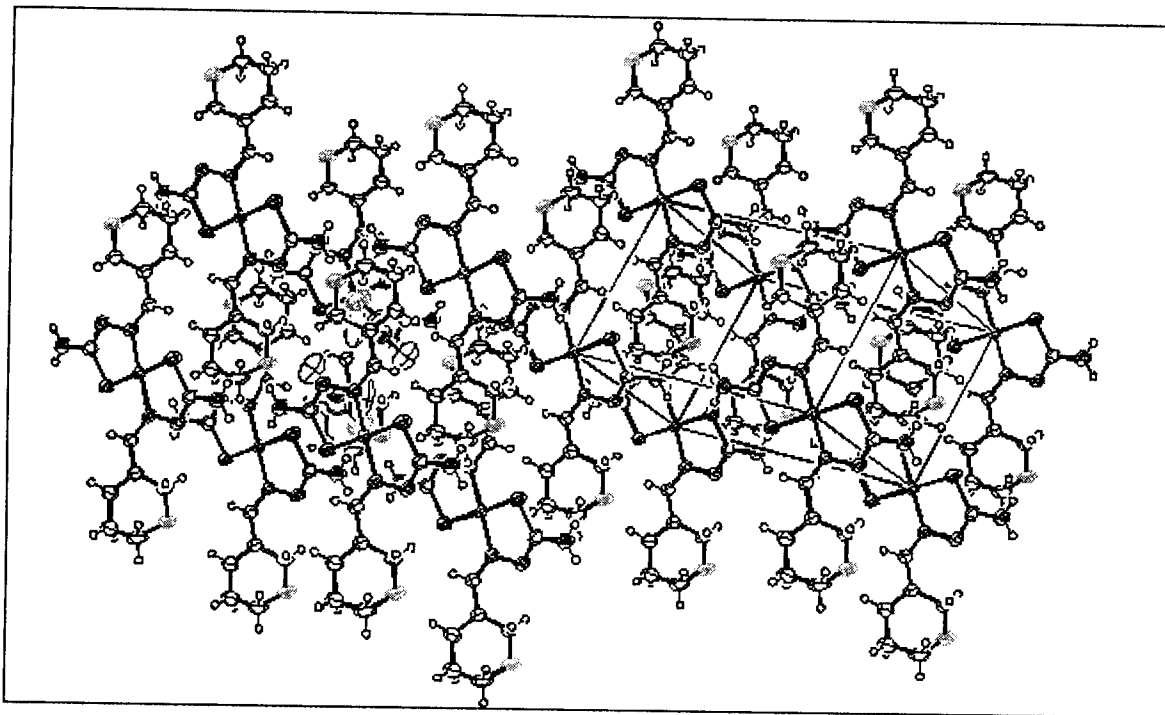


Fig.2. Packing arrangement for  $[\text{Ni}(\text{DPTSC})_2]\cdot\text{DMF}$ .

### V. 5. 3 Electrochemical studies

The electrochemical properties of HDPTSC and its nickel(II) complex in DMSO solutions were investigated. The electrochemical behaviour of  $[\text{Ni}(\text{DPTSC})_2]\cdot\text{EtOH}$  is shown in Figure 3. In the anodic direction the cyclic voltammogram displays three waves at  $E_{pa}$  values 0.73 V (peak 1), 0.96 V (peak 2) and 1.29 V (peak 3), respectively. Peak 1 is assigned to the oxidation of the central metal of the nickel(II) complex. Peak 2 and peak 3 are observed at nearly the same potential values as the corresponding ligand, inset in Figure 3. Since the principal goal of the anodic study was to investigate the peak 1 process, which is the only peak arising directly from the oxidation of nickel(II), further details concerning the other peaks will not be presented here. The electrochemical irreversibility of this process was confirmed by the fact that,

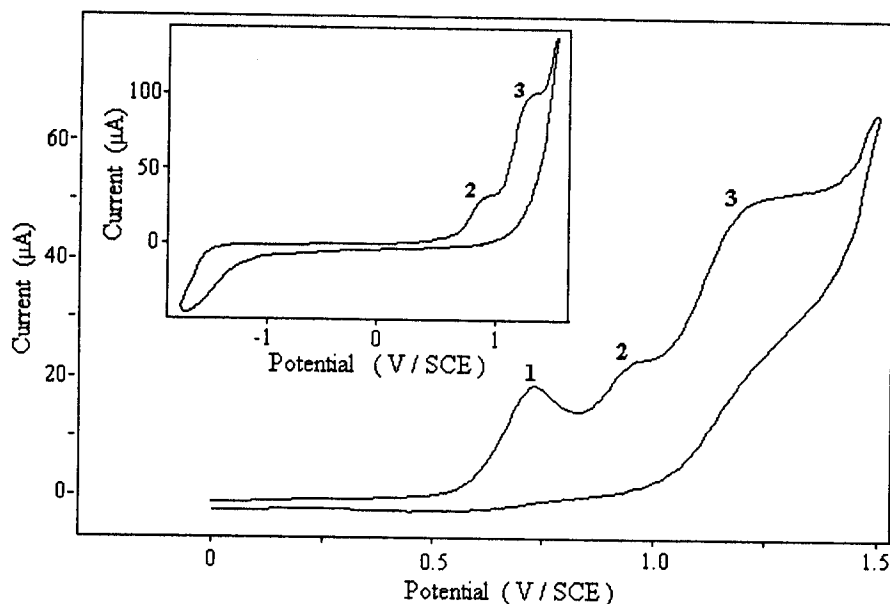


Fig. 3. Cyclic voltammogram of 1 mM  $[\text{Ni}(\text{DPTSC})_2]\cdot\text{EtOH}$  in DMSO solution containing 0.1 M TEAP as a supporting electrolyte, recorded over a glassy carbon electrode at scan rate of 100 mV/ at 25°C.

in the range of sweep rates from 10 to 2000 mV/s, the slope  $\frac{dE}{d \log \nu}$  (for the complex) has a value of 46 mV, which is larger than those values expected for reversible processes. Furthermore, the oxidation peak currents ( $I_{pa1}$ ) of the nickel(II) complex were linear with  $\nu^{1/2}$  over the entire range of studied sweep rates at a complex concentration up to 3 mM. This result indicates that the process is diffusion-controlled. The value of the symmetry coefficient  $\alpha$  has been evaluated by the expression [43]:

$$E_p - E_{p/2} = \frac{48 \text{ mV}}{\alpha n} \quad (T = 25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (1)$$

where  $E_{p/2}$  is the half-peak potential,  $n$  is the total number of electrons involved in the reaction. The value of  $\alpha$  was found to be 0.54.

Figure 4 shows the cyclic voltammograms, in the cathodic direction for various scan rates, of 1 mM  $[\text{Ni}(\text{DPTSC})_2]\cdot\text{EtOH}$  in DMSO solution. For instance, for  $\nu = 100$  mV/s the cathodic reduction peak at  $-1.300$  V is coupled to an oxidation peak at  $-1.236$  V corresponding to the nickel(II)/nickel(I) redox process. Therefore, the cyclic voltammetry was performed according to the scan rates at  $-1 \div -1.6$  V potential range.

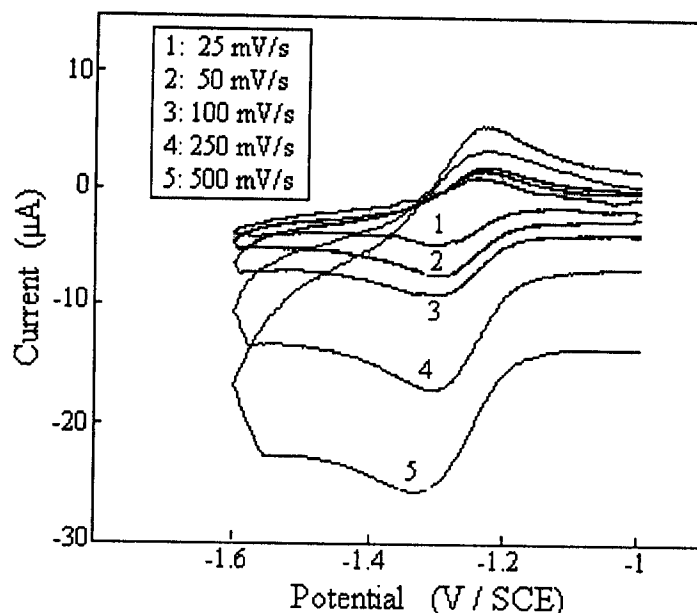
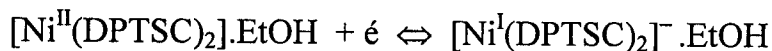


Fig. 4. Cyclic voltammograms of 1 mM  $[\text{Ni}(\text{DPTSC})_2]\cdot\text{EtOH}$  containing 0.1 M TEAP as a supporting electrolyte in DMSO solution, recorded over a glassy carbon electrode at various potential scan rates.

