

ETUDE DES PROPRIETES COMPLEXANTES DE DERIVES DU BENZIMIDAZOLE VIS-A-VIS DE QUELQUES CATIONS METALLIQUES

Abderrahim Salhaji ^a, Kacem El Kacemi ^a, Ahmed Moussaif ^{b,c}, Zouhair Qafas ^{a,b},
Lamy Brohmi ^a, Rachid Zniber ^{c*}, Mostafa El Ghoul ^c et Redouane Achour ^c.

(a) : *Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique, Faculté des Sciences, B.P.1014 RP, Rabat.*

(b) : *Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires, B.P. 1382 R.P. Rabat..*

(c) : *Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Faculté des Sciences, B.P.1014 RP, Rabat*

(Reçu le 13 Mai 2010, accepté le 23 Février 2011)

RESUME : Les benzimidazoles sont des produits organiques très connus pour leurs propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques. Ils présentent différentes applications sur le plan industriel et médicinal. Dans ce travail, nous avons synthétisé le 2-mercapto (2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole (L) et étudié ses propriétés complexantes vis-à-vis du cuivre (II) et de l'argent (I). Sa caractérisation a été réalisée grâce aux données spectrales suivantes : RMN ¹H, RMN ¹³C, IR et spectrométrie de masse. Une étude théorique, effectuée par le biais du programme AM1 du MOPAC contenu dans le Chem. Office 2002, nous a permis de déterminer la géométrie, les dimensions, les charges des différents atomes du ligand (L) et de prévoir les sites de coordination M-L. L'étude entreprise par spectroscopies IR et UV sur la complexation du 2-mercapto-(2-mercapto benzimidazolyl)benzimidazole par le cuivre(II) et l'argent(I) a montré que les complexes formés sont de type ML dans le cas du cuivre et ML₂ pour l'argent. Leurs constantes de formation ont été déterminées.. On note, par la suite, que la géométrie de coordination autour des atomes de cuivre et de l'argent est tétraédrique.

Mots clés : *Complexation / benzimidazole / cations métalliques / spectroscopie IR / spectroscopie UV.*

ABSTRACT: In this work, we synthesized the 2-mercapto (2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole (L) and studied its chelating properties with respect to copper (II) and silver (I). Their characterization will be made by NMR ¹H, NMR ¹³C, IR and mass spectrometry. A theoretical study carried out by the means of program AM1 of the MOPAC contained in Chem Office 2002, was made to determine dimensions, the geometry and the load of the various atoms of the ligand (L) and to determine the sites of coordination ML. The study made by IR and UV spectroscopy, on the complexation of the copper (II) and silver (I) by the 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole, showed that the formed complexes are ML in the case of Cu (II) and ML₂ for Ag (I). Their formation constant will be determined. It is noted that the geometries of coordination around the atoms of Cu (II) and Ag (I) are tetrahedral.

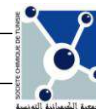
Key words: *Complexation / benzimidazole / metal cation / IR spectroscopy / UV spectroscopy.*

1. INTRODUCTION

Les benzimidazoles sont des produits organiques très connus pour leurs propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques. Ils présentent différentes applications sur le plan industriel et médicinal.

Ces hétérocycles azotés peuvent être préparés par différentes méthodes de synthèse [1-6]. De nombreux travaux réalisés très récemment ont montré que les benzimidazoles ont plusieurs applications en chimie [7] et en biologie [8,9]. Ils ont un effet inhibiteur de corrosion [10-12]. Ils

* correspondant, e-mail : zniber@fsr.ac.ma



sont également connus pour leurs propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques [7,8,13,14].

Une synthèse bibliographique approfondie a montré qu'aucune étude n'a été menée sur la complexation du 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole. C'est dans cet objectif que nous avons entrepris la synthèse de cette molécule et étudié ses propriétés complexantes vis-à-vis du cuivre (II) et de l'argent (I).

2. MATERIEL ET METHODES

Le méthanol CH₃OH est de qualité pour HPLC de marque Sigma-Aldrich. Le benzimidazole-2-thiol est de qualité Flucka, AgNO₃ et Cu (OAc)₂.H₂O sont de marque Merck. Le ligand 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole ainsi que les sels AgNO₃ et Cu (OAc)₂.H₂O sont solubilisés directement dans le méthanol en utilisant l'ultrason.

L'appareil UV-visible utilisé est de type PERKIN ELMER. Les enregistrements des spectres Infrarouge ont été réalisés par un appareil de type BRUKER TENSOR 27 utilisant une Unité de Réflexion Totale Atténuée (URTA). Les échantillons ne demandent aucune préparation préalable. Il suffit uniquement de placer une quantité suffisante de l'échantillon (quelques milligrammes) sur l'élément de réflexion totale atténuée. Dans notre cas, on utilise le cristal de Germanium. On applique une pression puis enregistre les spectres.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Synthèse du ligand

Le 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole (**L**) **2** a été synthétisé à partir du benzimidazole-2-thiol **1** selon la méthode décrite par A. A. O. Sarhan et coll. [15]. (Schéma 1).

