



N° D'ordre : 002/2003-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
"Houari BOUMEDIENE"-U.S.T.H.B- FACULTE DE CHIMIE

# THESE

Présentée pour obtenir le grade de

## MAGISTER

EN CHIMIE

**Spécialité: Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques**

Par : M<sup>elle</sup> Yasmina AZZOUG

**Thème**

**Nouveaux aspects de la réactivité des ions di, tri et tétravalents de vanadium vis à vis de la salicylaldoxime. Caractérisation structurale de complexes et adduits de polyoxovanadium synthétisés par voies classique, électrochimique et hydrothermale. Polymérisation radicalaire de méthacrylate de méthyle.**

**Soutenue le : 14 /01/2003, devant le jury composé de:**

<b>M<sup>r</sup> A. AKROUNE</b>	Professeur à l'USTHB	Président
<b>M<sup>me</sup> S. BOUTAMINE</b>	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
<b>M<sup>me</sup> K. ABDEMEZIEM</b>	Maître de Conférences à l'USTHB	Examinatrice
<b>M<sup>me</sup> F. SADI</b>	Maître de Conférences à l'USTHB	Examineur
<b>M<sup>r</sup> S. SEBIH</b>	Maître de Conférences à l'USTHB	Examineur

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire d'électrochimie- corrosion , métallurgie et minérale sous la direction de Mme S.BOUTAMINE , qui m'a inculqué le goût de la recherche.*

*Son sérieux, sa routine ainsi que la confiance qu'elle a placée en moi m'ont servi de guide tout au long de ce travail.*

*Qu'elle veuille bien accepter ma profonde reconnaissance pour l'aide et les conseils qu'elle m'a prodigués .*

*J'exprime mes vifs remerciements à M.MEKLATI, professeur à l'U.S.T.H.B pour m'avoir acceptée dans son équipe, pour ses conseils judicieux, son aide morale et sa générosité.*

*M<sup>R</sup> A.AKROUNE, professeur à l'U.S.T.H.B , me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, qu'elle me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude.*

*M<sup>MES</sup> K.ABDELMEZIEM et F.SADI , maîtres de conférence et Mr SEBIH m'ont fait l'honneur de participer à ce jury, qu'ils trouvent ici ma vif reconnaissance.*

*Je suis reconnaissante à M<sup>me</sup> Z.KERKOUCHE pour ses aides et ses encouragements permanents.*

*Je voudrais remercier, tout particulièrement M<sup>R</sup> M.ACHACHE, chargé de recherche au CRAPC pour m'avoir initiée à la synthèse hydrothermale et soutenue moralement durant ces années.*

*Mes remerciement vont à M<sup>R</sup> Y.BADJAH-HADJ-AHMED pour sa bienveillante attention et toutes les fructueuses discussions alimentées par ses compétences dans le domaine de la résonance magnétique nucléaire.*

*Mes très vifs remerciements vont également à M<sup>elle</sup> O.ZEKRI pour l'aide permanente qu'elle m'a apportée et son esprit de coopération.*

*Il m'est particulièrement agréable de remercier tous le membres des laboratoires de valorisation des minerais et laboratoires d'électrochimie- corrosion , métallurgie et minérale pour leurs disponibilité effective, le climat de sympathie et d'amicale émulation qu'ils ont toujours su créer.*

# Sommaire

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

### Partie I

#### Techniques expérimentales de caractérisation

<b>I-1 Méthodes physiques et chimiques d'analyse</b> .....	4
<b>I-1-1 Analyse élémentaire</b> .....	4
<b>I-1-2 Point de fusion</b> .....	4
<b>I-1-3 Conductimétrie</b> .....	4
<b>I-1-4 Etude gravimétrique</b> .....	5
<b>I-1-5 Mesure magnétique</b> .....	5
<b>I-1-6 Voltamétrie cyclique</b> .....	6
<b>I-2 Méthodes spectrales d'analyse</b> .....	8
<b>I-2-1 Spectroscopie infrarouge (IR)</b> .....	8
<b>I-2-2 Résonance magnétique nucléaire (RMN)</b> .....	8
<b>I-2-3 Résonance magnétique électronique (RPE)</b> .....	9
<b>I-2-4 Spectroscopie UV-visible</b> .....	10
<b>I-2-5 détermination des masses des composés de vanadium</b> .....	11

### Partie II

#### Synthèse et caractérisation des complexes d'oxo-vanadium (IV), (III) et (II)

<b>II-1 Introduction</b> .....	13
<b>II-2 Synthèse de complexes et d'adduits de vanadium</b> .....	13
<b>II-2-1 Synthèse V(IV)-salicylaldoxime</b> .....	14
<b>II-2-2 Synthèse V(III)-salicylaldoxime</b> .....	14

<b>II-2-3</b> Synthèse V(II)-salicyldoxime .....	15
<b>II-3</b> Caractérisation de la salicyldoxime.....	19
<b>II-3-1</b> Comportement en spectroscopie infrarouge .....	20
<b>II-3-2</b> Comportement en spectroscopie RMN.....	22
<b>II-3-2-1</b> En RMN du $^1\text{H}$ .....	22
<b>II-3-2-2</b> RMN du $^{13}\text{C}$ .....	27
<b>II-4</b> Nouveaux aspects de la réactivité des ions tétravalents, trivalents et divalents du vanadium vis à vis de la salicyldoxime. Caractérisation structurale des composés résultants .....	28
<b>II-4-1</b> Réactivité des ions vanadyles vis à vis de la salicyldoxime .....	29
<b>II-4-1-1</b> Etude par spectroscopie IR .....	29
<b>II-4-1-2</b> Etude par spectroscopie RMN .....	32
<b>II-4-1-2-1</b> Par RMN du $^1\text{H}$ .....	32
<b>II-4-1-2-2</b> Par RMN du $^{13}\text{C}$ .....	35
<b>II-4-1-2-3</b> Par RMN du $^{51}\text{V}$ .....	37
<b>II-4-1-3</b> Etude par spectrophotométrie UV-visible .....	39
<b>II-4-1-4</b> Etude par spectroscopie RPE.....	40
<b>II-4-1-5</b> Etude par voltampérométrie.....	44
<b>II-4-2</b> Réactivité des ions trivalents vis à vis de la salicyldoxime (Adduit $\text{A}_1$ ) .....	46
<b>II-4-2-1</b> Etude par spectroscopie IR .....	46
<b>II-4-2-2</b> Etude par spectroscopie RMN .....	50
<b>II-4-2-2-1</b> Par RMN du $^1\text{H}$ .....	50
<b>II-4-2-2-2</b> Par RMN du $^{13}\text{C}$ .....	52
<b>II-4-2-2-3</b> Par RMN du $^{51}\text{V}$ .....	53
<b>II-4-2-3</b> Etude par spectrophotométrie UV-visible .....	54
<b>II-4-2-4</b> Etude par spectroscopie RPE.....	57
<b>II-4-2-5</b> Etude par voltampérométrie.....	58
<b>II-4-3</b> Réactivité des ions divalents vis à vis de la salicyldoxime (complexe $\text{C}_2$ ).....	60
<b>II-4-3-1</b> Etude par spectroscopie IR .....	60

