

Synthèse du 2-[(2-mercapto-éthylimino)-méthyl] -phénol et de ses complexes mono et homobinucléaires avec les ions métalliques cobalt (II), nickel (II) et cuivre (II). études IR, RMN, UV, masse et susceptibilité magnétique.

Dieng, M. G, Diouf, O. Gaye, M. L. Sall, A. S.

Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar.

Résumé

Nous avons préparé le ligand tridentate 2-[(2-Mercapto-éthylimino)-méthyl] -phénol, un complexe mononucléaire avec le cobalt (II) et des complexes homobinucléaires avec le nickel (II) et le cuivre (II). Nous avons obtenu divers complexes binucléaires du cuivre (II) en faisant varier l'anion antagoniste du sel cuivrique. Le point de fusion, l'analyse élémentaire, la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 ainsi que la spectroscopie de masse ont permis de confirmer la formation du ligand. Dans l'étude infrarouge du ligand, la disparition de la bande due à la vibration ν (C=O) du salicylaldéhyde et l'apparition d'une nouvelle bande due à la vibration ν (C=N) prouvent qu'il y a eu condensation entre le cétoprécurseur et l'amine. Pour tous les complexes synthétisés, la vibration ν (C=N) se déplace vers les basses fréquences montrant l'implication de l'azote dans la coordination de l'ion métallique utilisé. L'étude ultraviolet faite dans le méthanol ou l'acétonitrile a montré des transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ pour le ligand et des transitions $d \rightarrow d$ pour les complexes étudiés. Les mesures de susceptibilité magnétique à température ambiante nous ont permis de démontrer la nature mono ou binucléaire des complexes étudiés.

Mots-clés : ligand tridentate, mononucléaire et homobinucléaire, infrarouge, résonance magnétique nucléaire,

Abstract

A tridentate ligand 2-[(2-Mercapto ethylimino)-methyl] -phenol and its complexes with cobalt (II), nickel (II) and copper (II) have been prepared.

Nuclear magnetic resonance confirmed the structure of the ligand. From elemental analyses, Infrared and electronic absorption spectra and magnetic measurements, mononuclear and binuclear complexes were proposed.

These structures show the involvement of oxygen, nitrogen and sulfur atoms to the coordination of metal ion.

1.- Introduction

La Chimie de coordination est née des travaux de WERNER au début du XX^e siècle [1]. Avec les métaux de transition, elle a connu plusieurs applications en biologie avec la découverte des métallobiomolécules tels que les protéines et les enzymes [2]. Le rôle de ces espèces multimétalliques biologiquement actifs, est bien connu dans les multiples applications en catalyse [3,4]. Ces dernières ont amené les chimistes à s'intéresser aux complexes organométalliques [5-14]. Trois approches sont envisagées dans la littérature pour synthétiser ce genre de complexes [15-33]. Il s'agit de préparer des ligands possédant plusieurs sites donneurs puis de passer aux complexes correspondants. Les méthodes « template » et « face to face » sont aussi utilisées. Dans ce travail, nous avons préparé et caractérisé le 2-[(2- Mercapto-

éthylimino)-méthyl]-phénol. A partir de ce ligand tridentate, nous avons préparé et étudié des complexes mono et binucléaires du cobalt (II), du nickel (II) et du cuivre (II). Nous avons, également utilisé des méthodes physico-chimiques pour caractériser les produits isolés.

2.- Partie expérimentale

2.1. Préparation du ligand H₂L :

Dissoudre 50 mmol (5,68 g) de chlorure de thioéthylammonium dans 50 mL d'éthanol absolu. Préparer par ailleurs une solution d'hydroxyde de sodium en dissolvant 50 mmol (2g) de soude dans 50 mL d'éthanol absolu. Les deux solutions sont mélangées puis agitées pendant 4 heures. Le thioéthylamine est extrait par 5x15 mL de chloroforme qui est éliminé par évaporation à sec. Le liquide huileux est repris dans 50 mL de benzène en ajoutant

55,74 mmol (6,8g) de salicyaldéhyde (jaune). Le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. Le solvant est éliminé et le résidu est repris dans 25 mL d'éther diéthylique. La solution résultante est laissée au réfrigérateur pendant une semaine ; un solide jaune est récupéré après filtration, puis lavé avec de l'éther diéthylique. Le produit est recristallisé dans du méthanol et séché sous P_4O_{10} .