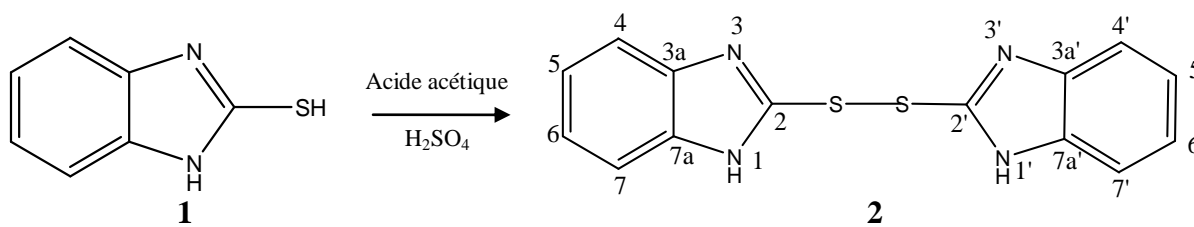


Schéma 1

3.2. Caractérisation du 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole

La structure du produit **2** a été déterminée à partir des données spectrales suivantes : RMN ¹H, RMN ¹³C, spectrométrie de masse et spectroscopie IR.

Le spectre RMN ¹H du composé **2**, pris dans le chloroforme deutérié, présente outre les signaux dus aux protons des cycles benzéniques centrés à 7,50 ppm, un singulet à 5,70 ppm dû aux protons des groupes amines.

Le spectre RMN ¹³C présente deux signaux intenses à 115,6 ppm et 116,7 ppm attribuables aux carbones 5(5') et 6(6') du cycle aromatique, deux signaux intenses à 120,6 ppm et 125 ppm correspondant aux carbones 4(4') et 7(7'), deux signaux à 146 ppm et 155 ppm dus aux carbones quaternaires 3a(3a') et 7a(7a') de jonction entre les deux cycles et un signal à 165 ppm attribuable aux carbones quaternaires 2 et 2'.

Le spectre de masse (IE) présente, en particulier, un pic moléculaire à m/z = 298, un pic de base à m/z = 149 correspondant au mercaptobenzimidazolyl (C₇H₅N₂S) dû à la rupture de la liaison S-S et un pic à m/z = 116 correspondant au benzimidazole (C₇H₄N₂).

Le spectre IR du ligand (**L**) présente les bandes suivantes :

- 3098 ; 3071 ; 3056 et 3020 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence C—H,
- plusieurs bandes entre 2600 et 3000 cm^{-1} dues à la présence, à l'état solide, de liaisons hydrogènes intermoléculaires [16; 17],
- 2356 ; 2336 et 2248 cm^{-1} correspondent à la fonction carbonyle atmosphérique,
- 1620 ; 1507 ; 1469 ; 1458 et 1417 cm^{-1} correspondent aux vibrations C—C,
- 1587 cm^{-1} correspond à la vibration C=N,
- 1377 ; 1356 et 1300 cm^{-1} dues aux vibrations C—N,
- 1278 ; 1216 ; 1206 ; 1181 ; 1151 ; 1031 et 1010 cm^{-1} attribuables aux déformations C—H dans le plan,
- 1231 cm^{-1} due à la déformation C—C dans le plan,
- 655, 933, 864, 761 et 740 cm^{-1} correspondent aux déformations C—H hors du plan,
- 675, 661 et 617 cm^{-1} attribuables aux déformations C—C—C dans le plan.

Ces résultats montrent que le ligand (**L**) synthétisé est le 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole **2**.

3.3. Etude théorique

Le phénomène de complexation est influencé par la taille de la cavité, le nombre, la nature et la charge des hétéros atomes (N, O, S, ...) présents dans la macromolécule (le Ligand) ainsi que la nature (charge et taille) du cation utilisé.

Afin d'avoir une idée sur les dimensions, la géométrie et la charge des différents atomes de la molécule, une étude théorique a été effectuée par le biais du programme AM1 du MOPAC contenu dans le Chem. Office 2002[18;19]. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau 1. La géométrie optimale de la molécule est représentée sur la figure 1.

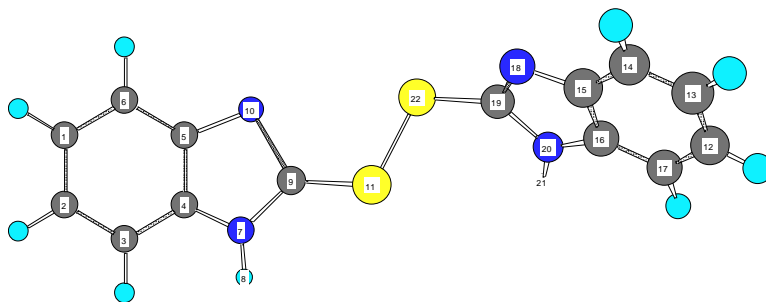


Figure 1: Géométrie de la molécule optimisée par le programme AM1 du MOPAC

La géométrie optimale de la molécule montre que la dimension de l'unité 1 (Figure 2), supposée être responsable du phénomène de complexation, est de 6,368Å°. Cette valeur est nettement plus grande que les rayons ioniques des cations métalliques étudiés à savoir le Cuivre (II) ($r = 0,62 \text{ \AA}^\circ$) et l'Argent (I) ($r = 0,67 \text{ \AA}^\circ$).