II-4-3-2 Etude par spectroscopie RMN .....	63
II-4-3-2-1 Par RMN du $^1\text{H}$ .....	63
II-4-3-2-2 Par RMN du $^{13}\text{C}$ .....	66
II-4-3-2-3 Par RMN du $^{51}\text{V}$ .....	68
II-4-3-3 Etude par spectrophotométrie UV-visible .....	68
II-4-3-4 Etude par spectroscopie RPE.....	70
II-4-3-5 Etude par voltampérométrie.....	72
II-5 Conclusion.....	73

## Partie III

### Electrosynthèse

III-1 Introduction.....	74
III-2 Caractérisation des complexes.....	75
III-2-1 Caractérisation du complexe $\text{C}_2$ .....	75
III-2-1-1 Etude par spectroscopie IR.....	75
III-2-1-2 Etude par spectroscopie RMN.....	77
III-2-1-2-1 Par RMN du $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ .....	77
III-2-1-2-2 Par RMN du $^{51}\text{V}$ .....	78
III-2-1-3 Etude par spectrophotométrie UV-visible.....	80
III-2-1-4 Etude par spectroscopie RPE .....	81
III-2-1-5 Etude électrochimique.....	83
III-2-2 Caractérisation des complexes radicalaires.....	85
III-2-2-1 Etude par spectroscopie IR.....	85
III-2-2-2 Etude par spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ .....	86
III-2-2-3 Etude par spectroscopie RMN $^{51}\text{V}$ .....	87
III-2-2-4 Etude en UV-visible .....	88
III-2-2-5 Etude par spectroscopie RPE .....	88
III-2-2-5 Etude par voltamétrie cyclique.....	89
III-3 Confirmation de l'état radicalaire des complexes $\text{C}_1'$ et $\text{C}_1''$ polymérisation...	90
III-4 Conclusion .....	91

## Partie IV

### Synthèse et caractérisation hydrothermale

<b>IV-1</b> Introduction.....	93
<b>IV-2</b> Synthèse et caractérisation des composés d'oxovanadium IV ; V-IV .....	94
<b>IV-2-1</b> Partie expérimentale .....	94
<b>IV-2-1-1</b> Synthèse des Clusters C <sub>3</sub> et C <sub>4</sub> et du complexe C <sub>5</sub> .....	94
<b>IV-2-1-2</b> Synthèse des Adduits A <sub>2</sub> et A <sub>3</sub> .....	96
<b>IV-2-2</b> Caractérisation des composés d'oxovanadium (IV),(V)-(IV).....	99
<b>IV-2-2-1</b> Etude des complexes décanucléaires.....	99
<b>IV-2-2-1-1</b> Etude par spectroscopie IR.....	99
<b>IV-2-2-1-2</b> Etude par spectroscopie RMN du <sup>1</sup> H .....	102
<b>IV-2-2-1-3</b> Etude par spectroscopie RMN du <sup>51</sup> V .....	105
<b>IV-2-2-1-4</b> Etude par spectrophotométrie UV-Visible .....	107
<b>IV-2-2-1-5</b> Etude par spectroscopie de RPE.....	109
<b>IV-2-2-1-6</b> Etude par voltamétrie cyclique.....	110
<b>IV-2-2-2</b> Etude du complexe C <sub>5</sub> .....	111
<b>IV-2-2-2-1</b> Etude par spectroscopie IR.....	111
<b>IV-2-2-2-2</b> Etude par spectroscopie RMN du <sup>1</sup> H .....	113
<b>IV-2-2-2-3</b> Etude par spectroscopie RMN du <sup>51</sup> V .....	114
<b>IV-2-2-2-4</b> Etude par spectrophotométrie UV-Visible .....	115
<b>IV-2-2-2-5</b> Etude par spectroscopie de RPE.....	116
<b>IV-2-2-2-6</b> Etude par voltamétrie cyclique.....	117
<b>IV-2-2-3</b> Etude des composés à base de décavanadate (Adduit A <sub>2</sub> ,A <sub>3</sub> ).....	118
<b>IV-2-2-3-1</b> Etude par spectroscopie IR.....	118
<b>IV-2-2-3-2</b> Etude par spectroscopie RMN du <sup>1</sup> H .....	121
<b>IV-2-2-3-3</b> Etude par spectroscopie RMN du <sup>51</sup> V .....	123
<b>IV-2-2-3-4</b> Etude par spectrophotométrie UV-Visible .....	124
<b>IV-2-2-3-5</b> Etude par spectroscopie de RPE.....	125

<b>IV-2-2-3-6</b> Etude par voltamétrie cyclique.....	127
<b>IV-3</b> Conclusion.....	127
<b>Conclusion générale</b> .....	128
<b>Bibliographie</b> .....	131

# **Introduction Générale**

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'interprétation des phénomènes condensatifs et décondensatifs, des éléments molybdène, tungstène, uranium et vanadium dans ses états d'oxydation II, III, IV et V et de leurs propriétés rédox et acides, impliqués dans la préparation de complexes, sels et adduits de polyoxométallates, nécessite la disponibilité de composés de référence.

Sur ce thème, abordé depuis une dizaine d'années au sein de notre équipe, une avancée appréciable a été réalisée grâce à l'élaboration de nouveaux matériaux faisant ressortir, pour la série d'éléments de transition suscités, les propriétés que nous venons d'énumérer ainsi que la grande complexité de la chimie des oxocations [1-11].

Les oximes, bien que pouvant être considérées comme des ligands extrêmement classiques, ont présenté envers le vanadium, tungstène, uranium et molybdène, un comportement très intéressant tant au plan de la réactivité qu'en synthèse de composés bien particuliers.

Dans ces travaux, les propriétés rédox et acides de ces métaux nous ont offert la possibilité de perturber les structures des ligands de référence et la valence initiale de l'ion métallique.

Dans le cas du vanadium pentavalent, fortement électroaccepteur, di et trivalents, particulièrement électrodonneurs et acides, la réactivité des oximes a conduit à l'obtention d'une variété de composés de coordination et d'adduits dans lesquels le vanadium tend à acquérir la valence IV.

L'élucidation des structures de nos produits a permis de mieux appréhender leurs potentialités catalytiques.

Les résultats obtenus dans l'oxydation ou la dismutation du peroxyde d'hydrogène ont contribué à une meilleure connaissance du rôle joué par les liaisons M=O et M-O-M (M = Mo, W, U, V) dans la formation de l'espèce peroxy.

La présence de coordinats azotés, en position apicale, a été un facteur supplémentaire, s'ajoutant aux propriétés spécifiques aux groupements oxo, qui favorise la polarisation covalente, conduisant à des contractions des liaisons métal-ligand tout en favorisant l'ouverture des liaisons V=O. Il s'en est déduit des composés peroxy, formellement identifiés par RMN du métal, de haute stabilité [12-14].

Nous avons, également, effectué des essais préliminaires d'oxydation des alcools [15] et de polymérisation de monomères méthacrylate de méthyle et de styrène en présence de nos produits, avec des résultats encourageants [12,16-17].