The number of electrons transferred in the electrode reaction for a reversible couple can be determined from the separation between the peak potentials.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59.1 \text{ mV}}{n} \quad (T = 25^\circ\text{C}) \quad (2)$$

where  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  and  $n$  are anodic peak potential, cathodic peak potential, and the number of electrons transferred, respectively. At slower sweep rates, the peak separation,  $\Delta E_p$  is very close to 60 mV, indicating that the number of electrons transferred should be 1.0. From this result, the suggested mechanism for electrochemical redox process of the nickel(II) complex corresponds to the following reaction:



In order to confirm in detail that the number of electrons transferred is close to 1.0 we carried out square wave voltammetry. For reversible charge-transfer processes, the limiting peak width at half-height ( $W_{1/2}$ ) is given by the equation [44]:

$$W_{1/2} = \frac{90.4 \text{ mV}}{n} \quad (T = 25^\circ\text{C}) \quad (3)$$

This value depends on the deviation from Nernstian behaviour.

The value of  $W_{1/2}$  observed for the nickel(II) complex is approximately 100 mV, consistent with one electron transfer processes that occur with moderate rates of heterogeneous charge transfer [45].

Figure 5 depicts plots of peak current *versus*  $v^{1/2}$  from cyclic voltammetric results of nickel(II) complex.

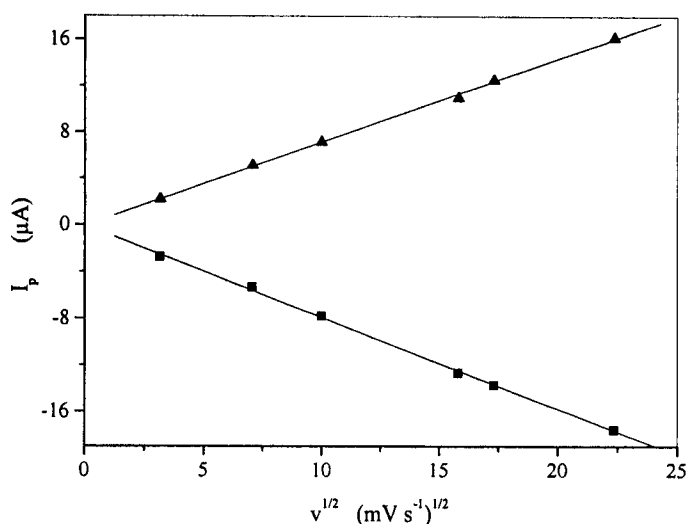


Fig. 5. Variation of cathodic and anodic peaks currents,  $I_{pc}$  and  $I_{pa}$ , *versus*  $v^{1/2}$  for  $[\text{Ni}(\text{DPTSC})_2]\cdot\text{EtOH}$  in DMSO solution containing 0.1 M as a supporting electrolyte

These plots exhibit a good linear relationship indicating that the process is diffusion-controlled and the adsorption of the  $[\text{Ni}(\text{DPTSC})_2]\cdot\text{EtOH}$  on the electrode surface is not involved.

In order to calculate the diffusion coefficient, we performed a chronoamperometric experiment for the complex under consideration. For an electroactive material with diffusion coefficient  $D$ , the current corresponding to the electrochemical reaction (under diffusion control) is described by Cottrell's law:

$$I = nFAD^{1/2}C_0\pi^{-1/2}t^{-1/2} \quad (4)$$

where  $A$ ,  $D$  and  $C_0$  are the electrode area, diffusion coefficient and bulk concentration, respectively.



The plot of  $I$  versus  $t^{-1/2}$  will be linear, and from the slope, the value of  $D$  can be obtained.

Figure 6 shows the result plotted according to the Cottrell equation. The value of  $D$  deduced from this plot was found to be  $9.10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

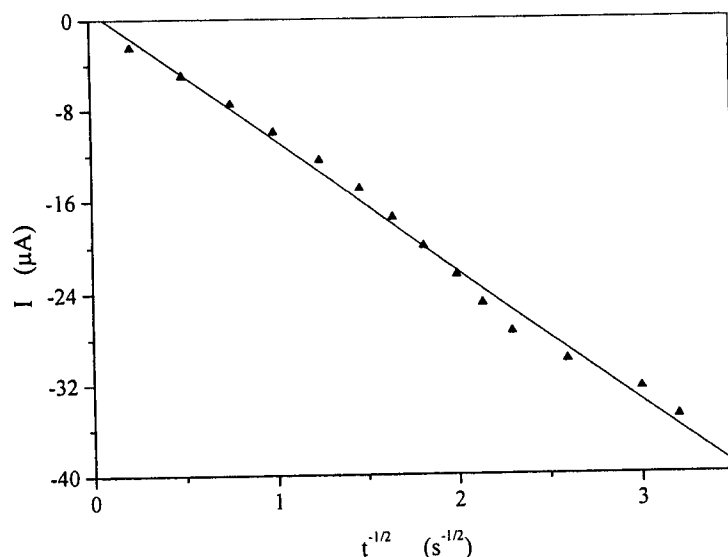


Fig. 6. Cottrell plot for chronoamperometric result.

The standard heterogeneous rate constant,  $k_s$ , in the case of the quasi-reversible electrochemical reaction was estimated from the variation of peak separation,  $\Delta E_p$ , upon changing scan rates. The value of  $k_s$  was evaluated, after applying a correction for uncompensated resistance, using the method established by Nicholson [46]

$$\Psi = \frac{(D_O / D_R)^{1/2} k_s}{[D_O \pi \nu (nF / RT)]^{1/2}} \quad (5)$$

$\Psi$  is the dimensionless rate parameter obtained from the  $\Delta E_p$ , the remaining terms have their usual meanings and subscripts denoting oxidant (O) or reductant (R).

Assuming that  $D_O / D_R$  is approximately 1,  $k_s$  can be estimated from the slope of  $\Psi$  versus  $\nu^{-1/2}$  plot according to equation (5). The value of exchange rate constant obtained from this plot was found to be  $6.07 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ .

## Supplementary material

Crystallographic data (excluding structure factors) for  $C_{17}H_{27}N_7NiO_3S_2$  have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC-228313. Copies of available material can be obtained, free of charge, on application to the Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, (Fax: +44-(0)1223-336033 or E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## V. 6. References

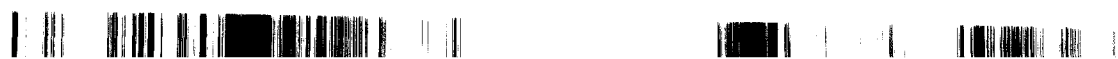
1. D.X. West, J.K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega, A.K. El-Sawaf, F. van Meurs, A. Castiñeiras, I. Garcia and E. Bermejo, *Polyhedron*, **18**, 2919 (1999).
2. P. Tarasconi, S. Capacchi, G. Pelosi, M. Cornia, R. Albertini, A. Bonati, P.P. Dall'Aglio, P. Lunghi and S. Pinelli, *Bioorg. Med. Chem.*, **8**, 157 (2000).
3. L.J. Ackerman, P.E. Fanwick, M.A. Green, E. John, W.E. Running, J.K. Swearingen, J.W. Webb and D.X. West, *Polyhedron*, **18**, 2759 (1999).
4. D. Kovala-Demertzi, M.A. Demertzis, J.R. Miller, C. Papadopoulou, C. Dodorou and G. Filousis, *J. Inorg. Biochem.*, **86**, 555 (2001).
5. Z. Iakovidou, E. Mioglou, D. Mourelatos, A. Kotsis, M.A. Demertzis, A. Papagoergiou, J.R. Miller and D. Kovala-Demertzi, *Anticancer Drugs*, **12**, 65 (2001).
6. S. Abram, C. Maichle-Mössmer and U. Abram, *Polyhedron*, **17**, 131 (1998).
7. D. Kovala-Demertzi, M.A. Demertzis, E. Filiou, A.A. Pantazaki, P.N. Yadav, J.R. Miller, Y. Zheng and D.A. Kyriakidis, *BioMetals*, **16**, 411 (2003).
8. S.G. Teoh, S.H. Ang, H.K. Fun and C.W. Ong, *J. Organomet. Chem.*, **580**, 17 (1999).
9. E. Bermejo, R. Carballo, A. Castiñeiras, R. Dominguez, C. Maichle-Mössmer, J. Strähle and D.X. West, *Polyhedron*, **18**, 3695 (1999).
10. K.K. Aravindakshan and C.G.R. Nair, *Indian J. Chem., Sect. A* **20**, 684 (1981).
11. D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou and M.A. Demertzis, *Polyhedron*, **13**, 1917