2.2. Préparation des complexes :

Les complexes mono et homobinucléaires ont été obtenus par neutralisation partielle ou complète du ligand avec l'hydroxyde de lithium et en ajoutant les sels des ions métalliques du cobalt (II), du nickel (II) et du cuivre (II) dans les stœchiométriques 1 : 1 ou 1 : 2.

2.3. Instrumentation

L'analyse élémentaire des composés a été effectuée au service de microanalyse « dipartimento di chimica metallorganica ed analitica » de l'Université de Padova (Italie) avec un analyseur CHNS-O EA 1108.

Les spectres infrarouge sont enregistrés avec un spectromètre JASCO FT/IR-5300, les faces utilisées sont en KBr. Les composés sont mis en suspension dans le nujol ou dans l'hexachlorobutadiène-1,3 (HCB).

Les spectres ultraviolets liquides sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre JASCO 5800 avec double cellule en quartz (Virginia Tech.-U.S.A.). Le composé est dissout dans l'acétonitrile ou le méthanol.

Le spectre de masse du ligand est également enregistré à l'Université de Virginia Tech., avec la méthode FAB.

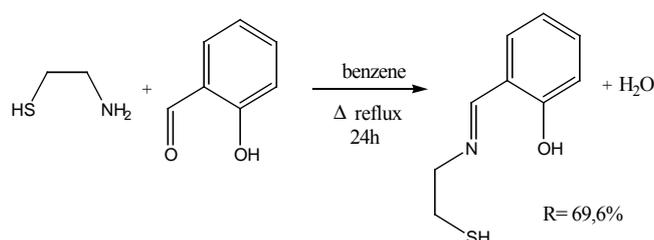
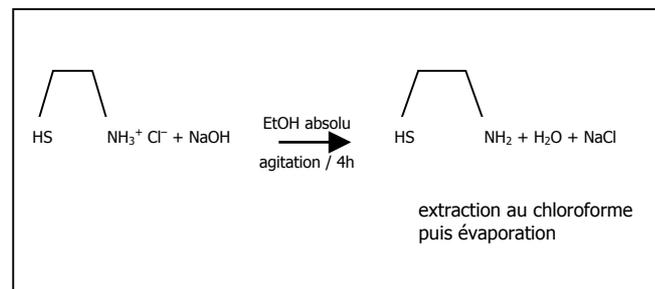
Les spectres RMN du proton et du carbone 13 sont enregistrés à l'Université de Nantes (France) avec un appareil Bruker ArX 400 MHz. Le solvant utilisé est le DMSO.

Les températures de fusion des composés sont enregistrées à l'aide d'un appareil Leica VMHB System.

Les mesures de susceptibilités magnétiques sont effectuées à l'aide d'une balance Johnson Matthey.

3.- Résultats et discussions

Le ligand H_2L est synthétisé en suivant le schéma réactionnel ci-après :



3.1. Spectre de masse de H_2L :

Sur le spectre de masse du ligand H_2L représenté sur la figure 1, le pic de base à 182, attribué au fragment $M+1$, correspond à la masse molaire du produit. Les pics d'intensité assez élevée notés à 61 et 122 sont attribués respectivement aux fragments $CH_2CH_2SH^+$ et $C_6H_4CHNOH^+$.