Notons que de telles molécules doivent avoir une flexibilité considérable à travers les liaisons σ qui pourraient adapter la distance chimique des atomes d'azotes avec la dimension de l'ion métallique. Cette dernière dépend seulement d'une augmentation modérée de l'énergie.



Figure 2 : Schéma du site éventuel de la complexation

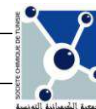


Tableau 1 : Paramètres géométriques théoriquement calculés pour l'état fondamental optimisé du 2-mercapto-(2-mercaptopbenzimidazolyl) benzimidazole.

Angle (°)		Longueur de Liaison (Å)		Densité de Charges		Angles dièdres (°)	
C(2)-C(1)-C(6)	120.001	C(1)-C(2)	1.420	C(1)	-0.140	C(2)-C(3)-C(4)-N(7)	144.210
C(2)-C(1)-H(27)	119.998	C(1)-C(6)	1.420	C(2)	-0.119	H(30)-C(3)-C(4)-N(7)	0-36.362
C(6)-C(1)-H(27)	119.998	C(1)-H(27)	1.100	C(3)	-0.182	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.000
C(1)-C(2)-C(3)	120.000	C(2)-C(3)	1.420	C(4)	0.072	C(3)-C(4)-C(5)-N(10)	0-179.451
C(1)-C(2)-H(29)	119.998	C(2)-H(29)	1.100	C(5)	0.131	N(7)-C(4)-C(5)-C(6)	-147.146
C(3)-C(2)-H(29)	119.998	C(3)-C(4)	1.420	C(6)	-0.194	N(7)-C(4)-C(5)-N(10)	033.386
C(2)-C(3)-C(4)	120.000	C(3)-H(30)	1.100	N(7)	0.252	C(3)-C(4)-N(7)-C(9)	-166.915
C(2)-C(3)-H(30)	119.998	C(4)-C(5)	1.420	C(9)	0.006	C(3)-C(4)-N(7)-H(8)	13.738
C(4)-C(3)-H(30)	119.998			N(10)	-0.974	C(5)-C(4)-N(7)-C(9)	-19.767
C(3)-C(4)-C(5)	120.000	C(4)-N(7)	1.462	S(11)	0.690	C(5)-C(4)-N(7)-H(8)	160.880
C(3)-C(4)-N(7)	120.000	C(5)-C(6)	1.420	C(12)	-0.078	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.000
C(5)-C(4)-N(7)	111.000			C(13)	-0.143	N(10)-C(5)-C(6)-C(1)	0179.368
C(4)-C(5)-C(6)	120.000			C(14)	-0.103	N(10)-C(5)-C(6)-H(28)	00.000
C(4)-C(5)-N(10)	110.998	C(5)-N(10)	1.456	C(15)	0.079	C(4)-C(5)-N(10)-C(9)	0-28.230
C(6)-C(5)-N(10)	128.998	C(6)-H(28)	1.100	C(16)	0.074	C(6)-C(5)-N(10)-C(9)	0152.362
C(1)-C(6)-C(5)	120.000	N(7)-C(9)	1.462	C(17)	-0.165	C(4)-N(7)-C(9)-N(10)	01.416
C(1)-C(6)-H(28)	119.998	N(7)-H(8)	1.050			C(4)-N(7)-C(9)-S(11)	-177.831
C(5)-C(6)-H(28)	119.998	C(9)-N(10)	1.894	N(18)	-0.485	H(8)-N(7)-C(9)-N(10)	0-179.224
C(4)-N(7)-C(9)	111.000	C(9)-S(11)	1.815	C(19)	0.240	H(8)-N(7)-C(9)-S(11)	1.518
C(4)-N(7)-H(8)	124.499	S(11)-S(22)	2.024	N(20)	0.286	N(7)-C(9)-N(10)-C(5)	015.716