Outre nos activités propres, nous avons, également, recueilli les résultats de plusieurs équipes de recherche dont l'intérêt s'est récemment porté vers la synthèse de composés peroxy [18-23] et de coordination polynucléaires, en l'occurrence de clusters de décavanadate ne renfermant que des ions vanadyles et d'adduits à valence mixte [24-28]. Dans ces derniers, l'association des polyanions aux protéines et aux enzymes, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, a conduit à des substances jouissant de propriétés catalytiques variées, biologiques et médicinales, telles que la manifestation d'activités curatives à l'égard de certaines épidémies (Herpes, variole....).

Par ailleurs, les composés polynucléaires à atomes pontants (O, F ou N) formant des chaînes linéaires, retiennent l'attention par leurs propriétés électrooptiques particulières [29-31].

Pour notre part, nous nous sommes proposés d'étudier la réactivité de la salicylaldoxime sur le vanadium di, tri et tétravalent, en empruntant trois voies différentes de synthèse: Classique, électrochimique et hydrothermale incluant, chacune, diverses conditions opératoires.

Dans le présent travail, nous discuterons de la caractérisation structurale d'une série de composés de vanadium en terme de transfert électronique chimique dirigé métal→oxime, de condensabilité, d'électrooxydation avec rupture hétérolytique de liaisons vanadium-oxygène et d'interactions métal-métal.

La réponse aux questions structurales, en l'absence de monocristaux aptes à une étude par diffraction aux rayons X, impose l'utilisation et le développement de multi-techniques ( analyse élémentaire, UV- visible, IR, RMN du  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{51}\text{V}$ , la spectrométrie de masse, conductivité, voltamétrie cyclique et mesures magnétiques), qui permettent une caractérisation structurale fiable, tout en remontant aux propriétés physico-chimiques des systèmes étudiés.

Les applications de la RPE à la dynamique moléculaire sont complémentaires des méthodes spectroscopiques utilisées dans cette thèse, avec l'avantage d'une meilleure sensibilité et identification des espèces de vanadium.

**Partie I :**

**Techniques Expérimentales de  
Caractérisation**

## **I Techniques expérimentales de caractérisation**

### **I-1 Méthodes physiques et chimiques d'analyse**

#### **I-1-1 Analyse élémentaire**

L'analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du vanadium a été effectuée au centre d'analyse du CNRS de solaize-lyon (France).

Cette technique permet de prévoir une formule brute du produit analysé et d'estimer sa masse moléculaire.

#### **I-1-2 Point de fusion**

Le point de fusion est une caractéristique physique spécifique à chaque composé. Sa valeur corrélée à la pureté du produit analysé est généralement tributaire de la grosseur de la molécule mise en œuvre. Ainsi pour des molécules de masse relativement faible, les températures de fusion se situent en dessous de 200°C, alors que pour des composés de haute masse, elles dépassent sensiblement cette valeur.

La détermination des points de fusion des différents complexes a été réalisée à température ambiante sur un appareil électrothermal BUCHI 512.

#### **I-1-3 Conductimétrie**

Les mesures réalisées à température ambiante, sont effectuées sur un appareil Tacussel type CD 810, préalablement étalonné par une solution de KCl ( $10^{-2}$  M) et muni d'une électrode de mesure Tacussel type CM 0.5/55/6, de constante égale à 0.9.

La mesure affichée par le conductimètre désigne la conductivité spécifique  $\lambda$  exprimée en  $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , qui se trouve liée à la conductivité molaire  $\lambda_m$  ( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) par la relation :

$$\lambda_m = \lambda / C_m$$

Où  $C_m$  indique la concentration du complexe exprimée en mole  $\text{cm}^{-3}$ .

Cette méthode, utilisée pour la détermination de la composition des chélates, permet le suivi des réactions de formation de ces derniers en mettant en jeu le nombre d'ions.

#### **I-1-4 Etude gravimétrique**

Le dosage des éléments métalliques a été confirmé par la méthode gravimétrique qui consiste à calciner le complexe sous forme d'oxyde et d'en déduire la teneur en métal.

Toutes les opérations de calcination sont réalisées dans un four électrique, de marque HERMANN-MORITZ, dont la température a été fixée à 750 °C, valeur correspondant à la formation de l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

#### **I-1-5 Mesure magnétique**

Normalement le plus grand intérêt des mesures de susceptibilité magnétique  $\chi$ , réside dans l'interprétation de celle-ci en fonction de la température.

Notre propre étude ne concerne que les mesures des susceptibilités magnétiques des solides effectuées à température ambiante à l'aide d'une balance magnétique Bruker BSU 10, préalablement étalonné par rapport à  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ .

La valeur de la susceptibilité magnétique de cette référence est de  $16.44 \cdot 10^{-6}$  u.e,m C.G.S. Les corrections diamagnétiques sont calculées à partir des constantes de Pascal [32].

Le moment magnétique effectif du produit soumis à étude, exprimé en magnéton de Bohr, est alors relié à la susceptibilité magnétique, corrigée, par une relation simple permettant de calculer le nombre d'électrons célibataires  $n$  de l'ion métallique.

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 \sqrt{\chi_M^{\text{corr}} \cdot T} = \sqrt{n(n+2)}$$

Où  $\chi_m^{\text{corr}}$  : désigne la susceptibilité magnétique corrigée.

T : représente la température exprimée en kelvin.

n : indique le nombre d'électrons célibataires.

Il faut bien garder à l'esprit que cette relation, qui ne donne que le paramagnétisme de spin seulement, n'a de sens que lorsque le terme fondamental ne possède pas de moment orbital et en absence d'interaction antiferromagnétique.

### I-1-6 Voltamétrie cyclique

La voltamperométrie cyclique est une méthode d'analyse électrochimique fréquemment utilisée dans la caractérisation des composés de coordination des éléments de transition.

Basée sur l'interprétation des courbes de potentiel en fonction des variations du courant ( $E = f(i)$ ), l'intérêt principal de la voltampérométrie cyclique réside dans la possibilité d'effectuer, à partir d'une substance électroactive, une analyse des processus rédox, électrochimiques auxquels donne lieu cette substance.

L'analyse des voltamperogrammes apporte des informations quantitatives sur la réversibilité des réactions et la rapidité des systèmes. Un résumé des critères de diagnostic des différents systèmes étudiés par voltampérométrie cyclique, est donné ci-après:

- Système rapide:  $\Delta E_p = E_{p_A} - E_{p_C} = 56.5/n$  (mv à 25°C).  
 $I_{p_A} / I_{p_C} = 1$ .

Où  $E_{p_A}$  = Potentiel du pic anodique.

$E_{p_C}$  = Potentiel du pic cathodique.

$I_{p_C}$  = Intensité du pic cathodique.

$I_{p_A}$  = Intensité du pic anodique.

- Système lent:  $\Delta E_p = E_{p_A} - E_{p_C} > 56.5/n$ .  
 $I_{p_A} / I_{p_C} \neq 1$  ou alors, pas de retour.

Il est important de noter que la complexation des centres métalliques a pour effet notamment de réduire leur pouvoir oxydant, ce qui rend par conséquent leur réduction plus difficile à réaliser. Ce phénomène est largement observable par voltampérométrie sur électrode soluble. Une autre exploitation consiste à se servir des déplacements des courbes voltampérogrammes, induits par la complexation, pour résoudre les problèmes de sélectivité dans la détermination analytique des éléments métalliques. Des informations complémentaires et plus générales sur cette méthode pourront être obtenues en se référant aux articles [33].