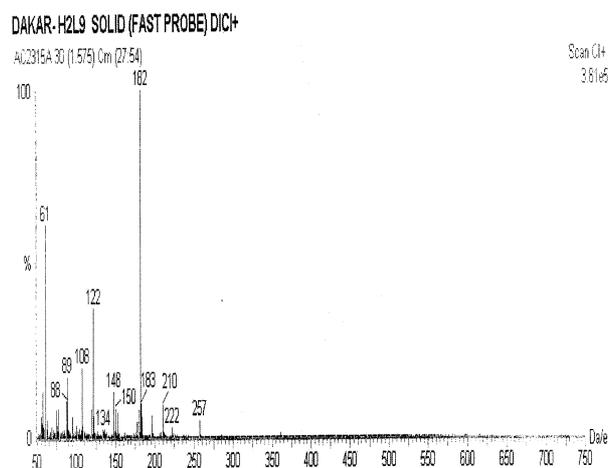


Figure 1 : Spectre de masse (FAB) de H_2L

3.2. Spectre Résonance magnétique nucléaire

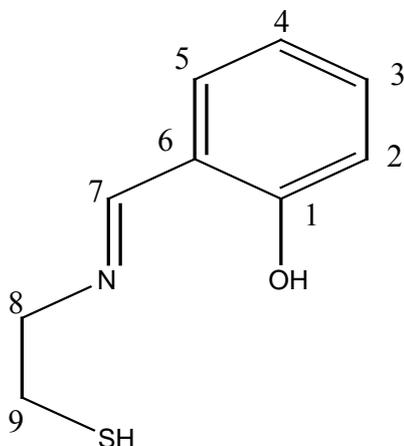
Le spectre RMN du proton ^1H révèle deux signaux sous forme de triplet à 3,1 et 3,8 ppm, attribués respectivement aux deux protons méthyléniques H_9 ($\text{CH}_2\text{-S}$) et H_8 ($\text{CH}_2\text{-N}$) [30]. Les signaux singulet à 8,5 et 11,3 ppm sont assignés aux protons iminologique H_7 et phénolique respectivement. Le signal à 3,4 ppm sous forme de singulet est attribué au proton du thiol (SH). Le spectre RMN du carbone ^{13}C , révèle des signaux à 160,5 ; 166,9 ; 38,3 et à 56,7 ppm, attribués respectivement à C_7 , C_1 , C_9 et C_8 [34-35].

Les différentes attributions des signaux du spectre RMN ^1H et ^{13}C du ligand sont rassemblées dans le tableau I :

Tableau I : Données RMN ^1H et ^{13}C de H_2L

$\delta^1\text{H}$ ppm	Attributions	$\delta^{13}\text{C}$ ppm	Attribution
3,1 (t,2H)	H_9	38,3	C_9
3,9 (t,2H)	H_8	56,7	C_8
8,5 (s,1H)	H_7	166,9	C_7
6,8-7,5 (m,4)	$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5$	118,5	C_6
11,3 (s,H)	OH	131,7	C_5
3,4 (s,1H)	SH	118,5	C_4
		132,4	C_3
		116,4	C_2
		160,5	C_1

δ : déplacement chimique ; s : singulet ;
t : triplet ; m : multiplet



3.3. Spectre Infrarouge :

L'étude IR de H_2L révèle la disparition de la bande très intense pointée à 1666 cm^{-1}

attribuée à la vibration ν ($\text{C}=\text{O}$) du salicylaldéhyde et l'apparition d'une nouvelle bande forte à 1631 cm^{-1} correspondant à la vibration ν ($\text{C}=\text{N}$) de l'imine [36]. Ceci prouve que la condensation a bien eu lieu. La vibration ν ($\text{C}-\text{O}$) phénolique est pointée à 1275 cm^{-1} [36]. Les autres attributions sont répertoriées au tableau II.

Tableau II : Données IR du Ligand H_2L

Vibrations	H_2L	Vibrations	H_2L
ν ($\text{C}-\text{H}$)aliphatique	2906 m	ν_s ($\text{C}-\text{N}$)	1149 F
ν ($\text{C}=\text{N}$)	1631 tF	γ (CH_2)	1113 m
ν ($\text{C}=\text{C}$)ar	1610 ep	δ (CH)ar	1051 F
ν ($\text{C}=\text{C}$)ar	1575 fine	δ (CH)ar	1028 m
δ (OH) + δ_{as} (CH_2)	1493 F	ω (CH)ar	981 f
ν ($\text{C}=\text{C}$)ar	1452 m	ω (CH)ar	960 m
δ_s (CH_2)	1398 tF	ω ($\text{C}=\text{C}$)ar	935 f
ω (CH_2)	1352 tF	ω ($\text{C}=\text{C}$)ar	893 F
δ ($\text{C}=\text{C}$)ar	1334 tF	ω ($\text{C}=\text{C}$)ar	860 m
ν ($\text{C}-\text{O}$)	1275 tF	ω ($\text{C}=\text{C}$)ar	844 m
ν_{as} ($\text{C}-\text{N}$)	1201 m	δ_{ar}	754 tF