H(8)-N(7)-C(9)	124.497	C(12)-C(13)	1.420			S(11)-C(9)-N(10)-C(5)	0-165.014
N(7)-C(9)-N(10)	100.053	C(12)-C(17)	1.420	S(22)	0.361	N(7)-C(9)-S(11)-S(22)	0180.000
		C(12)-H(23)	1.100			N(10)-C(9)-S(11)-S(22)	0.949
N(7)-C(9)-S(11)	130.860	C(13)-C(14)	1.420	H(27)	0.027	C(9)-S(11)-S(22)-C(19)	0-179.000
N(10)-C(9)-S(11)	129.085	C(13)-H(25)	1.100	H(29)	0.027	C(13)-C(14)-C(15)-N(18)	-179.224
C(5)-N(10)-C(9)	97.617	C(14)-C(15)	1.420	H(30)	0.027	H(26)-C(14)-C(15)-N(18)	0.000
C(9)-S(11)-S(22)	109.470	C(14)-H(26)	1.100	H(28)	0.028	C(14)-C(15)-C(16)-N(20)	-179.684
C(13)-C(12)-C(17)	119.979	C(15)-C(16)	1.420	H(8)	0.094	N(18)-C(15)-C(16)-C(17)	-179.553
C(13)-C(12)-H(23)	120.010			H(23)	0.027	N(18)-C(15)-C(16)-N(20)	-0.316
C(17)-C(12)-H(23)	120.008	C(15)-N(18)	1.456	H(25)	0.027	C(14)-C(15)-N(18)-C(19)	179.105
C(12)-C(13)-C(14)	119.981	C(16)-C(17)	1.420	H(26)	0.028	C(16)-C(15)-N(18)-C(19)	0.000
C(12)-C(13)-H(25)	120.008			H(24)	0.026	C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	0.000
C(14)-C(13)-H(25)	120.010			H(21)	0.082	N(20)-C(16)-C(17)-C(12)	-179.105
C(13)-C(14)-C(15)	120.000	C(16)-N(20)	1.319			N(20)-C(16)-C(17)-H(24)	1.484
C(13)-C(14)-H(26)	120.000	C(17)-H(24)	1.100			C(15)-C(16)-N(20)-C(19)	0.547
C(15)-C(14)-H(26)	119.998	N(18)-C(19)	1.260			C(15)-C(16)-N(20)-H(21)	-178.815
C(14)-C(15)-C(16)	119.998	C(19)-N(20)	1.462			C(17)-C(16)-N(20)-C(19)	179.684
C(14)-C(15)-N(18)	128.998	C(19)-S(22)	1.815			C(17)-C(16)-N(20)-H(21)	0.448
C(16)-C(15)-N(18)	111.000	N(20)-H(21)	1.050			C(15)-N(18)-C(19)-N(20)	0.547
C(15)-C(16)-C(17)	119.998					C(15)-N(18)-C(19)-S(22)	180.000
C(15)-C(16)-N(20)	103.282					N(18)-C(19)-N(20)-C(16)	-0.706
C(17)-C(16)-N(20)	136.714					N(18)-C(19)-N(20)-H(21)	178.658
C(12)-C(17)-C(16)	120.000					S(22)-C(19)-N(20)-C(16)	180.000
C(12)-C(17)-H(24)	119.998					S(22)-C(19)-N(20)-H(21)	-0.838
C(16)-C(17)-H(24)	119.998					N(18)-C(19)-S(22)-S(11)	0.000
C(15)-N(18)-C(19)	104.499					N(20)-C(19)-S(22)-S(11)	179.451
N(18)-C(19)-N(20)	111.000						
N(18)-C(19)-S(22)	125.499						
N(20)-C(19)-S(22)	123.499						
C(16)-N(20)-C(19)	110.213						
C(16)-N(20)-H(21)	124.894						
C(19)-N(20)-H(21)	124.890						
S(11)-S(22)-C(19)	109.470						