- (1994).
12. R.F. Harmon, F.E. Dutton and H.D. Warren, *J. Med. Chem.*, **11**, 627 (1968).
  13. G.J. Palenik, D.F. Rendle and W.S. Carter, *Acta Crystallogr.*, **B30**, 2390 (1974).
  14. F.A. El-Saied, A.A. El-Asmy, W. Kaminsky and D.X. West, *Transition Met. Chem.*, **28**, 954 (2003).
  15. J.P. Jasinski, J.R. Bianchani, J. Cueva, F.A. El-Saied, A.A. El-Asmy and D.X. West, *Z.Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 202 (2003).
  16. P.N. Yadav, M.A. Demertzis, D. Kovala-Demertzi, S. Skoulika and D.X. West, *Inorg.Chim. Acta*, **349**, 30 (2003) and references therein.
  17. A. Sreekanth and M.R.P. Kurup, *Polyhedron*, **22**, 3321 (2003).
  18. P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, A. Mendia, B. Donnadiou, L. Lezama, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua and T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 518 (2003).
  19. J.S. Casas, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, E.M. Vázquez-López and M.J. Vidarte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 261 (2003).
  20. A. Sreekanth, S. Sivakumar and M.R. P. Kurup, *J. Mol. Struct.*, **655**, 47 (2003).
  21. L.M. Fostiak, I. Garcia, J.K. Swearingen, E. Bermejo, A. Castiñeiras and D.X. West, *Polyhedron*, **22**, 83 (2003).
  22. K.A. Ketcham, I. Garcia, E. Bermejo, J.K. Swearingen, A. Castiñeiras and D.X. West, *Z.Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 409 (2002).
  23. R.P. John, A. Sreekanth, M.R.P. Kurup and S.M. Mobin, *Polyhedron*, **21**, 2515 (2002).
  24. J. Swearingen, W. Kaminsky and D.X. West, *Transition Met. Chem.*, **27**, 724 (2002).
  25. E.M. Jouad, M. Allain, M.A. Khan and G.M. Bouet, *J. Mol. Struct.*, **604**, 205 (2002).
  26. E.M. Jouad, A. Riou, M. Allain, M.A. Khan and G.M. Bouet, *Polyhedron*, **20**, 67 (2001).
  27. E.M. Jouad, G. Larcher, M. Allain, A. Riou, G.M. Bouet, M.A. Khan and X.D. Thanh, *J. Inorg. Biochem.*, **86**, 565 (2001).
  28. Y. Harek, A.K.T. Maki and M.M. Mostafa, *Spectrochim. Acta.*, **48A**, 1191 (1992).



29. L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **32**, 837 (1999).
30. W.J. Geary, *Coord. Chem. Revs.*, **7**, 81 (1971).
31. D.X. West, J.P. Scovill, J.V. Silverton and A. Bavoso, *Transition Met. Chem.*, **11**, 123 (1986).
32. B.V. Agarvala, S. Himgorani, V. Puri, C.L. Khetrapal and G.A. Naganagowda, *Transition Met. Chem.*, **19**, 25 (1992).
33. M.J.M. Campbell, *Coord. Chem. Rev.*, **15**, 279 (1975).
34. D.X. West, J.K. Swearingen, J. Valdes-Martinez, S. Hernandez-Ortega, A.K. El-Sawaf, F. van Meurs, A. Castiñeiras, I. Garcia and E. Bermejo, *Polyhedron*, **18**, 2919 (1999).
35. K.A. Ketcham, I. Garcia, E. Bermejo, J.K. Swearingen, A. Castiñeiras and D.X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 409 (2002).
36. A. Castiñeiras, I. Garcia, E. Bermejo, K.A. Ketcham, D.X. West and A.K. El-Sawaf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 492 (2002).
37. I.C. Mendes, L.R. Teixeira, R. Lima, T.G. Carneiro and H. Beraldo, *Transition Met. Chem.*, **24**, 655 (1999).
38. H. Beraldo, W.F. Nacif, L.R. Teixeira and J.S. Rebouças, *Transition Met. Chem.*, **27**, 85 (2002).
39. P. Bindu, M.R.P. Kurup and T.R. Satyakeerty, *Polyhedron*, **18**, 321 (1999).
40. A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> edit., Elsevier, Amsterdam, 1984.
41. J.C. Bailar, H.J. Emeléus, S. R. Nyholm and A.F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 1<sup>st</sup> edit., Pergamon Press, Oxford, 1973.
42. H. Beraldo, L.P. Boyd and D.X. West, *Transition Met. Chem.*, **23**, 67 (1998).
43. R.S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
44. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
45. B.G. Jeong, C.P. Rim, S.K. Kook, K.H. Chjo and Y.K. Choi, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **17** 173 (1996).
46. R.S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **37**, 1351 (1965).



# Chapitre VI

**Etude électrochimique par voltamétrie cyclique et sur  
électrode à disque tournant et par coulométrie de  
complexes du cuivre(II) dérivés de benzène- et p-  
toluènesulphonyle hydrazones**

**(Publication n° 5)**



**VI - SYNTHESIS, STRUCTURAL STUDY AND ELECTROCHEMICAL  
PROPERTIES OF COPPER(II) COMPLEXES DERIVED FROM  
BENZENE- AND *P*-TOLUENESULPHONYLHYDRAZONES**

**L. LARABI, Y. HAREK\* and A. REGUIG**

*Chemistry department, Faculty of Science, Tlemcen University, Tlemcen, Algeria*

**M.M. MOSTAFA**

*Chemistry department, Faculty of science, Mansoura University, Mansoura, Egypt*

**VI. 1 Résumé**

Nous présentons, dans ce travail la synthèse et la caractérisation de quelques ligands de benzène- et de *p*-toluènesulphonylhydrazones dérivés du salicylaldéhyde et du 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde ainsi que leurs complexes formés avec Cu(II). Les composés obtenus sont caractérisés par les analyses élémentaires, les spectres électroniques et IR, les moments magnétiques, et les mesures de conductivité. De plus le comportement électrochimique des complexes de Cu(II) est étudié dans le DMSO par la voltamétrie cyclique (CV), l'électrode à disque tournant(RDE) et la coulométrie. Enfin nous avons réalisé l'électropolymérisation de quelques complexes de cuivre sur une électrode de carbone vitreux dans le DMSO.

**VI. 2 Abstract**

The synthesis and characterization of benzene- and *p*-toluenesulphonylhydrazones derived from salicylaldehyde and naphthaldehyde and their Cu(II) complexes are reported. The compounds are characterized on the basis of



elemental analyses, electronic and IR spectra, magnetic moments, and conductance measurements. The electrochemical behavior of Cu(II) complexes has been investigated in DMSO by cyclic voltammetry (CV), rotating disc electrode (RDE) and coulometry. The oxidative polymerization of copper complexes on a glassy carbon electrode was carried out in DMSO.

### VI. 3 Introduction

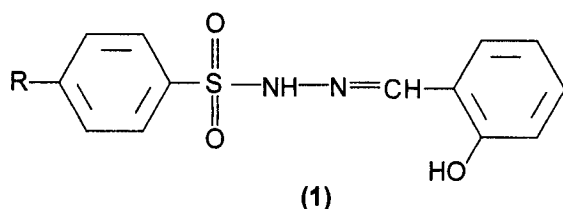
The use of benzene- and *p*-toluenesulphonylhydrazines and their hydrazones derivatives as ligands for transition metal ions has received considerable attention because of their photochromic effect.<sup>1-5</sup> Due to the biological significance as models of redox enzymes, the coordination chemistry of high oxidation state transition metal complex is an area of great importance. Investigations to assess the possible use of metal chelates in the stabilization of unusual high oxidation state have been described in the literature.<sup>6-9</sup>

In order to continue with our earlier studies,<sup>10,11</sup> we report herein the synthesis, electrochemical properties, and electrooxidative polymerization of copper (II) complexes with salicylaldehyde benzenesulphonylhydrazone (SBSH), naphthaldehyde benzenesulphonylhydrazone (NBSH), salicylaldehyde *p*-toluenesulphonylhydrazone (STSH), and naphthaldehyde *p*-toluenesulphonylhydrazone (NSTH) (scheme 1). The capacity of these chelating ligands to stabilize copper (III) complexes was also explored.