Nous donnons ci après un résumé des conditions expérimentales pour l'obtention de nos voltamogrammes, sachant qu'un voltamographe de marque Tacussel P.5.T.24-1 a été utilisé à cet effet.

Les réactions rédox se produisent sur une électrode à cupule de mercure, dite électrode indicatrice ou électrode de travail. Son potentiel est contrôlé avec l'aide d'une électrode de référence, soit une électrode au calomel saturé (ECS). L'intensité du courant  $i$  est mesurée à l'aide d'une électrode de platine ou contre électrode.

Comme milieu d'analyse électrochimique, nous avons choisi l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) qui est l'un des solvants les plus couramment utilisés en électrochimie du fait de son exceptionnel pouvoir dissociant, de sa stabilité chimique et de son large domaine d'électroactivité (de 0.2 à -3 V:ECS). Il constitue donc le milieu réactionnel le plus

commode au laboratoire. L'aptitude de dissoudre la quasi totalité de nos composés provient de deux caractéristiques de ce solvant: une forte polarité et une constante diélectrique élevée ( $\epsilon = 38$ ). Ces deux propriétés sont assez rarement réunies dans les solvants organiques usuels tels que les alcools.

L'acétonitrile est rendu conducteur au moyen du perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ) qui assure le rôle d'électrolyte support et dont la concentration a été fixée à 0.1M. La vitesse de défilement des potentiels a été maintenue à 40 mV/S. L'évaluation du cycle au temps de balayage est de 60 secondes.

## **I-2 Méthodes spectrales d'analyse**

### **I-2-1 Spectroscopie infrarouge (IR)**

La spectroscopie IR constitue une méthode de choix pour la caractérisation et l'identification de substances organiques et d'espèces oxo métalliques en particulier. En effet, les données fournies par les spectres expérimentaux IR, renseignent sur la construction de l'édifice moléculaire, comme elles permettent, dans le cas des composés de coordination, l'identification des coordinats par la présence de bandes d'absorption spécifiques.

Nos spectres IR sont obtenus par dilution de nos produits dans le KBr après homogénéisation de l'échantillon. Les produits sont ensuite placés dans un moule et pressés pour obtenir des pastilles transparentes.

Dans notre étude, les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier Biorad PY.

Le domaine exploité s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **I-2-2 Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Longtemps on a parlé de l'analyse aux rayons X comme la méthode absolue parce qu'elle est la seule capable d'apporter des précisions irréfutables sur la structure

des solides. Son inconvénient, est qu'elle reste inutilisable en l'absence de monocristaux adéquats et surtout inapplicable en solution.

Nous avons pallié à ce problème par l'application systématique de la RMN du  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{51}\text{V}$ , en complément des autres méthodes d'analyse citées dans cette thèse.

Cette méthode a déjà fait ses preuves dans la résolution structurale des espèces organiques (RMN du  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) et métalliques ( $^{51}\text{V}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ).

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre RMN Bruker AM 300, à l'université Claude Bernard de Lyon (France), en utilisant le TMS comme référence pour le proton et  $\text{VOCl}_3$  pour le vanadium.

Par ailleurs, la grande réceptivité du vanadium en RMN a permis de suivre, par l'application de cette méthode sur nos composés la dépendance des spectres vis-à-vis de la nature du solvant, spectres qui sont particulièrement riches en informations.

### I-2-3 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique (RPE ou ESR) est une technique spectroscopique d'absorption permettant la détection du paramagnétisme. Cette méthode s'applique aux ions contenant des électrons non appariés impliquant l'existence de moments magnétiques tels que les radicaux libres et les complexes des métaux de transition. Le facteur de Landé  $g$  calculé à partir d'un spectre RPE peut donner des informations sur la structure électronique d'un ion.

La relation requise pour la détermination du facteur  $g$  est :

$$g = h\nu / \beta H_0$$

où :  $h$  : constante de Planck =  $6.626 \cdot 10^{-34}$  J.S.

$\nu$  : fréquence de mesure exprimée en Hertz.

$\beta$  : magnéton de Bohr :  $9.274.10^{-3} \text{J.T}^{-1}$

$H_0$  : champ magnétique de résonance exprimé en Gauss.

L'étude de la variation des paramètres des spectres RPE en fonction de la température, de l'atmosphère du gaz ou se trouve l'échantillon, de la nature de la solution, permet également d'obtenir des informations extrêmement importantes sur les processus qui ont lieu dans la structure étudiée et d'optimiser, par la suite, les études structurales.

Les mesures RPE des composés de vanadium ont été effectuées à l'état de poudre et en solution sur un spectromètre type Bruker 200.

#### **I-2-4 Spectroscopie UV-Visible**

En s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé, la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge, technique de mise en œuvre facile et aisée à utiliser, permet de mettre en évidence sa présence et en connaître sa concentration (analyse quantitative).

Dans notre cas, le domaine étendu à l'ultraviolet permet une bonne appréciation de la présence des ligands dans les composés soumis à étude, par l'observation de liaisons  $\pi - \pi^*$  des ligands et ligand - métal.

Elle s'avère également être un moyen d'identification essentiel pour les composés à valence mixte, qui se caractérisent généralement par une forte absorption dans le proche infrarouge. L'analyse quantitative est évidemment basée sur des lois qui relient l'intensité du rayonnement absorbé à la caractérisation de la substance étudiée.

L'une des lois la plus simple est celle de Beer Lambert.

Les généralités qui se rapportent à l'absorption et à cette loi pourront être consultées dans les articles traitant de la théorie des spectres [34-35].

Nos spectres électroniques d'absorption, ont été enregistrés en solution dans les solvants organiques (DMF, Chloroforme) ou dans l'eau selon la nature

électrolytique du composé, dans des cuves en quartz à l'aide d'un spectromètre UV-visible /Proche IR (PERKIN-ELMER) modèle Lamda 9, qui compare l'énergie transmise à l'énergie incidente pour chaque longueur d'onde.

## **I-2-5 Détermination des masses des composés de vanadium**

### ***Couplage chromatographie HPLC- spectrométrie de masse***

Nous n'allons pas nous étendre sur ce sujet d'autant plus qu'une sélection de références, d'ouvrages généraux et d'articles, qui décrivent en détail le couplage chromatographie-spectrométrie se trouvent dans la bibliographie [36], montrant ainsi l'abondance de la littérature dans ce domaine .

Il nous a paru opportun de rappeler que parmi les nombreuses techniques d'ionisation signalées dans la littérature [37-39], malgré le fait que l'impact électronique et l'ionisation chimique sont le plus fréquemment utilisés, le couplage de la spectrométrie de masse avec la chromatographie liquide se satisfait mieux de méthodes d'ionisation douces comme l'ionisation "électrospray". Cette dernière technique conduit à la production d'ions de masse " $M + n H^+$ " en mode positif ou " $M - n H^+$ " en mode négatif [40-43]. Le mode adopté est fonction de la nature des sites (basiques ou acides) se trouvant dans les composés à étudier. Dans ce cas le spectre de masse comporte exclusivement des ions dérivés du produit intact avec un nombre très limité de fragments.