Les résultats de l'étude théorique montrent des densités de charges négatives au niveau des atomes d'azote N(10) et N(18) des fonctions imines et de charges positives sur les atomes de soufre S(11) et S(22) assurant la liaison entre les deux groupements benzimidazoles. Ce résultat permet de prévoir les sites de coordination dans le cas d'une étude de complexation.

3.4. Complexation du 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole par le Cu(II) et Ag(I).

L'étude que nous avons entreprise sur la complexation du 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole par le cuivre (II) et l'argent (I) a porté sur :

- 1 : La détermination des sites de complexation à l'état solide, par analyse vibrationnelle au moyen de la spectroscopie IR, du ligand et des complexes ;
- 2 : Le calcul des constantes de formation des complexes par spectroscopie UV ; solvant utilisé : méthanol.

3.4.1. Analyse vibrationnelle du ligand et des complexes

Les complexes ont été isolés à l'état solide par simple précipitation dans le méthanol et analysés par spectroscopie IR (Figure 3).

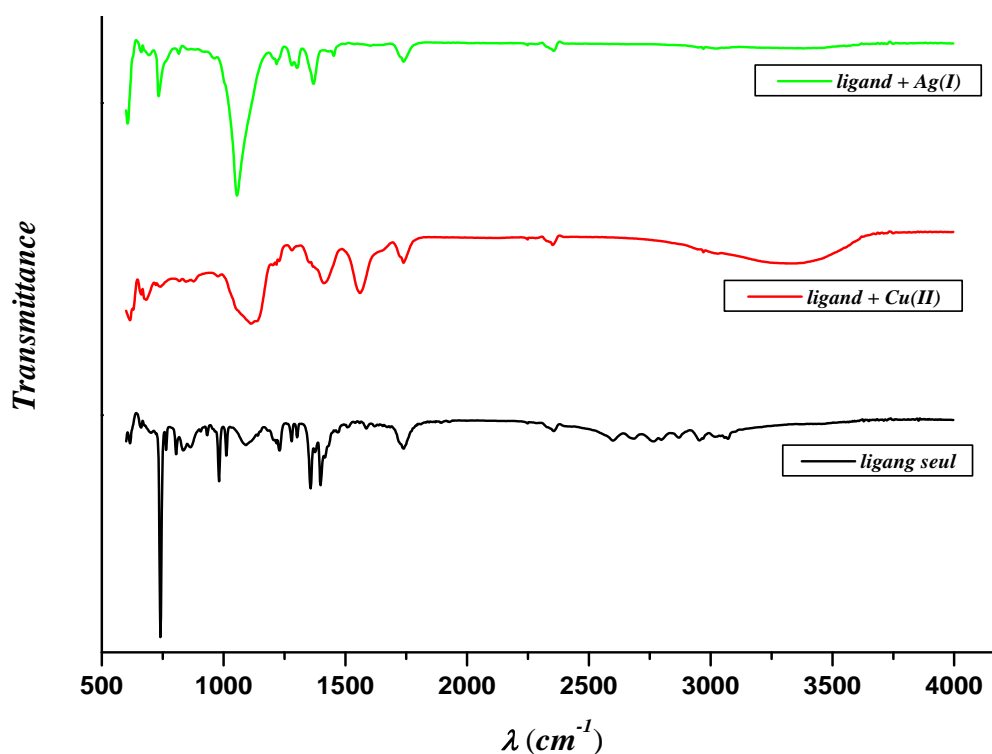
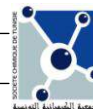


Figure 3 : Spectres IR du ligand et des complexes pris à l'état solide

L'étude comparative des spectres IR du ligand et des complexes, réalisés à l'état solide (tableau 2) montre, en particulier, la disparition, pour les deux complexes des bandes attribuées aux liaisons hydrogènes intermoléculaires initialement présentes dans le ligand pris à l'état solide (fig. 4). Cette disparition montre bien que les atomes d'azote sp^2 des fonctions imines sont engagés dans des liaisons de coordination avec les métaux en question. Ceci est confirmé par le déplacement



important de la bande de vibration $C=N$ ($\nu_{C=N} = 1587\text{cm}^{-1}$ pour le ligand, $\nu_{C=N} = 1560\text{cm}^{-1}$ pour le complexe de cuivre et $\nu_{C=N} = 1540\text{cm}^{-1}$ pour le complexe d'argent).

D'autre part, le spectre IR du complexe de cuivre présente une bande large à $\nu=3350\text{cm}^{-1}$ caractéristique des vibrations de valence de la liaison $O-H$, ce qui indique la présence de l'eau dans la structure du complexe de cuivre et son absence dans le complexe de l'argent.

L'analyse par spectroscopie IR nous a donc permis de déterminer les sites de complexation et de prévoir la structure des deux complexes.

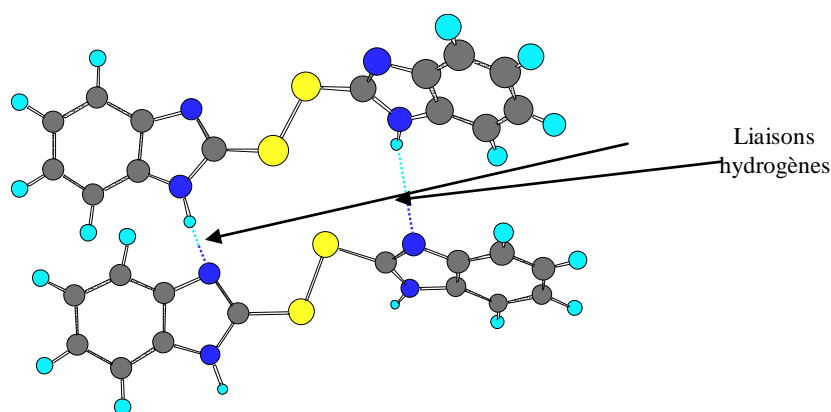


Figure 4 : Illustration des liaisons hydrogènes dans le 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole pris à l'état solide

Tableau. 2 : Etude comparative des spectres IR du ligand et des complexes pris à l'état solide