δ_s : vibration de déformation symétrique ;
 δ_{as} : vibration de déformation antisymétrique ;
 ω : wagging (balancement) ;
 δ_{ar} : déformation noyau aromatique substitution en position ortho ;
ar : aromatique ;
tF : très forte ;
ep : épaulement ;
F : forte ;
m : moyenne ;
f : faible ;
tF : très faible.

3.4. Spectre ultraviolet :

Pour le ligand les trois bandes du noyau aromatique attendues en UV sont apparues à 210, 220, 260 nm [27,34]. Elles seraient attribuables à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ dues au noyau aromatique. La bande à 368nm est due à une transition $n \rightarrow \pi^*$ du ligand associé à l'imine [37].

3.5. Etude des complexes :

Les analyses élémentaires, les moments magnétiques effectifs (μ_{eff}) et les

susceptibilités magnétiques (χ_T) sont consignés au tableau III.

Tableau III : Analyse élémentaire (CHNS) ; χ_T , μ_{eff} et température de fusion des complexes

Composé	μ_{eff} (BM)	T.F. (°C)	χ_T (cm ³ K/mol)	% calculé (% trouvé)			
				C	H	N	S
H ₂ L		72		59,64 (60,29)	6,12 (5,49)	7,73 (7,69)	17,69 (18,06)
{Co (HL) (H ₂ L)}. (OAc) (C ₁)	1,31	220	0,21	50,01 (49,97)	5,04 (4,33)	5,84 (6,31)	13,37 (14,03)
{(NiL) ₂ (H ₂ O)} (C ₂)	3,17	230	1,25	43,77 (43,46)	4,08 (3,94)	5,67 (5,67)	12,98 (13,62)
{(HL)CuCl ₂ }.H ₂ O (1) (C ₃)	1,91	>260	0,46	37,24 (37,92)	3,82 (3,34)	4,82 (4,37)	11,04 (10,59)
{(H ₂ L)CuCl ₂ }.H ₂ O (C ₄)	2,53	>260	0,8	33,29 (33,24)	3,72 (3,10)	4,31 (4,33)	9,87 (10,64)
{(CuL) ₂ (H ₂ O)} (C ₅)	2,53	227	0,8	42,96 (42,91)	4,00 (3,54)	5,56 (6,34)	12,74 (13,47)
{Cu (HL)} ₂ .2BF ₄ (C ₆)	2,21	>260	0,61	32,70 (31,81)	3,05 (2,66)	4,24 (4,39)	9,70 (10,64)

T.F. : température de fusion

3.6. Complexe mononucléaire du cobalt (II)

Sur le spectre IR de ce complexe, l'apparition de la bande ν (C=N) à 1614 cm⁻¹ indique la participation de l'azote à la sphère de coordination du cobalt (II). Le glissement de la vibration ν (C-O) à 1319 cm⁻¹ atteste de la participation de l'oxygène phénolique à la sphère de coordination du cobalt (II). Cette bande est en effet pointée vers les fréquences plus élevées après déprotonation et complexation [27]. La différence entre ν_{as} (COO⁻), 1562 cm⁻¹ et ν_{s} (COO⁻), 1448 cm⁻¹ est égale à 114 cm⁻¹ ; ce fait spectral prouve que l'acétate joue le rôle de contre-anion [38,39]. Les vibrations ν (Co-N), ν (Co-O) et ν (Co-S) sont pointées à 330, 460 et 395 cm⁻¹ respectivement [27].