Les pics pseudo-moléculaires, dus à la réaction de protonation ou de déprotonation se détachent assez nettement constituant ainsi l'élément essentiel du spectre.

Cette technique récente, en plein développement, particulièrement adaptée à l'étude des molécules biorganiques et chimiques [39,40], polyfonctionnelles de masses moléculaires très élevées, s'est avérée une méthode d'analyse de choix pour les composés de vanadium mis en œuvre dans cette thèse.

Pour l'enregistrement de nos spectres en ionisation positive les conditions opératoires se résument comme suit:

La phase éluante est un mélange: eau/acétonitrile (50/50) ou eau/méthanol (50/50) auquel on a ajouté 0.1% d'acide acétique. Ainsi les ions moléculaires des composés de vanadium sont du type  $(M+nH^+)^{n+}$  où  $M$  est la masse moléculaire,  $n$  le nombre de charges portées par l'ion considéré et  $H$  la masse du proton. Leur masse apparente est par conséquent:

$$m_n = (M + n H^+)/n$$

**Partie II :**

**Synthèse Classique**

Les conditions opératoires dont le détail a été donné dans le paragraphe II-2, ont conduit à deux composés de coordination, un tétramère d'ions vanadyles oxo-pontés  $\text{Na}_2[\text{V}_4\text{O}_5(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_4(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_4]$  ( $\text{C}_1$ ), Un dimère à pont oxo monovalentiel  $\text{V}^{\text{IV}}-\text{V}^{\text{IV}}$  :  $\text{Na}_4[\text{V}_2\text{O}_3\text{Cl}_2(\text{C}_7\text{H}_8\text{NO})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2]$  ( $\text{C}_2$ ) et un adduit de polyoxovanadate  $\text{Na}_6[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_8^{\text{V}}\text{O}_{26}(\text{OH})_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})_4].4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}_1$ ) résultant de l'association du ployanion  $\text{V}_6^{\text{IV}}\text{V}_5^{\text{V}}(\text{OH})_6\text{O}_{22}^{-6}$  et du ligand  $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ .

Les chélates  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$  et l'adduit  $\text{A}_1$  ont présenté une stabilité appréciable dans l'eau et les solvants organiques usuels.

La conductivité molaire, réalisée dans le DMF, suggère qu'il s'agit d'électrolytes 2:1, 4:1 et 6:1 respectivement.

## II-4-1 Réactivité des ions vanadyles vis-à-vis de la salicylaldoxime

### II-4-1-1 Etude par spectroscopie IR

L'analyse de la microstructure de  $\text{V}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{L}^3)_4(\text{L}^2)_4$  réalisée de manière qualitative par IR, permet d'estimer une différence notable entre le spectre IR de ce même composé (**Fig.7**), et celui de la salicylaldoxime incoordinée représenté dans la figure3.

Les principales modifications au niveau des vibrations, sont générées, principalement, par les propriétés catalytiques du vanadium (IV) et la complexation.

L'examen du domaine spectral  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$  permet déjà de noter la disparition des bandes spécifiques OH associés, très distinctes sur le spectre IR de l'oxime ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ), au profit d'une raie fine, de position voisine, caractérisant une liaison NH [48]. Le maximum de cette absorption se situe à  $3250\text{ cm}^{-1}$ .

L'épaulement subséquent à la vibration d'élongation NH s'attribue aux molécules d'eau d'hydratation.

L'inobservation de la vibration de déformation  $\delta_{\text{O-H}}$ , repérable autour de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  dans  $(\text{H}_2\text{L}^1)$ , confirme simultanément l'opinion émise précédemment et la déprotonation du groupement hydroxylique phénolique après coordination.

Dans la région des moyennes et faibles fréquences, le spectre du complexe tétranucléaire ( $\text{C}_1$ ), présente par rapport à l'oxime libre de nouvelles vibrations qui traduisent la présence, notamment de :

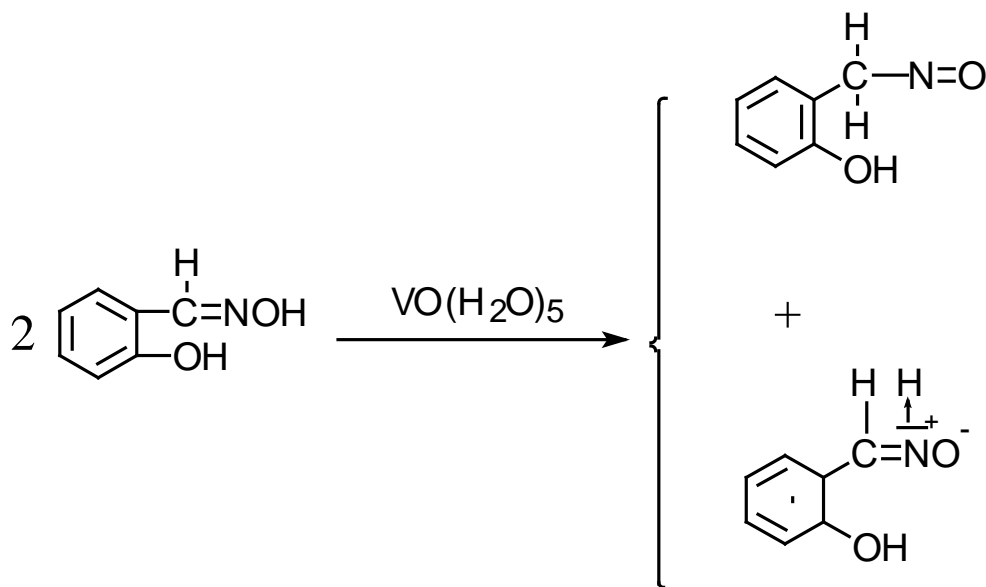
- Groupements nitroso ( $\bar{\nu}_{\text{N=O}} = 1551 \text{ cm}^{-1}$ ) qui s'illustre par une bande fine et intense.
- Vibration de déformation de liaison N-H autour de  $1597 \text{ cm}^{-1}$  [49].
- Vibration d'extension CN autour de  $1329 \text{ cm}^{-1}$  qui indique une coordination de la salicylaldoxime sous sa forme nitroso.
- Un groupement vinyle qui s'illustre principalement par une raie fine et intense de déformation à  $812 \text{ cm}^{-1}$  [50].
- Une bande C-O<sup>-</sup> située à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Le raccourcissement de la liaison C-O<sup>-</sup> dans le complexe s'attribue à une forte polarisation .
- Une fréquence unique V=O à  $870 \text{ cm}^{-1}$ . Habituellement, il est observé que la liaison vanadium – oxygène terminal V- O<sub>t</sub> dans les systèmes vanadyles penta et hexacoordinés vibre entre  $950$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$  [51-54]. Le glissement énergétique de celle-ci vers les faibles énergies est en faveur d'une polymérisation via les groupements oxo :  

$$"\text{O}=\text{V} \leftarrow \text{O}=\text{V}-\text{O}-\text{V}=\text{O} \rightarrow \text{V}=\text{O}"$$
 [29,46,55].