L (cm^{-1})	$L + \text{Cu}$ (cm^{-1})	$L + \text{Ag}$ (cm^{-1})	Attribution
617	617	605	$C-C-C$ hors du plan
661	661	661	$C-C-C$ hors du plan
675	680	693	$C-C-C$ hors du plan
740	740	734	$C-H$ hors du plan
761			$C-H$ hors du plan
803	818	816	
834	845		$C-C$ hors du plan
864	877	855	$C-H$ hors du plan
933			$C-H$ hors du plan
955		961	$C-H$ hors du plan
982	977		
1010			$C-H$ dans le plan
1031		1054	$C-H$ dans le plan
1140	1113/1136		
1151			$C-H$ dans le plan
1181			$C-H$ dans le plan
1206	1206	1206	$C-H$ dans le plan
1216	1215	1216	$C-H$ dans le plan
1231	1228		$C-C$ dans le plan
1278	1280	1280	$C-H$ dans le plan
1300		1300	$C-N$ vibration
1356	1351		$C-N$ vibration
1377	1370	1368	$C-N$ vibration
1397			
1417	1413	1428	$C=C$ vibration
1458		1452	$C=C$ vibration
1469			$C=C$ vibration
1507		1500	$C=C$ vibration
1587	1560	1540	$C=N$ vibration

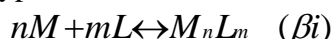
1620		1602	}	<i>C=C vibration</i>
1738	1739	1738		
2248	2248	2246	}	<i>C=O atmosphérique</i>
2336	2336	2336		
2356	2353	2356		
2596				
2682			}	Liaison hydrogène intermoléculaire à l'état solide
2764				
2797				
2869				
2954				
3020	3027			<i>C-H vibration Sp²</i>
3056				<i>C-H vibration Sp²</i>
3071				<i>C-H vibration Sp²</i>
3098				<i>C-H vibration Sp²</i>
	3350			<i>O-H vibration (Présence d'eau)</i>

3.4.2. Calcul des constantes de formation des complexes par spectroscopie UV

Afin de déterminer les constantes de formation des complexes du 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole avec le cuivre (II) et l'argent (I), nous avons fait appel à la spectroscopie UV.

a. Principe de la méthode

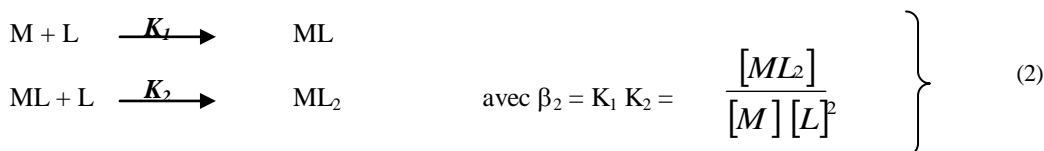
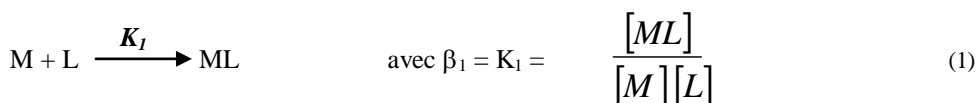
Soit l'équilibre de complexation du type :



où M = métal ; L = ligand

A chaque complexe M_nL_m est associée une constante globale de formation notée β_i . Cette constante ne dépend pas du mécanisme de formation du complexe. Par contre, à chaque équilibre correspond une constante de stabilité notée K_i (appelée aussi constante consécutive) qui dépend du mécanisme de formation. Dans le cas du couple unique ML ($n = m = 1$), la constante de stabilité est égale à la constante de formation du complexe ($K_i = \beta_i$). Dans les autres cas, les constantes de stabilité pourront être déduites des constantes de formation à partir d'hypothèses sur le processus de formation du complexe.

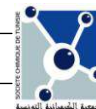
Les équilibres (1) et (2) sont les plus probables dans notre cas :



La spectrophotométrie UV sert à déterminer les constantes de formation β_i .

b. Plan pratique

Au début de l'expérience, le ligand se trouve dans la cuve de mesure UV en solution dans le méthanol à une concentration de C_L ($10^{-5}M$). On ajoute des aliquotes d'une solution de métal à une concentration de C_M ($10^{-3}M$). Chaque addition du métal est caractérisée par un rapport :



$$\rho = \frac{C_M V_M}{C_L V_L}$$

On enregistre une dizaine de spectres donnant les variations de densité optique en fonction de la longueur d'onde λ .

On observe un déplacement du maximum d'absorption dû à la formation des complexes (ligand/métal) et également la présence de points isobestiques caractérisant des modifications d'équilibre au sein du milieu réactionnel (Figure 5)

Les corrections de dilution sont effectuées à l'aide du programme « ISOBEST ».

Le calcul des constantes de formation, associées à l'équilibre de complexation le plus probable entre le ligand et les sels des métaux, a été réalisé par le programme STAR (Stability Constants by Absorbance Reading) qui a été développé par Beltran [20] pour l'étude des équilibres ioniques à partir des données de spectrophotométrie. STAR est un programme de régression non linéaire pour l'optimisation des constantes de formation. Il résout l'équilibre des masses pour les composants M et L des modèles M_pL_q . La procédure REFIENE utilise un algorithme des moindres carrés non linéaires de type GAUSS-NEWTON qui minimise la somme des carrés de résidus.