Le spectre UV de ce complexe révèle en plus des bandes dues au ligand, des maxima d'absorption à 582 et 656 nm dues aux transitions d → d du cobalt (II). L'absorption à 656 nm indique un environnement octaédrique autour du cobalt (II) [40]. Le moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}} = 1,31$ BM et le produit de la susceptibilité magnétique par la température $\chi_T = 0,21$ indiquent que le spin est bas et le complexe C₁ est bien mononucléaire (schéma a).

3.7. Complexe binucléaire du nickel (II)

Sur le spectre IR de ce complexe nous notons des bandes relatives à ν (C=N) et ν (C-O) à 1618 cm⁻¹ et 1331 cm⁻¹ respectivement. Ceci atteste de la participation de l'azote et de l'oxygène phénolique dans la sphère de coordination du nickel (II). La bande moyenne pointée à 3369 cm⁻¹ correspond à ν (OH) d'une molécule d'eau coordinante [41]. Sur la basse fréquence nous avons ν (Ni-S), ν (Ni-N) et ν (Ni-O) à 360, 240 et 460 cm⁻¹ respectivement [36]. Le spectre UV de ce complexe révèle en plus des bandes dues au ligand, des maxima d'absorption à 486, 582, 634, 656 et 732 nm. L'absorption à 486 nm serait attribuée aux transferts de charge ligand-métal. Les valeurs de $\chi_{\text{MT}} = 1,25$ et $\mu_{\text{eff}} = 3,17$ BM à température ambiante sont celles correspondant à un complexe binucléaire avec un Ni²⁺ high-spin et l'autre low-spin [42]. De ces résultats, nous concluons que le complexe est un mélange ayant un high-spin (S = 1) et un low-spin (S = 0) des Ni²⁺ dans la molécule. Il s'agit d'un Ni²⁺ diamagnétique plan carré et d'un Ni²⁺ paramagnétique à environnement pyramidal

à base carrée. La structure de ce complexe C_2 est représentée au schéma b.