Dans la région de plus faibles énergies, ce même spectre présente deux fréquences supplémentaires, qui s'accommodent avec des interactions oxygène–vanadium ( $\bar{\nu}_{\text{O-V}} = 550 \text{ cm}^{-1}$ ) et azote –vanadium ( $\bar{\nu}_{\text{N-V}} = 461 \text{ cm}^{-1}$ ) [1,56].

La présence de vibrations d'extension N=O et NH renseigne sur la nature des transformations subies par l'oxime catalysées par le degré IV du vanadium.

Un schéma réactionnel est proposé à cet effet :



L'évaluation des degrés d'oxydation des atomes d'azote et du carbone en  $\alpha$  de la fonction oxime, montre que l'évolution de  $\text{L}^3$  en  $\text{L}^2$  est due à une oxydation intramoléculaire.

Un résumé des principales fréquences et de leurs attributions est consigné dans le tableau IX :

Bandes principales	$\bar{\nu}_{\text{NH}}$	$\bar{\nu}_{\text{N=O}}$	$\delta_{\text{NH}}$	$\bar{\nu}_{\text{C-N}}$	$\bar{\nu}_{\text{C-O}^-}$	$\bar{\nu}_{\text{V=O}}$	$\delta_{\text{CH}_2}$	$\bar{\nu}_{\text{V-O}}$	$\bar{\nu}_{\text{V-N}}$
Nombre d'ondes( $\text{cm}^{-1}$ )	3250	1551	1597	1329	1000	870	812	550	461

**Tableau IX:** Résultats spectroscopiques *infra - rouge* du complexe  $\text{C}_1$ .

Les autres vibrations observables sur le spectre du composé sujet à discussion, décrivent les mouvements d'élongation et de déformation du squelette benzénique. Les interprétations précédemment avancées, conduisent à admettre l'existence d'un complexe polymérique à ligands mixtes.

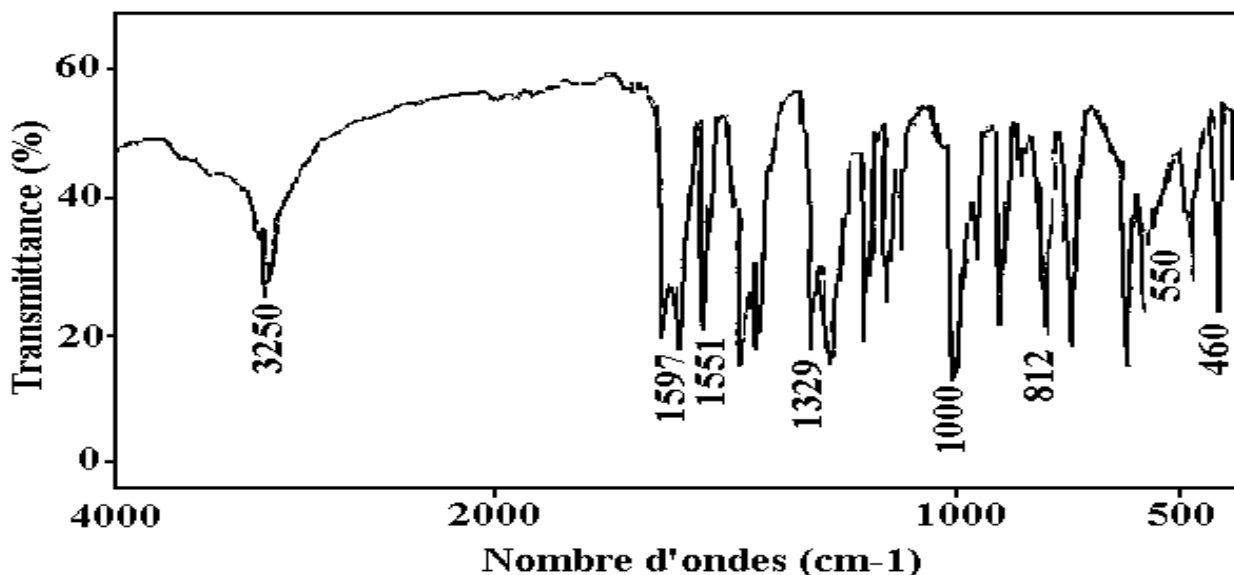


Fig.7 : Spectre IR du complexe C<sub>1</sub> en pastille de KBr.

#### II-4-1-2 Etude par spectroscopie de RMN

##### II-4-1-2-1 Par RMN du <sup>1</sup>H

Les résultats de la RMN du proton du complexe C<sub>1</sub> (**Fig.8/c**), solubilisé dans le chloroforme deutéré CDCl<sub>3</sub>, permettent de recouper les informations données par le spectre IR (**Fig.7**), et confirment par conséquent la présence de deux types de ligands dans la sphère de coordination de chaque ion métallique. On note ainsi l'existence d'un grand massif entre 7 et 8 ppm, dans lequel on observe les déplacements chimiques caractéristiques de 8 protons phényles.

Le signal à 4.2 ppm, d'intégration deux protons, inobservable sur le spectre IR de l'oxime libre, est dû à la résonance d'un groupement vinyle.


Cette position inhabituelle pour de tels protons, qui généralement apparaissent dans un domaine de champs plus forts, rend compte de l'effet mésomère attracteur du groupement nitro présent dans le ligand ( $L^3$ ).

Le pic fin, situé à 8.4 ppm, d'intégration 1, pourrait convenir au proton  $^1H$  de la structure ( $L^2$ ). Le proton amine soumis à l'effet appauvrissant de  $N^+$ , résonne sous forme de singulet à 10 ppm. L'absence de résonances caractéristiques des protons hydroxyliques concorde avec les structures ( $L^2$ ) et ( $L^3$ ) proposées.

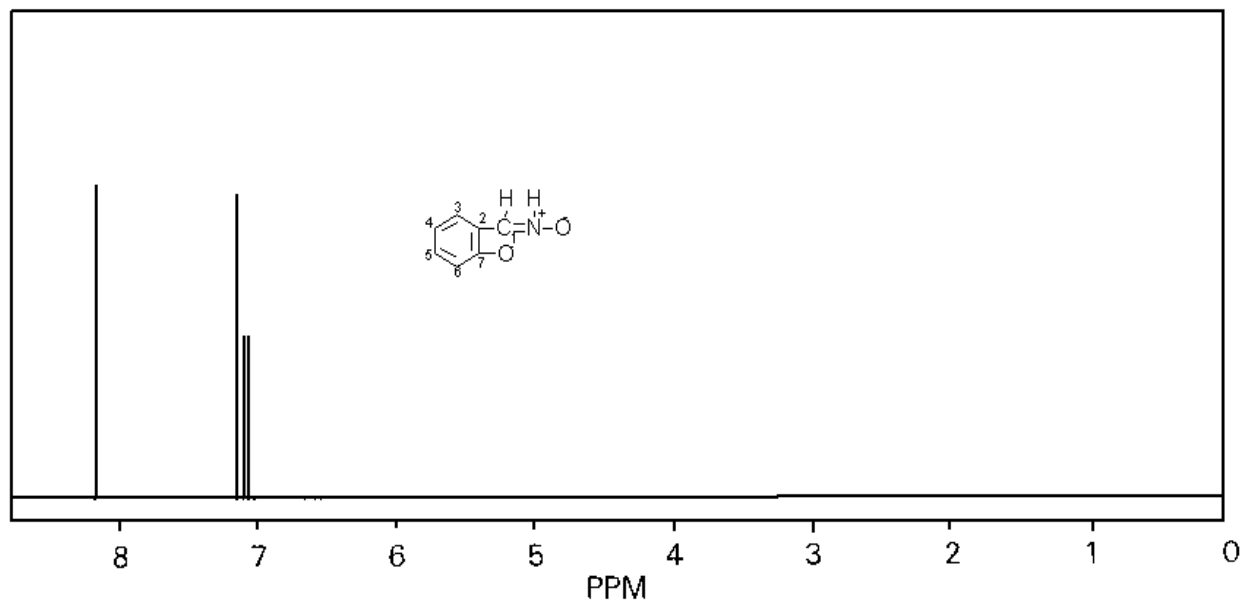
A l'issue de cette étude, nous pouvons conclure à une égale compétitivité chélatante des deux ligands envers les atomes de vanadium.