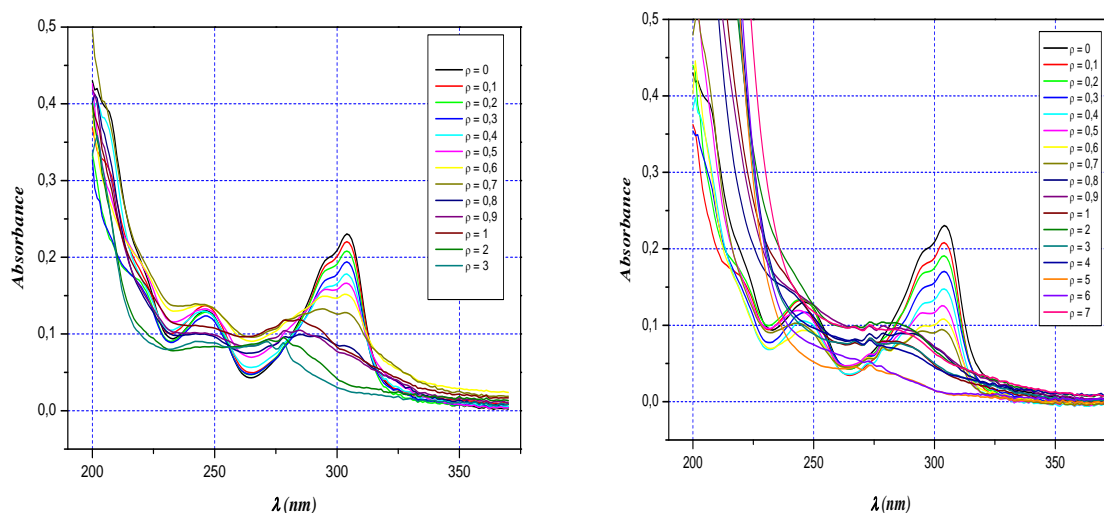
$$U = \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_w} (A_{i,j,exp} - A_{i,j,cal})^2$$

avec n_s = nombre de spectres

n_w = nombre de λ

A = absorbance.

Grâce aux traitements informatiques, nous avons déterminé les types de complexes formés dans notre cas. Il s'agit de ML dans le cas du cuivre et ML_2 pour l'argent. Les constantes de formation ainsi déterminées sont $\text{Log}\beta_i(\text{CuL}) = 4,6 \pm 0,3$ et $\text{Log}\beta_i(\text{AgL}_2) = 5,2 \pm 0,4$.



a

b

Figure 5: Spectres d'absorption du 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole en présence

a : d'acétate de cuivre monohydrate dans le méthanol

b : du nitrate d'argent dans le méthanol

c. Structures des complexes

Les données de l'étude théorique et de l'analyse par spectroscopies IR et UV nous ont permis de déduire les structures des complexes (Figure 6).

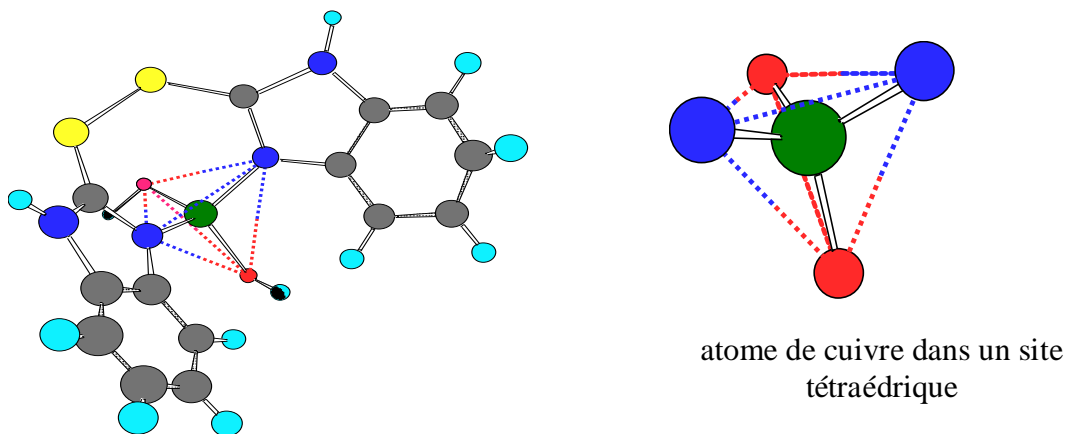


Figure 6a : Structure proposée pour le complexe de cuivre

A partir des structures proposées, on constate que la géométrie autour des atomes du cuivre et de l'argent est tétraédrique. Le cuivre se coordonne avec deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène des molécules d'eau alors que l'argent est coordonné par quatre atomes d'azote.