### VI. 4 Experimental

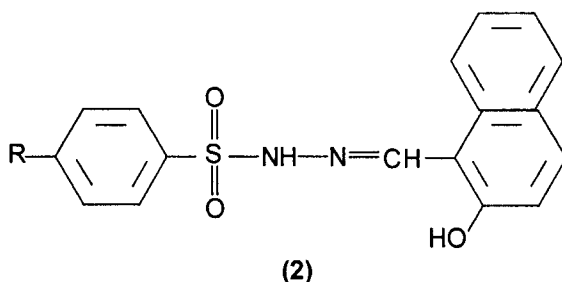
All the chemicals used for the preparation of the ligands were BDH quality. Magnetic susceptibilities were determined using a Johnson Matthey balance at room temperature with Hg[Co(SCN)<sub>4</sub>] as standard. C, H, and N contents were determined at the Microanalytical unit, Cairo University, Egypt.





SBSH ( $H_2L_1$ ): R = H

STSH ( $H_2L_3$ ): R =  $CH_3$



NBSH ( $H_2L_2$ ): R = H

NTSH ( $H_2L_4$ ): R =  $CH_3$

I.r. spectra were recorded in KBr and / or Nujol mull on a Perkin Elmer PE 983 spectrometer and electronic spectra were recorded in Nujol and in DMF on a Perkin-Elmer model 550-S spectrometer. Conductivity measurements were carried out in DMF ( $ca.10^{-3}$  M) using a Tacussel conductivity bridge model 75. The electrochemical experiments were carried out using the Trace-lab50 from Radiometer which includes the polarographic analyzer (Pol 150), the polarographic stand (MDE 150), and the trace Master 5 software. Cyclic voltammetry was performed using a conventional three electrodes system. The working electrode was a pre-polished glassy carbon (G.C) disc of diameter 3mm (Radiometer). Potentials are expressed versus the Ag/AgCl (KCl 3M) electrode separated from the test solution by a salt bridge containing the solvent / supporting electrolyte. The auxiliary electrode was a platinum wire. The RDE study was performed using a rotating disc electrode of a Radiometer model BM-EDI101, and rotating speed  $\omega$  was regulated by an Asservitex Model CTV101 from Radiometer.

The following solutions were studied: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 and 4.0 mM of complexes in DMSO and 0.1M  $N(Et)_4ClO_4$  as supporting electrolyte. In each solution the RDE voltammograms were recorded, using a scan rate of 10 mV/ s and rotating



speed  $\omega$  of 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300 and 400 rpm. In CV measurements, scan rate  $v$  of 0.010, 0.025, 0.050, 0.100, 0.200, 0.400, 0.500, 1.000, and 2.000 V/s were employed. All experiments were carried out at  $25^\circ\text{C} \pm 0.1$  using a Julabo thermostat. In coulometric experiments the auxiliary electrode was separated from the solution by a glass frit disk and the working electrode was controlled by a potentiostat PGP201 from Radiometer.

#### VI. 4. 1 Synthesis of ligands

Benzene- and p-toluenesulphonylhydrazine (BSH, TSH) were prepared as reported earlier.<sup>12,13</sup> The ligands SBSH, NBSH, STSH, and NTSH were isolated by refluxing equimolar amounts of BSH, TSH with salicylaldehyde and/or naphthaldehyde in absolute ethanol for two hours and in the presence of two drops of glacial acetic acid. The products were crystallized from ethanol (80%). The purity of the ligands was checked by elemental analyses and TLC.

#### VI. 4. 2 Synthesis of the complexes

The metal complexes were prepared by a general method. A hot absolute EtOH solution of Cu(II) acetate (1 mmol) was added to a hot solution of corresponding ligand (2 mmol) in EtOH with continuous stirring. The precipitated complex was filtered off hot, washed several times with absolute EtOH and dried in a desiccator over silica gel.

**[Cu<sub>2</sub>(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>].** m.p:  $250^\circ\text{C}$ . Ir :  $\nu(\text{cm}^{-1})$  1600 (C=N), 1440 (OAc), 495 (SO<sub>2</sub>), 3160 (NH). Anal.Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>: C, 45.3; H, 3.5; N, 7.0; Cu, 15.9 %. Found: C, 46.1; H, 3.1; N, 8.0; Cu, 15.4 %.

**[Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].** m.p:  $228^\circ\text{C}$ . Ir :  $\nu(\text{cm}^{-1})$  1600 (C=N), 550 (SO<sub>2</sub>), 3180 (NH). Anal.Calcd for C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Cu: C, 57.2; H, 3.7; N, 7.7; Cu, 8.9 %. Found: C, 56.3; H, 3.6; N, 7.7; Cu, 9.3%.

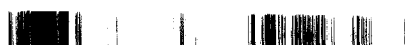
[Cu(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. m.p: 225°C. Ir :  $\nu(\text{cm}^{-1})$  1600 (C=N), 500 (SO<sub>2</sub>), 3200 (NH). Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Cu: C, 52.4; H, 4.1; N, 8.7; Cu, 9.9 %. Found: C, 52.3; H, 3.8; N, 8.8; Cu, 10.5%.

[Cu(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. m.p: 229°C. Ir :  $\nu(\text{cm}^{-1})$  1600 (C=N), 495 (SO<sub>2</sub>), 3200 (NH). Anal. Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Cu: C, 58.0; H, 4.1; N, 7.5; Cu, 8.6 %. Found: C, 58.0; H, 3.7; N, 7.5; Cu, 9.3 %.

## VI. 5 Results and discussion

### VI. 5. 1 Electronic spectra and magnetic studies

The electronic spectra of H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> and H<sub>2</sub>L<sub>3</sub> in acetone show four bands. H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> exhibits the bands at 438, 370, 330, and 304 nm while H<sub>2</sub>L<sub>3</sub> shows the bands at 430, 412, 380, and 340 nm. These bands can be assigned to  $n \rightarrow \pi^*$  (SO<sub>2</sub>),  $n \rightarrow \pi^*$  (C=N),  $\pi \rightarrow \pi^*$  (SO<sub>2</sub>), and  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=N) respectively.<sup>14</sup> On the other hand, the electronic spectra of H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>L<sub>4</sub> in acetone exhibit five bands. H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> shows the bands at 450, 418, 376, 360, and 330 nm while H<sub>2</sub>L<sub>4</sub> exhibits the bands at 450, 438, 380, 360, and 328 nm. These bands may be assigned to  $n \rightarrow \pi^*$  (SO<sub>2</sub>),  $n \rightarrow \pi^*$  (C=N),  $\pi \rightarrow \pi^*$  (SO<sub>2</sub>),  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=N), and  $\pi \rightarrow \pi^*$  (naphtyl), respectively.<sup>14</sup> The electronic spectra of [Cu<sub>2</sub>(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] show two bands at 770 and 550 nm which may be assigned to  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_{1g}$  and  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$  consistent with a square planar structure.<sup>15</sup> The magnetic moment for this complex (0.89 B.M.) is much lower than the normal value, may be due to the strong interaction Cu-Cu,<sup>16</sup> indicating a dimeric nature of this complex. [Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] is characterized by four bands at 790, 640, 510, and 474 nm. The last band is attributed to charge transfer. This suggests a deformed tetrahedral structure around the Cu(II) ion.<sup>17,18</sup> The magnetic moment of [Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] is 1.73 B.M. This result proves the absence of the interaction Cu - Cu, indicating a monomeric nature of this complex. The electronic spectrum of [Cu(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] exhibits an intense band at *ca.* 690 nm with a shoulder at 650 nm. This observation together with the magnetic moment (1.95 B.M.) support the presence of a square-planar environment around the Cu(II) ion.<sup>15</sup> The



electronic spectrum of  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$  is similar to that of  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ .

## VI. 5. 2 IR. spectra and conductivity studies

In the IR spectra of the complexes the stretching vibration of the free ligands ( $\nu(\text{OH})$ ,  $3020\text{-}3460\text{ cm}^{-1}$ ) is not observed, suggesting deprotonation of the hydroxy group and formation of M-O bonds.<sup>19, 20</sup> Bands near  $1620\text{ cm}^{-1}$  in the free ligands are assigned to  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . These bands are shifted to lower wave numbers in the complexes due to the coordination of the azomethin group nitrogen atom to the metal ion. The bands assignable to  $\nu(\text{SO}_2)$  are not shifted in the complexes. The bands observed for the complexes between  $560\text{ - }520$  and  $430\text{ - }410\text{ cm}^{-1}$  were metal sensitive and are assigned to  $\nu(\text{M-O})$  and  $\nu(\text{M-N})$ ,<sup>21</sup> respectively. Moreover, the test of OH group (spot test technique<sup>22</sup>) is negative.

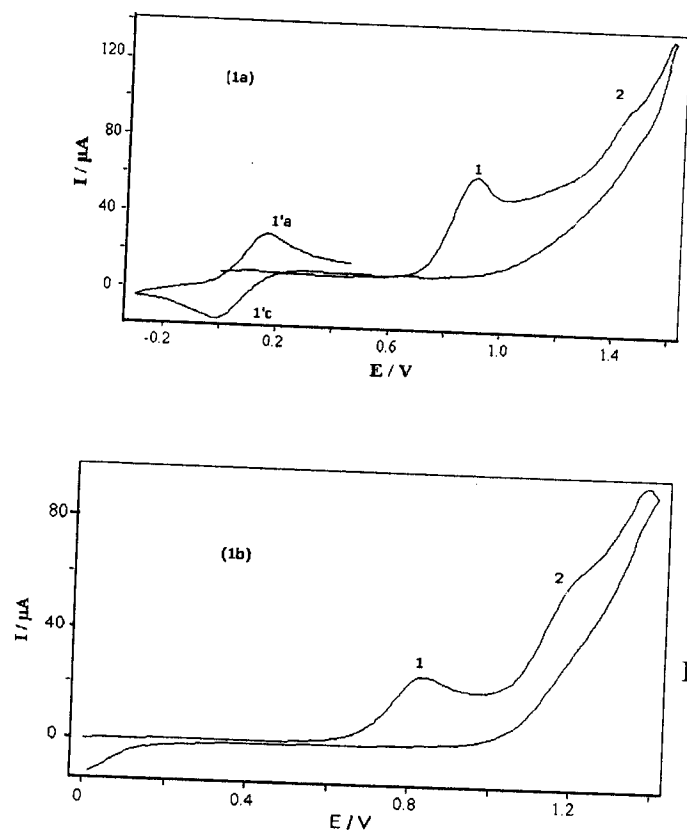
The molar conductivities of the complexes in DMF ( $25^\circ\text{C}$ ) are in the  $3.0 \div 7.0\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$  range, indicating a non-electrolytic nature.<sup>23</sup>

## VI. 5. 3 Electrochemical study

### VI. 5. 3. 1 CV and RDE studies

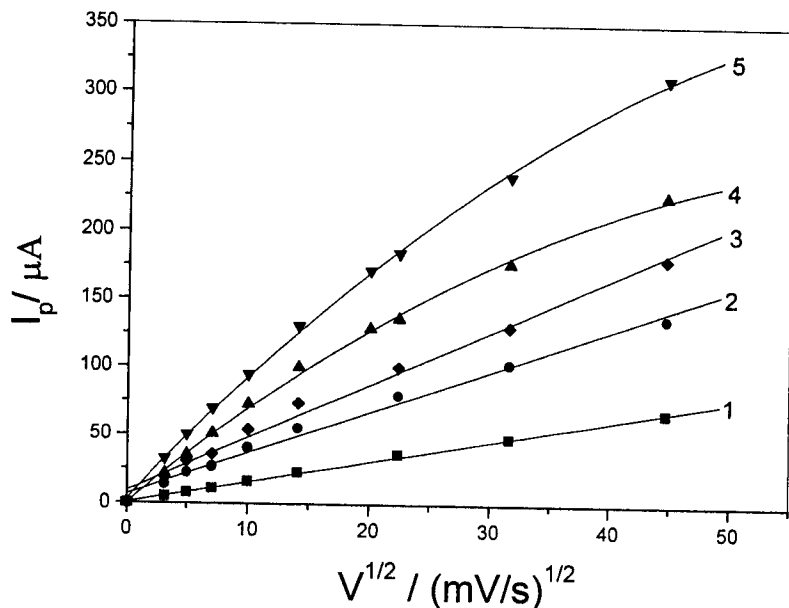
The electrochemical properties of complexes at different concentrations were studied in DMSO containing  $0.1\text{ M N}(\text{Et})_4\text{ClO}_4$  as supporting electrolyte. The electrochemical behavior of  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  is shown in Fig. 1a and is similar to that of  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$ , Fig. 1b. In the first anodic scan (Fig. 1a), the CV displays two waves at  $E_{\text{pa}}$  values.  $0.91\text{ V}$  (peak 1) and  $1.44\text{ V}$  (peak 2), respectively. The peak 1 is assigned to the oxidation of the central metal of  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$ . The observed CV implies that both Cu(II) centers of  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  simultaneously exchange electrons with the electrode. On the other hand, peak 2 is observed at nearly the same potential value as the corresponding ligand ( $\text{H}_2\text{L}_1$ ) and may be assigned to the irreversible oxidation of the NH- group. When the potential scan in the positive direction is reversed at  $1.6\text{ V}$  or  $1.4\text{ V}$  (Fig.1a and 1b) a new reduction peak appears in the second scan at peak





**Fig. 1.** Cyclic voltammogram of 2 mM  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  (a) and 2 mM  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$  (b) in  $\text{DMSO}-\text{N}(\text{Et})_4\text{ClO}_4$  (0.1M) at GCE; scan rate 0.1 V.

potential - 0.02 V (peak 1'c). Reversal of the scan at 0.9 V rises again the appearance of peak 1'c, suggesting the association of peaks 1 and 1'c. On the other hand, the peak 1'c is associated with an oxidative peak 1'a, which appears when the potential scan in the negative direction is reversed at - 0.3 V. Therefore peak 1'c can be attributed to the reduction of product formed during the chemical reaction coupled to the electrochemical process:  $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{III})$ . Since the principal goal of this study was to investigate the peak 1 process, which is the only peak due directly to oxidation of  $\text{Cu}(\text{II})$ , further details concerning other peaks will not be presented here. The electrochemical irreversibility of this process is confirmed by the fact that, in the range of sweep rates from 10 to 2000 mV/s, the slope  $\Delta E/\Delta \log v$  (for  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$ ) has the value of 0.052 V, which is larger than those expected for reversible processes. Furthermore, the oxidation peak currents ( $i_{\text{pa}1}$ ) of  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  were linear with  $v^{1/2}$  over the entire range of sweep rates studied at complex concentration  $\leq 2$  mM. At

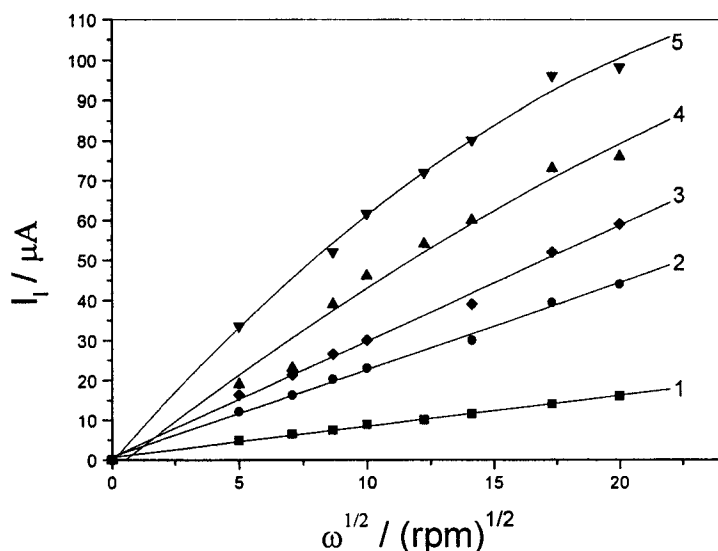


**Fig. 2.** Variation of the anodic peak currents,  $I_{pa}$ , versus  $v^{1/2}$  for various  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  concentrations: (1) 0.5 mM; (2) 1.5 mM; (3) 2.0 mM; (4) 3.0 mM; (5) 4.0 mM.