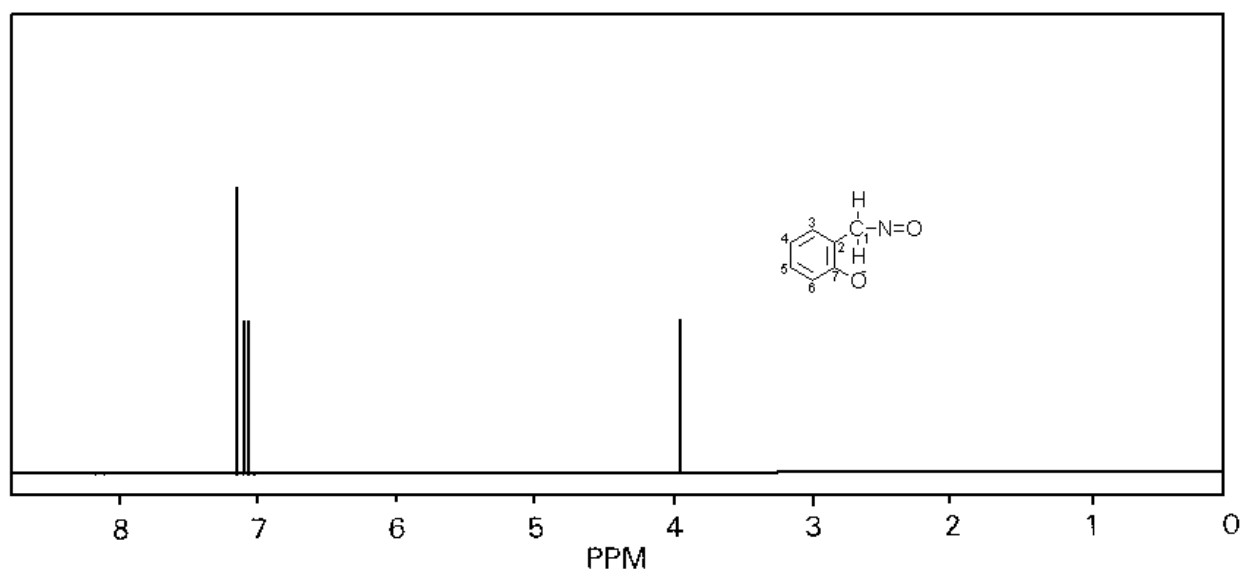
Les déplacements chimiques déduits du spectre expérimental, conformes à ceux calculés (**Fig.8/a et /b**) sont donnés dans le tableau X .

Déplacements chimiques	7 - 8	4.2	8.4	10
Attributions		$H_{1'}$	$H_1$	$H^*$
Nombre de protons	8	2	1	1

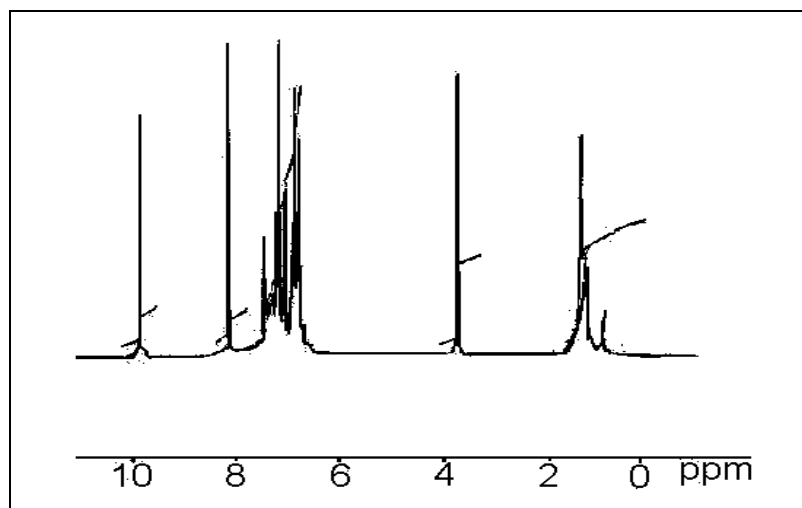
**Tableau X : Résultats de la RMN  $^1H$ .**



**Fig.8/a** : Spectre simulé RMN  $^1\text{H}$  de ( $\text{L}^2$ ).



**Fig.8/b** : Spectre simulé RMN  $^1\text{H}$  de ( $\text{L}^3$ ).



**Fig.8/c** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{C}_1$  en milieu  $\text{CDCl}_3$ .

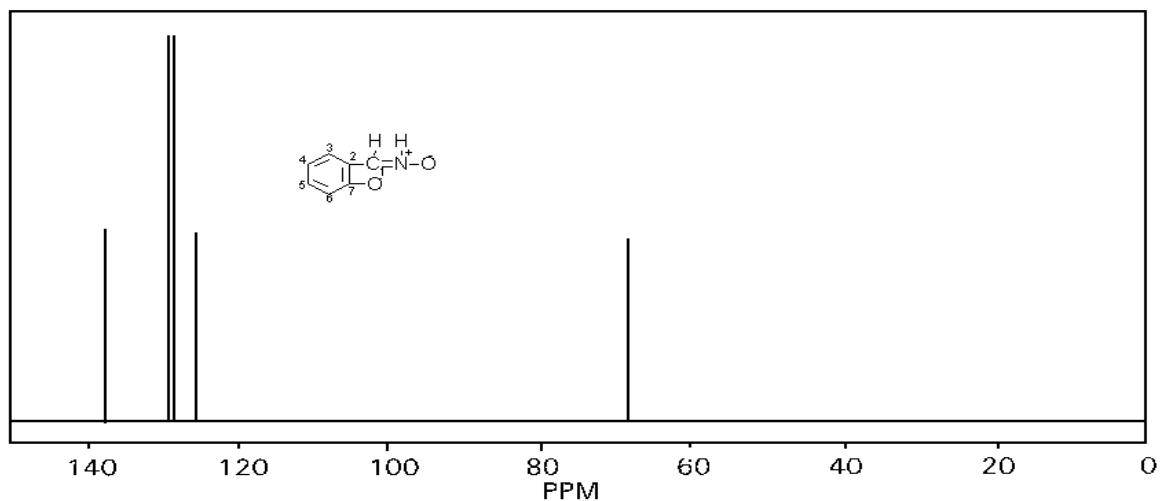
#### II-4-1-2-2 Par RMN du $^{13}\text{C}$

La combinaison des spectres simulés des ligands ( $\text{L}^2$ ) (**Fig.9/a**) et ( $\text{L}^3$ ) (**Fig.9/b**) est parfaitement superposable avec le spectre expérimental du complexe  $\text{C}_1$  (**Fig.9/c**), qui, comparé à celui de l'oxime non perturbée par son voisinage, indique une précipitation chélatante et compétitive des deux formes citées, dérivées de la salicyldoxime ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ). A cet effet, nous avons dressé un tableau qui regroupe les différents déplacements chimiques enregistrés, ainsi que les attributions qui leur correspondent.