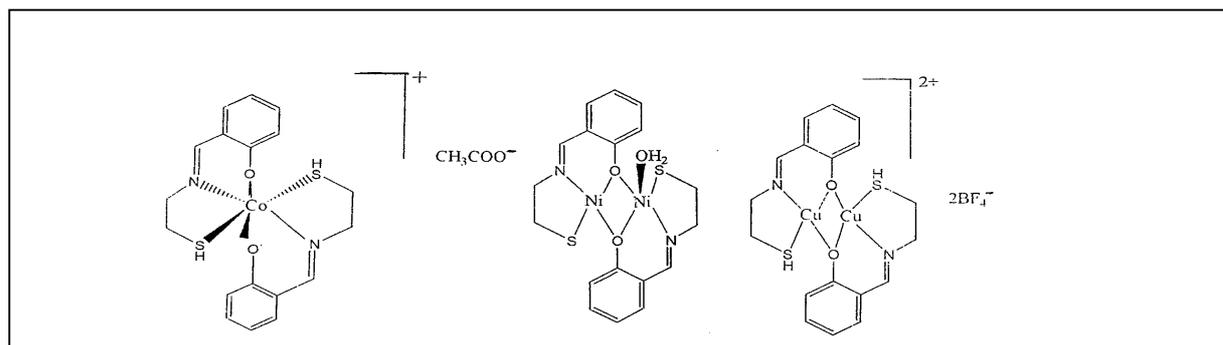


Schéma a

Schéma b

Schéma c

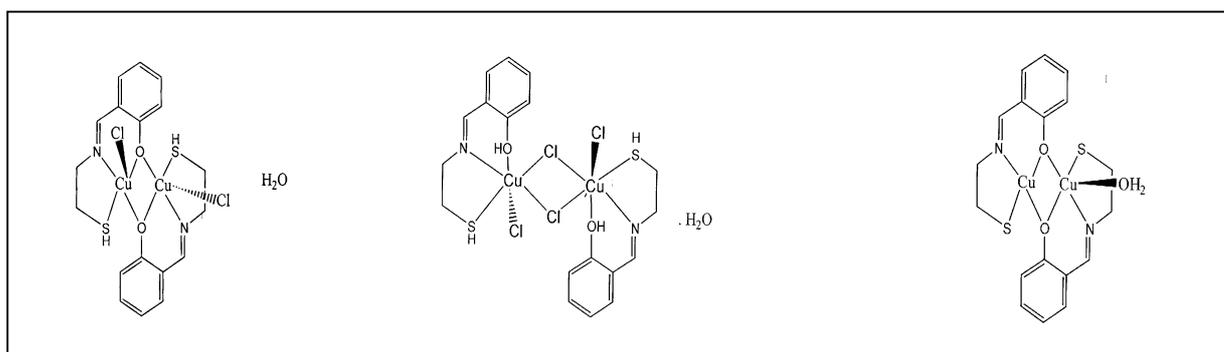


Schéma d

Schéma e

Schéma f

3.8. Complexe binucléaire du cuivre (II)

Le spectre IR de ce complexe révèle des bandes attribuées à ν (C=N), ν (C-O) à 1624 et 1323 cm^{-1} respectivement. Nous notons outre les bandes du ligand, les vibrations ν_3 (BF_4^-) et ν_4 (BF_4^-) à 1072 cm^{-1} et 1323 cm^{-1} respectivement [43]. Le spectre UV de ce complexe révèle des maxima d'absorption à 576, 600, 652, 746, 774 et 788 nm dues aux transitions $d \rightarrow d$. Les bandes à 576 et 600 nm prouvent que l'environnement autour du cuivre (II) est plan carré [44]. Les mesures de susceptibilités magnétiques montrent que $\chi T = 0,61$ et $\mu_{\text{eff}} = 2,21$ BM.

Ces valeurs correspondent à un complexe binucléaire du cuivre (II). La structure de ce complexe C_6 est représentée au schéma c.

Le complexe C_3 est obtenu à partir d'une neutralisation partielle du ligand avec le chlorure cuivrique alors que pour le complexe C_4 l'hydroxyde de lithium n'est pas utilisé. L'étude IR révèle des vibrations

ν (C=N) voisines à 1624 cm^{-1} et 1622 cm^{-1} alors que les vibrations ν (C-O) sont pointées respectivement à 1313 cm^{-1} et 1329 cm^{-1} . Sur les spectres UV, les transitions $d \rightarrow d$ sont pointées à 280, 366, 466, 642, 746 et 774 nm pour le complexe C_3 alors qu'elles sont à 302, 370, 600, 746, 774 et 788 nm pour le complexe C_4 . Nous notons également une différence au niveau des susceptibilités magnétiques. Les moments magnétiques sont de 1,91 BM pour C_3 et 2,53 BM pour C_4 . Les différences notées à partir des mesures spectroscopiques ainsi que des moments magnétiques attestent d'une différence entre les structures des deux complexes. Ainsi nous envisageons des atomes d'oxygène pontant pour C_3 alors que les deux motifs sont reliés par des ponts chlore dans C_4 . Le complexe C_5 est obtenu avec le nitrate cuivrique. Les complexes C_3 , C_4 et C_5 sont représentés aux schémas d, e et f. L'analyse fait apparaître la labilité des atomes d'hydrogène en présence de nitrate. En effet aucune bande n'est pointée sur le spectre IR. Ceci n'est pas obtenu avec le

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ où les ions chlorures sont impliqués dans la coordination alors que les vibrations $\nu_3(\text{BF}_4^-)$ et $\nu_4(\text{BF}_4^-)$ pointées respectivement à 1072 cm^{-1} et 500 cm^{-1} attestent que BF_4^- est libre. Le complexe C_6 est iso structurale du complexe C_3 avec en sus des ions BF_4^- assurant la neutralité électrique. Il apparaît qu'en faisant varier l'anion antagoniste du sel cuivrique, en l'occurrence en utilisant respectivement les ions Cl^- , NO_3^- et BF_4^- nous obtenons des complexes totalement différents.