higher complex concentration and for  $v > 400$  mV/s this increase was less than linear (Fig.2). These results indicate that the complex oxidation occurs via an irreversible electron transfer followed by a chemical reaction. In the case that the oxidation of  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  at the surface electrode is controlled solely by the mass-transfer process in the solution, the relation between the limiting current and the rotation speed should obey the Levich equation:

$$I_l = 0.620 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0, \quad (1)$$

where  $D$ ,  $\nu$ ,  $\omega$  and  $C_0$  are the diffusion coefficient, the kinematic viscosity, the rotation speed and the bulk concentration of the reactant in the solution respectively, and all other parameters have their conventional meanings. On the basis of Eq. (1), the plot of the limiting current,  $I_l$  as a function of  $\omega^{1/2}$  should be a straight line. This is true for a complex concentration lower than 2 mM (Fig.3). For a complex concentration higher than 2 mM according to the Levich plot shown in Fig. 3, the current increases with increasing electrode rotation speed, but was found to be curved shape, including



**Fig. 3** Levich plots of the first anodic limiting current of  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  at different Concentrations: (1) 0.5 mM, (2) 1.5 mM; (3) 2 mM; (4) 3 mM; (5) 4 mM at a GCE;  $V=10\text{mV/s}$ .

kinetic limitation. The behavior of the the oxidation peak currents ( $I_{\text{pa1}}$ ) of  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$  and these  $I_l$  vs.  $\omega^{1/2}$  equations are identical to the behavior reported for CV and RDE studies of  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$ . A typical cyclic voltammetric response of  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  is shown in Fig. 4. The cyclic voltammogram of  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  is similar to that of  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$ . In the anodic direction, cyclic voltammograms of  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  and  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$  exhibit three oxidative peaks (1, 3, and 2) at  $25^\circ\text{C}$  and at sweep rate of 0.1 V/s. The anodic peak 1 is coupled with a cathodic peak 1'c. Reversal of the scan at 1.1 V rises the appearance of peaks 3'c and 3''c indicating the association of these latter and peak 3. Moreover, the peak 3 is observed at the same potential value as the corresponding ligands  $\text{H}_2\text{L}_2$  and  $\text{H}_2\text{L}_4$  and is tentatively attributed to the irreversible oxidation of the naphthyl group. The peak current  $I_p$ , for oxidation peak 1 increased linearly with bulk solution concentration of  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  over the concentration range  $0.5 \div 2$  mM. At concentration higher than 2 mM this increase was less than linear. Furthermore, it was shown that  $I_p$  increases linearly as a function of square root of the voltage sweep rate over the sweep rate range  $0.01 \div 2$  V/s at complex concentration  $\leq$

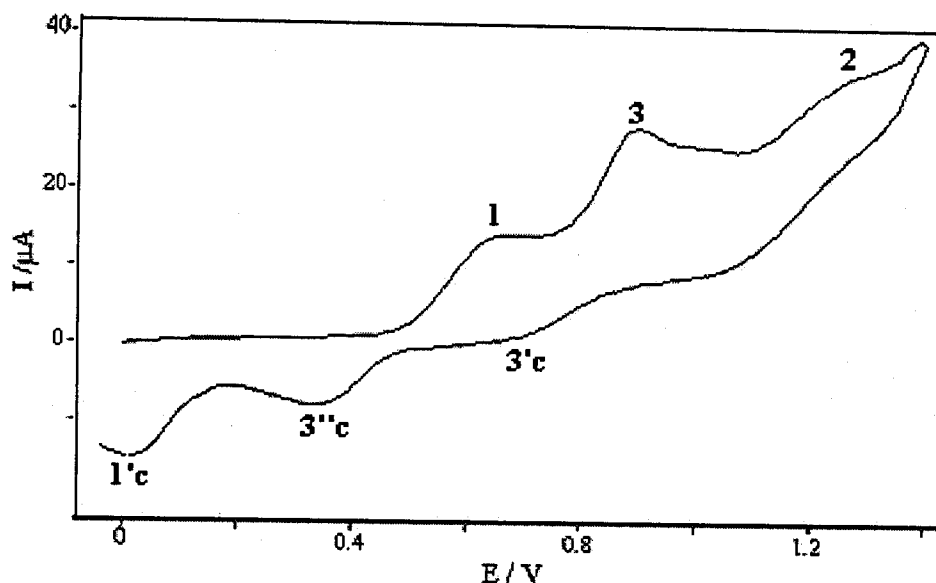


Fig. 4. Cyclic voltammogram of 2 mM [ Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ] in DMSO – N(Et)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (0.1M) at GCE; scan rate 0.1 V/s, scan from 0 to + 1.4 V.

2 mM. At higher concentration, the but current increases with increasing voltage sweep rate, was found to be nonlinear.

Moreover, the RDE study shows that for a complex concentration  $\leq 2$  mM, the limiting current increases linearly with increasing electrode rotation speed. At higher complex concentration, this increase was found to be curved shape. These behavior indicate that the peak 1 oxidation of [Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] is a diffusion controlled reaction over the entire range of voltage sweep rate studied at complex concentration  $\leq 2$  mM. At higher complex concentration ( $> 2$  mM), the current is governed by the rate of the transfer charge or of a chemical reaction.

The electrochemical data of 2 mM copper complexes studied are summarized in Table I. A shift in the formal potentials of the copper(III)/copper(II) couples to more negative values, *i.e.* stabilizing the higher oxidation state, which occurs upon ligand substitution along this series can also be registered. A comparison of the redox potentials of the [Cu(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and [Cu(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] complexes where both ligands H<sub>2</sub>L<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>L<sub>4</sub> have the same set of donor atoms but differ in the size of central chelating agents shows that the copper(III) complex [Cu(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] is the more stable thermodynamically, *i.e.* the Cu<sup>III</sup> – Cu<sup>II</sup> potential is lowered by 180 mV. Substitution of the phenyl by

naphtyl fragment causes a large enough increase in aromatic character to produce the observed negative shift in the formal potential. Hence, the electron density at the metal center is enhanced as the aromatic character is increased, thus facilitating its oxidation. Generally, an increase in the overall stability of the copper(III) complex is expected, which would result in a decrease in the  $\text{Cu}^{\text{III}} - \text{Cu}^{\text{II}}$  potential, as is confirmed by experiment. Otherwise, a comparison of the redox potentials of the  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  and  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$  shows a small negative shift of the  $\text{Cu}^{\text{III}} - \text{Cu}^{\text{II}}$  potential, indicating a weak effect of the  $\text{CH}_3$  group.

TABLE I. Cyclic voltammetric data of the studied complexes \*

Complex	$E_p / \text{V}$						
	$E_{\text{pa}}(1)$	$E_{\text{pa}}(2)$	$E_{\text{pa}}(3)$	$E_{\text{pa}}(1'a)$	$E_{\text{pc}}(1'c)$	$E_{\text{pc}}(3'c)$	$E_{\text{pc}}(3''c)$
$[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$	0.91	1.44	–	0.16	0.02	–	–
$[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$	0.68	1.28	0.98	0.13	0.02	0.76	0.24
$[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$	0.83	1.21	–	0.17	0.03	–	–
$[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$	0.65	1.27	0.91	0.13	0.03	0.71	0.19

\*  $c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  in DMSO solution (0.1 M  $\text{N}(\text{Et})_4\text{ClO}_4$ ),  $E$  values (V versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$ ). Scan rate 100mV/s;  $E_{\text{pa}}$  and  $E_{\text{pc}}$  are the anodic and cathodic peak potentials, respectively.

### VI. 5. 3. 2 Coulometric oxidation and characterization of the generated species

Exhaustive oxidations of  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  and  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  carried out at constant potentials (-1000 mV for the former and -750 mV for the latter) indicate that 1.7 electrons and 0.9 electron were transferred per molecule, respectively. The logarithmic analysis ( $\log I - \log t$ ) of the coulometric curves was not linear, thus consistent with the presence of chemical step after the electron transfer. After exhaustive oxidation of a complex, the resulting solution was scanned from 0 to 1200 mV. None of the





oxidized complexes exhibits an oxidation signal  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(III)}$ , whereas the cathodic peak 1'c appears again.