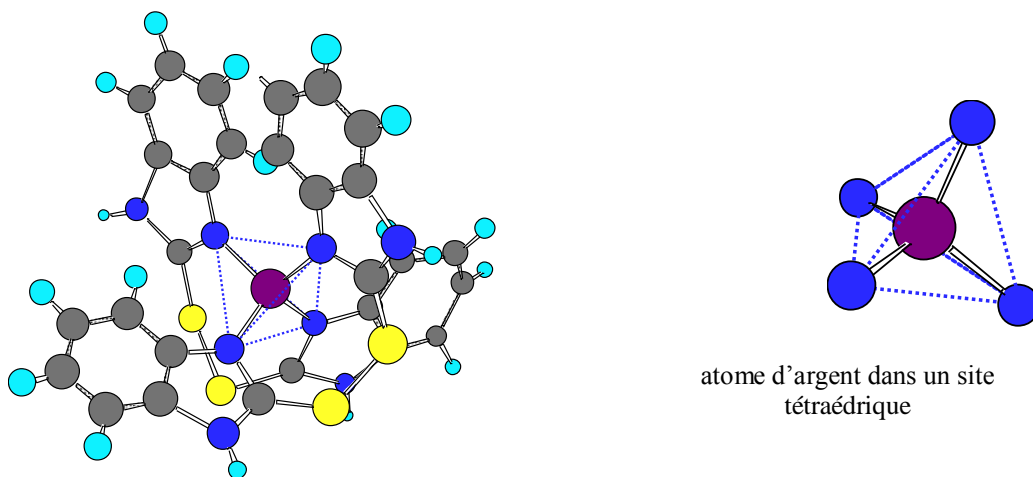
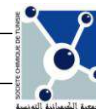


Figure 6b : Structure proposée pour le complexe d'argent

5. CONCLUSION

Au cours de ce travail, il nous a été possible de synthétiser le 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole à partir du benzimidazole-2-thiol, composé qui a été caractérisé par RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR et spectrométrie de masse.



Une étude théorique, effectuée par le biais du programme AM1 du MOPAC contenu dans le Chem. Office 2002, nous a permis d'avoir une idée sur les dimensions, la géométrie et la charge des différents atomes de la molécule. De plus, elle nous a permis de prévoir les sites de coordination.

L'étude entreprise par spectroscopies IR et UV sur la complexation du cuivre(II) et de l'argent(I) par le 2-mercapto-(2-mercaptobenzimidazolyl) benzimidazole, a montré que les complexes formés sont de type ML dans le cas du cuivre et ML₂ pour l'argent. Leurs constantes de formation ont été également déterminées.

Les structures des deux complexes ont été déterminées à partir des données théoriques et de l'analyse par spectroscopies IR et UV. On note que la géométrie de coordination autour des atomes du cuivre et de l'argent est tétraédrique.

Références

- [1] E.M. Essassi, M. Salem, Ph.Viallefont, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **1994**, 57, 103-109.
- [2] K. Takagi, Y.J Qkamato, *J. Heterocyclic Chem.*, **1987**, 24, 885-891.
- [3] K. Attar, Doctorat en sciences, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc, **2001**.
- [4] D. S. Vanvliet, P. Gillespie, J.J. Scicinski, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 6741-6743.
- [5] S J. Teague, S. Barber, S. King, L. Stein, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 4613-4621.
- [6] A. Bali, Y. Bansal, M. Sugumaran, J. Singhsaggu, P. Balakumar, G. KauR, G. Bansal, A. J Sharma, M. A. Singh, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2005**, 15, 3962- 3969.
- [7] R. T. Stibrany, M. V. Lobanov, H. J. Schugar, J. A. Potenza, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 1472-1480.
- [8] M. J. S. Moreno, A. F. Bottello, R. B. Gomez-Coca, R. Griesser, J. Ochocki, A. Kotynski, J. N. Gutierrez, V. Moreno, H. Sigel, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 1311-1319.
- [9] F. Arjmand, B. W. Mohani, S. Ahmad, *Europ. J. Medicinal Chem.*, **2005**, 40, 1103-1110.
- [10] S. Baitalik, P. Bag, K. Nag, *Polyhedron*, **2002**, 21, 2481-2490.
- [11] J. Cruz, T. Pandiyan, E. García-Ochoa, *J. Electroanalytical Chem.*, **2005**, 583, 8-15.
- [12] D. Zhang, L. Gao, G. Zhou, *Corrosion Science*, **2004**, 46, 3031-3039.
- [13] S. Tehlan, M.S. Hundal, P. Mathur, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6589-6595.
- [14] P. Amudha, P. Akilan, M. Kandaswamy, *Polyhedron*, **1999**, 18, 1355-1362.
- [15] A. A. O. Sarhan, H. A. H. EL-Sherief, A. M. Mahmoud, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 10485-10491.
- [16] S. Yurdakul, M. Kurt, *J. Molecular Structure*, **2003**, 650, 181-190.
- [17] M. R. Maurya, S. Sikarwar, T. Joseph, P. Manikandan, S.B. Halligudi, *Reactive & Functional Polymers*, **2005**, 63, 71-82.
- [18] J. J. P. Stewart, MOPAC 2000, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, **2000**.
- [19] M. A. El-Kemary, I. M. El-Mehasseb, *Talanta*, **2004**, 62, 317-324.
- [20] J. L. Beltran, R. Codomy, M. D. Prat, *Anal. Chim. Acta.*, **1993**, 276, 441-449.