4.- Conclusion

Nous avons synthétisé le ligand tridentate 2-[(2-Mercapto-éthylimino)-méthyl]-phénol H_2L ainsi que ses complexes mono et binucléaires avec les ions métalliques cobalt (II), nickel (II) et cuivre (II).

A partir des méthodes spectroscopiques à savoir la RMN, l'IR et la masse, les mesures de point de fusion, et d'analyse élémentaire, nous avons pu démontrer la formation du ligand H_2L . En plus de ces méthodes, nous avons utilisé la spectroscopie UV et les mesures de susceptibilités magnétiques à température ambiante pour démontrer la formation des complexes et les interactions éventuelles dans ces complexes.

Nous avons noté pour l'ensemble des complexes, le glissement de la vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ vers les basses fréquences montrant ainsi la participation de l'azote iminologique à la sphère de coordination de l'ion métallique utilisé. Outre les différentes méthodes utilisées, l'UV nous a permis de proposer des structures pour ces complexes. Le moment magnétique μ_{eff} nous a permis de conclure quant à la nature mono ou binucléaire des complexes obtenus. En faisant varier le contre-anion du sel cuivrique, nous avons obtenu des complexes différents.

5.- Remerciements

Nous remercions :

Le Professeur M. VIDALI (Université de Padova - Italie) qui a effectué les analyses élémentaires et les spectres IR basse fréquence.

Le Professeur J.P. PRADERE (Université de Nantes-France) qui a effectué l'enregistrement des spectres RMN.

Madame Arame Khaya qui a enregistré l'essentiel des spectres IR.

6.- Références

- [1] Kahn O., La vie des sciences : comptes rendus de l'académie des Sciences, Tome 5 (1988).
- [2] Ibers, J. A. and Holm, R. H., Modeling coordination sites in metalllobiomolecules 11 July (1980), 209,4453.
- [3] Casellato, U., Vigato, P. A., Fenton, D. E. and Vidali, M. Chem. Soc. Rev., 8, 199 (1979).
- [4] Fenton, D. E., Casellato, U., Vigato, P. A. and Vidali M. Inorg. Chim. Acta, 95, 187 (1984) Acta, 62, 57, (1982).
- [5] Urbach, F. L., in Siegle, H. (Ed.), Metal Ions in Biological Systems, Vol. 13, Dekker, New-York and Basel, (1981), p. 73 and references therein.
- [6] Solomon, E. I. Binuclear copper active site, in T. G. Spiro (Ed.), Copper proteins, Wiley-Interscience, New-York, (1981), Chap. 2.
- [7] Dooley, D. M., Scott, R. A., Ellinghans, E., Solomon, E. I. and Gray, H. B., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 75 (1978), 3019.
- [8] Spira, D. J., Winkler, M. E. and Solomon, E. I., Biochem. Biophys. Res. Commun., 107 (1982) 721.
- [9] Lubien, C. D., Winkler, M. E., Thamann, T. J., Scott, R. A., Co, M. S., Hodgson, K. O. and Solomon E. I., J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 7014.
- [10] Winkler, M. E., Spira, D. J., Lubien, C. D., Thamann, T. J. and Solomon, E. I., Biochem. Biophys. Res. Commun. 170 (1982) 727.
- [11] MC Carty, G. J., Rhyne J. J. and Silber, H. B., « The Rare Earth in Modern Science and Technology », Vols. 1, 2 and 3, Plenum Press, (1977, 1979, 1981).
- [12] Mazzei, A., in Marks, T. J. and Fisher, R. D. (eds.), « Organometallics of the f-Elements », D. RIEDEL, DORDRECHT, (1979), p. 379.
- [13] Kagan, H. B., in Marks, T. J. and Ffragala, I. I. (eds.), « Fundamental and Technological Applications of organo f-