The UV-visible electronic absorption spectrum of the copper(III) complex obtained electrochemically (by exhaustive oxidation of  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ ) consists of an intense band in the UV region centered at 347 nm, with three distinct shoulders which extend into the visible region located at 360, 410, and 520 nm, respectively. The high-energy peak which also appears in the spectrum of copper(II) complex as a single band with small shift and almost the same intensity, is commonly assigned to the  $\pi - \pi^*$  transition within the aromatic ring of the ligand, while the weak shoulders on the low-energy tail of this intraligand absorption band may then originate from d-d transitions. It is known that for a diamagnetic copper(III) ion with a  $d^8$  electronic configuration in a square-planar environment three transitions are expected.<sup>8</sup> Note that with respect to the original Cu(II) complex, the bands at 398 and 417 nm which may be attributed to ligand to metal charge transfer absorption bands and the broad bands at 485 and 700 nm which may originate from d-d transitions, disappeared.

The electronic spectrum of the electrochemically generated copper(III)- $\text{H}_2\text{L}_1$  complex in DMSO exhibits the above mentioned intraligand band at 317 nm and two very broad bands at 380 and 760 nm. The electronic spectrum of  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  complex in DMSO shows four bands at 320, 367, 398, and 420 nm assignable to the  $\pi - \pi^*$  transition within the naphthyl ring, to acetate-to-copper(II) charge transfer and to ligand  $\text{H}_2\text{L}_1$ -to-Cu(II) LMCT transitions, respectively. It exhibits also two broad d-d transitions at 487 and 710 nm.<sup>15</sup>

Comparison of the electronic spectrum of the electrochemically generated copper(III) -  $\text{H}_2\text{L}_1$  and that of  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  shows the absence of LMCT transitions in the former. This result indicates that the energy of transitions increases with increasing oxidation state of the central metal, as is mentioned in literature.<sup>15</sup> It may also indicate the partial dissociation of the complex obtained by exhaustive coulometry. Note that the higher aromaticity of the naphthyl ring of  $\text{H}_2\text{L}_2$  relative to phenyl ring of  $\text{H}_2\text{L}_1$  is presumably responsible for the bathochromic shift of the high

= - 0.72 V, which can be attributed to the reduction of oxygen, Fig. 6b. Comparison of the Fig. 6a and the Fig. 6b shows that the electrode modified with film of electropolymerized  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  facilitates the reduction of oxygen. A decrease of *ca.* 80 mV can be observed in the overpotential of oxygen reduction for the modified electrode relative to the bare electrode. Fig. 6 shows also that the reversibility of oxygen reduction increases significantly for the modified electrode relative to the bare electrode.

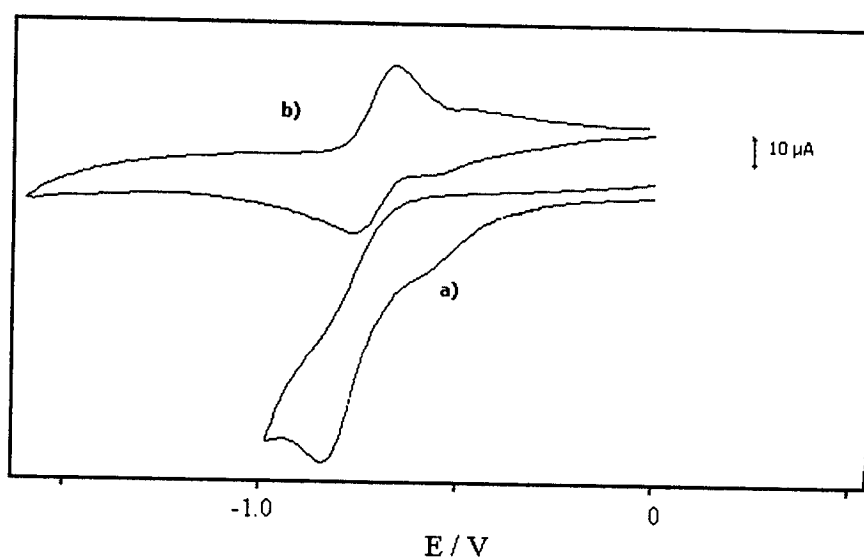


Fig. 6. Cyclic voltammograms (0.1V/s) of 2 mM solution of  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  in DMSO-  $\text{N}(\text{Et})_4\text{ClO}_4(0.1\text{M})$ : a) at bare GCE and b) at GCE modified with the electropolymerized film of  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$ .

Fig. 7 shows the absence of any polymer formed when potential cycling was confined between the potential limits of 0.0 V and 0.9 V. This result indicates that the oxidation of NH- group at 1.2 V is responsible for electropolymerization of the monomer complex. However, repetitive potential scans of the ligand  $\text{H}_2\text{L}_1$  in the 0 ÷ 1.4 V range displays the absence of the polymer formed on the electrode, suggesting that electropolymerization is due to the oxidation of the ligand complexed with copper ion. The polymer formed adheres to the glassy carbon electrode and is poor conductor in the above potential range. But, when the potential is scanned to cathodic direction (<



- 1 V), a reductive degradation of the polymer layers takes place. This is obvious from the increase of the heights of the irreversible redox peaks (1 and 3) after the negative scan to potentials less negative than - 1 V.

Furthermore, consecutive potential scans of  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  and  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$  in the 0 ÷ 1.4 V range do not lead to the electropolymerization of these complexes.

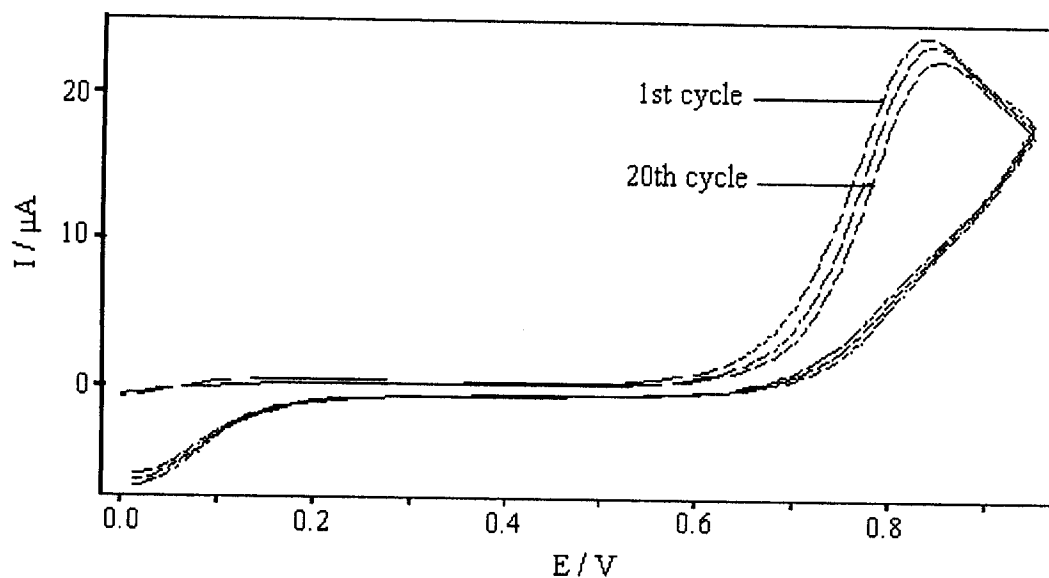


Fig. 7. Consecutive cyclic voltammogram of 2 mM  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  in DMSO –  $\text{N}(\text{Et})_4\text{ClO}_4$  (0.1M) at a GCE; scan rate 0.1V/s, scan from 0 to + 0.9 V.

#### *Acknowledgements*

The authors are indebted to the A. N. D. R. U. and the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (ALGERIE) for financial support.