- Elements chemistry », D. RIEDEL, DORRECHT, (1985), p. 49.
- [14] Bruzzone, M. and Carbanaro, A., in Marks, T. J. and Fragala, I. I. (eds.), « Fundamental and Technological Applications of organo f-Elements chemistry », D. RIEDEL, DORDRECHT, (1985), p. 387.
- [15] H. Berends, P., Stephan, D. W. *Inorg. Chim. Acta* 93, 173 (1984).
- [16] Gou, S., You, X., Yu, K., J. *Inorg. Chem.* 32, 1883 (1993).
- [17] Campbell, V. D., Parsons, E. J., Pennington, W. T., *Inorg. Chem.* 32, 1773 (1993).
- [18] Kayatani, T., Hayashi, Y., Suzuki, M., Inomata, K., Uehara A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69, 389 (1996).
- [19] Berreau, L. M., Makowska, M., Gryska M. and Arif, A. M. *Inorg. Chem.* (2001), 40, 2212-2213.
- [19] Bullita, U. Casellato, Guerriero P., Vigato P. A., *inorg. chim. acta* 139, 59 (1987).
- [20] Guerriero P., Casellato U., Tamburini S., Vigato P. A., *inorg. chim. acta* 129, 127-138 (1987).
- [21] Andruch M., Kahn O., Saiton J., Dromzee Y., Jeannin S., *inorg. chem.* 32, 1623 (1993).
- [22] r. j. kelly, *j. chem. soc., dalton trans.* 2117-2122 (1996).
- [23] Aime S., Botta M., Casellato U., Tamburini S., Vigato P. A., *inorg. chem.* 34, 5825-5831 (1995).
- [24] Adams H., Bailey N. A., Bertrand P., collinson S. R., Fenton D. E., Kitchen S. J., *j. chem. soc., dalton trans.* 118 (1996).
- [25] Sukcharoenphon K., Capps K. B., Abboud K. A., and Hoff C. D. *inorg. chem.*, (2001), 40, 2402-2408.
- [26] Diouf O., thèse troisième cycle, ucad, 42-50, (2000).
- [27] Sall A. S. et Gaye M., *bull. soc. ethiop.*, (1995), 9 (1), 31-41.
- [28] Gaye M, Sall A. S, Sarr O., Russo U., m. vidali, *polyhedron*, vol. 4, (1995), 5, 655-661.
- [28] Gaye M., Sarr O., Sall A. S., Diouf O. and Hadabere S., *bull. chem. soc. ethiop.* 11 (2)111-119 (1997).
- [29] Diouf O., Sall D. G., Gaye M., Sall A. S. and Noto V. D., *bull. chem. ethiop.* 13 (1), 39-49 (1999).
- [30] Diop M., d.e.a.,ucad (2000).
- [31] Tamboura F., D.E.A., ucad (2000).
- [32] Barlet R. et Pierre J. L., *pbs résolus de chimie organique*, dunod. 73-75 (1986).
- [33] Bashall A., MC Partlin M., Murphy B. P., Powell H. R. and Waikar S., *j. chem. soc.,dalton trans.*, (1994).
- [34] Nakamoto K. *infrared spectra of inorganic and coordination compounds second edition* (1970).
- [35] Okawa H., Nishio J., Ohba M., Tadokoro M., Matsumoto N., Koikawa M., Kida S. and Fenton D. E. *inorg. chem.* 32, 2949-2957 (1993).
- [36] Bombieri G., Benetollo F., Polo A., De Cola L., Smailes D. L. and Vallarino L. M. *inorg. chem.* (1986), 25, 1127-1132.
- [37] Mastroilli P., Nobile C. I. and Marchese G., *inorganica chimica acta*, 223,65 (1995).
- [38] Casellato U., Vigato P. A. and vidali M. *coord. chem., rev*, 31 (1987).
- [39] Vincent arul Joseph Aruna and Alexander v., *j. chem. soc., palton trans.*, (1996).
- [40] Mikuriya M., Nakadera K. and Kotera T., *bull. chem. soc. jpn.*, 69, 399-405 (1996).
- [41] Adeniyi A. A. and Patel K. S. *synth. react. inorg. met. org. chem.*, 26 (9), 1497-1512 (1996).
- [42] Prins, P. J. M., Birker L., Haasnoot J. G., Verschoor G. C. and Reedijk J., *inorg. chem.*, 24, 4128 (1985).