## VI. 6 References

1. L. Friedman , R.L. Litle, W.R. Rechile, *Org. Synth. Collect.* **5** (1973) 1055
2. M.T. Bogert , A. Stull, *Org. Synth. Collect.* **1** (1941) 220
3. E. Wertheim, *Org. Synth. Collect.* **2** (1961) 471
4. J. L. Wang, F. N. Bruscatto, *Tetrahedron Letter* (1968) 4593
5. E. Hadjoudis, D. G. Hadjoudis, *Chim. Chronica. New. Series* **4** (1975) 51
6. D. W. Wargerum, K. L. Chellapa, G. L. Burce, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6894
7. J. J. Bour, P. J. M. W. L. Birker, J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1202
8. R. Ruiz, C. Surville – Barland, A. Aukauloo, E. Anxolabehere – Mallart, Y. Journaux, J. Cano, M. C. Munoz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 745
9. B. Cervera, J. L. Sanz, M. J. Ilbanes, G. Vila, F. L. Loret, M. Julve, R. Ruiz, X. Ottenwaelder, S. Poussereau, Y. Journaux , M. C. Munoz, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*(1998) 781
10. T. H. Rakha, A. A. El Asmy, M. M. Mostafa, A.G. Kourshy, *Trans. Met. Chem.* **12** (1987) 125
11. A. Reguig, A. K. T. Maki, M. M. Mostafa, *Proceeding of the first International Scientific Conference (Science and Development) Cairo, 20-23 March, (1995)* 135
12. A. I. Vogel, *Text Book of Pratical Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Ed. Longman , New York, 1978
13. A. Albert, R. Roger, *J. Chem. Soc.* (1949) 1148
14. C. N. R. Rao, *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*, Plenum press, New York , 1975
15. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1968



16. M. Kato, K. B. Jonassen, J. C. Fanning, *Chem. Revs.* **64** (1964) 99
17. E. Pappalardo, *J. Mol. Spectroscopy*, **6** (1961) 554
18. O. G. Holmes, D. S. Mc Clure, *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 2552
19. S. K. Bansal, S. Tikku, R. S. Sindhu, *J. Ind. Chem. Soc.* **68** (1991) 566
20. W. P. Griffith, S. I. Mostafa, *Polyhedron* **11** (1992) 2997
21. J. R. Ferraro, *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, 1971
22. R. Feigl, *Spot Tests in Organic Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1966
23. W. J. Geary, *Coord. Chem. Revs.* **7** (1971) 81
24. J. Losada, I. Del Peso, *Trans. Met. Chem.* **25** (2000) 112



# Conclusion générale



# Conclusion générale

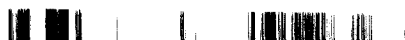
Ce travail de thèse a eu pour objectif l'étude des ligands dérivés de semi-, thiosemicarbazone et de sulphonylhydrazones et de leur coordination aux métaux de transition.

Le manuscrit est composé de six chapitres dont le premier constitue une introduction et une étude bibliographique détaillée sur les ligands étudiés et leurs complexes avec les métaux de transition.

Le deuxième chapitre a fait l'objet d'une présentation des principes de quelques techniques expérimentales concernant le sujet abordé au cours de travail.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et aux études spectroscopiques (IR, UV, RMN-<sup>1</sup>H) et pH-métriques des semi- et thiosemicarbazones sous investigation. Dans cette étude la présence des formes tautomères ainsi que l'existence de liaisons hydrogène ont été mises en évidence. De plus, les attributions des groupements fonctionnels les plus importants dans ces ligands ont été déterminées sur la base des données spectrales (IR et RMN-<sup>1</sup>H). Par ailleurs, Les différents types de transitions électroniques dans les ligands libres ont été discutés à la lumière des résultats obtenus par spectroscopie UV. La déprotonation vis à vis des groupements fonctionnels a été étudiée par titrage pH-métrique. Enfin, l'effet des groupements fonctionnels adjacents aux groupes carbonyle et thiocarbonyle ainsi que le rôle du solvant sur le processus d'énolisation ont été abordés.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit fait état de la synthèse et des études spectroscopiques (IR, UV-Visible et RMN-<sup>1</sup>H) et mécanistique des complexes formés par réaction de l'ion dioxouranium (VI) avec quelques ligands étudiés. Il a été trouvé, ici, que durant la complexation de l'acétate d'uranyle avec les ligands contenant le fragment thiosemicarbazone ou les systèmes de diènes conjugués, dans l'éthanol, la décomposition des ligands avec dégagement de H<sub>2</sub>S ou NH<sub>3</sub> a eu lieu. Par conséquent, des complexes de formule générale



$[(UO_2)_2(OH)_2(EtOH)_2]$  ont été obtenus. Toutefois, en reproduisant la réaction en phase solide, de nouveaux complexes ont été isolés sans que les ligands soient décomposés. Le phénomène de la décomposition observée en phase liquide, peut être expliqué par la faible affinité de ligands contenant le groupement thiocarbonyle (base molle) pour l'ion uranyle (acide dur), et aussi par l'effet catalytique de l'ion uranyle qui joue un rôle primordial dans le processus de décomposition. Le mécanisme réactionnel de cette décomposition a été élucidé. Par ailleurs, les complexes obtenus par réaction de l'ion uranyle avec les semicarbazones ont été caractérisés et les sites de coordination déterminés par différentes techniques spectroscopiques. Enfin, les constantes de force ainsi que les longueurs de liaisons de l'ion uranyle ont été calculées à l'aide des méthodes standards.

La synthèse et la caractérisation par les différentes techniques physico-chimiques du ligand 5,6-dihydro-2H-pyran-3-aldehyde thiosemicarbazone (HDPTSC) et de son complexe formé avec le nickel(II) ont fait l'objet du cinquième chapitre. Tout d'abord, le complexe et le ligand ont été caractérisés par les méthodes spectrales (IR, UV-Visible et RMN- $^1H$ ), la susceptibilité magnétique, les mesures de conductivité molaire et par microanalyses. Ensuite, la technique classique de l'évaporation lente, à température ambiante, d'une solution saturée en produit a engendré la formation d'un monocristal de formule  $[Ni(DPTSC)_2].DMF$ . Cette structure a été résolue par diffraction des rayons X. Cette technique a prouvé la coordination plan-carrée du Ni(II) ; avec l'atome de nickel comme centre d'inversion et en position *trans*: deux atomes d'azote azométhinique et deux atomes du soufre de thiolate. Bien que n'intervenant pas dans la sphère de coordination, une molécule de solvant DMF est localisée dans l'unité assymétrique et se trouve impliquée dans un réseau de liaisons hydrogène avec le complexe. Enfin, les processus de transfert électronique de ce complexe et de son ligand libre ont été étudiés par voltampérométrie cyclique et à signaux carrés. Cette étude a montré que le processus redox du ligand libre est totalement irréversible et que la réduction du complexe de Ni(II) est un processus diffusionnel, quasi-réversible et monoélectronique.





Enfin le dernier chapitre est réservé à une étude électrochimique des complexes de Cu(II) dérivés du benzène- et *p*-toluènesulfonylhydrazones. Le caractère irréversible du processus d'oxydation de Cu(II) a été mis en évidence lors de cette étude. De plus, le nombre d'électrons échangé au cours de ce processus et égal à l'unité a été confirmé par l'électrolyse exhaustive. Par ailleurs, la voltamétrie cyclique et sur une électrode à disque tournant ont permis de montrer le régime diffusionnel des réactions d'oxydation des différents complexes de Cu(II) jusqu'à une concentration de 2 mM au-delà de laquelle les tracés  $i_p = f(v^{1/2})$  et  $i_l = f(W^{1/2})$  deviennent curvilignes révélant ainsi l'existence d'une réaction chimique. Cette réaction est probablement une réaction de dissociation des complexes qui suit celle de transfert de charge. D'autre part, la comparaison entre les potentiels rédox des complexes  $[Cu(HL_3)_2]$  et  $[Cu(HL_4)_2]$  où les deux ligands possèdent les mêmes atomes donneurs et ne diffèrent que par la taille de l'agent central chélatant, a montré que le Cu(III) du  $[Cu(HL_4)_2]$  est thermodynamiquement plus stable ; le potentiel de Cu(III)/Cu(II) a diminué de 180 mV. Ce résultat semble être dû au caractère aromatique plus prononcé du groupement naphthyle contenu dans le ligand  $HL_4$  comparé à celui du groupement phényle du ligand  $HL_3$ . La croissance du caractère aromatique est à l'origine de l'augmentation de la densité électronique qui facilite l'oxydation. La stabilité de Cu(III) a été confirmée par l'apparition des bandes de transitions d-d caractéristiques de l'état d'oxydation (+3) du cuivre dans les spectres UV-Visible des produits de l'électrolyse anodique exhaustive des complexes de Cu(II). Cependant, les valeurs voisines des potentiels rédox des complexes  $[Cu(HL_2)]$  et  $[Cu(HL_4)_2]$  montrent un faible effet du groupement méthyle sur la densité électronique. Enfin, cette étude électrochimique a montré la formation sur l'électrode d'un film polymérique présentant les caractéristiques d'un conducteur faible. L'électropolymérisation qui semble t-il, est due à l'oxydation du groupement -NH, n'a été observé que dans les cas de  $[Cu(HL_3)_2]$  et  $[Cu_2(HL_1)_2(OAc)_2]$ .