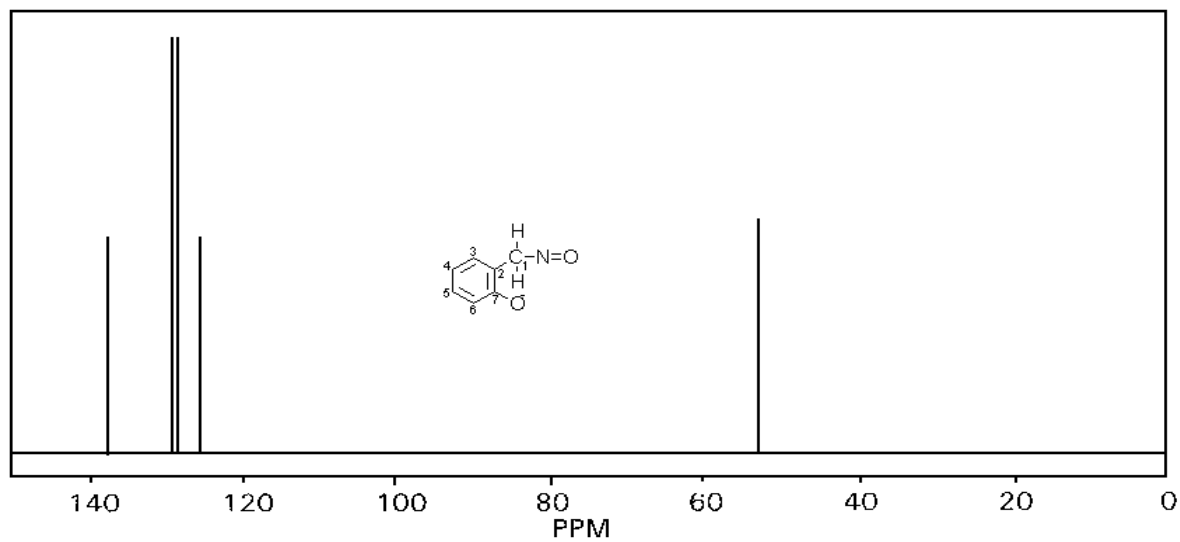
Composé	$\delta/\text{ppm}$ ( attributions)
Complexe $\text{C}_1$	197.025 ( $\text{C}'_1$ ), 157.768 ( $\text{C}'_2, \text{C}_1$ ), 153.557 ( $\text{C}_2$ ), 137.417 ( $\text{C}'_3$ ), 134.140 ( $\text{C}'_5$ ), 131.760 ( $\text{C}_3$ ), 131.203 ( $\text{C}_5$ ), 120.257 ( $\text{C}'_4$ ), 120.039 ( $\text{C}'_7$ ), 118.033 ( $\text{C}_7$ ), 117.158 ( $\text{C}_4$ ), 116.637 ( $\text{C}_6$ ).

**Tableau XI** : Résultats de la RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe  $\text{C}_1$ .

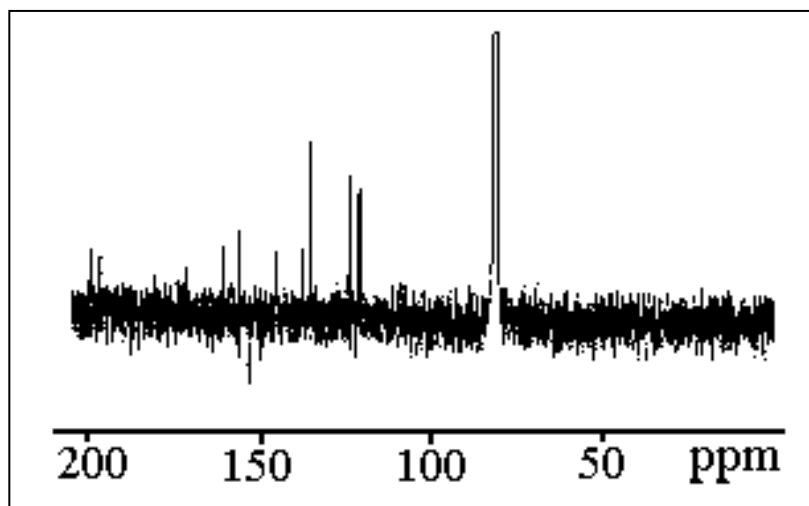
On notera au passage que l'interprétation donnée est en rapport étroit avec celle de l'étude de la RMN du  $^1\text{H}$  du même composé.



**Fig.9/a:** Spectre simulé RMN  $^{13}\text{C}$  de ( $\text{L}^2$ ).



**Fig.9/b:** Spectre simulé RMN  $^{13}\text{C}$  de ( $\text{L}^3$ ).

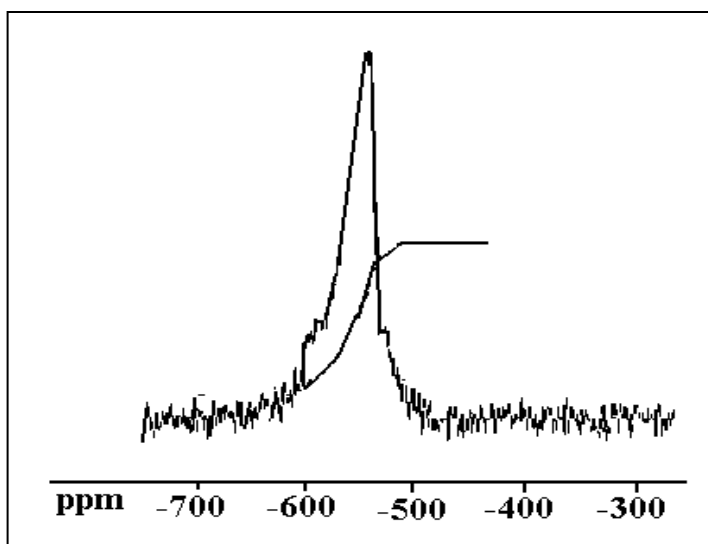


**Fig.9/c:** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe  $\text{C}_1$  en milieu  $\text{CDCl}_3$ .

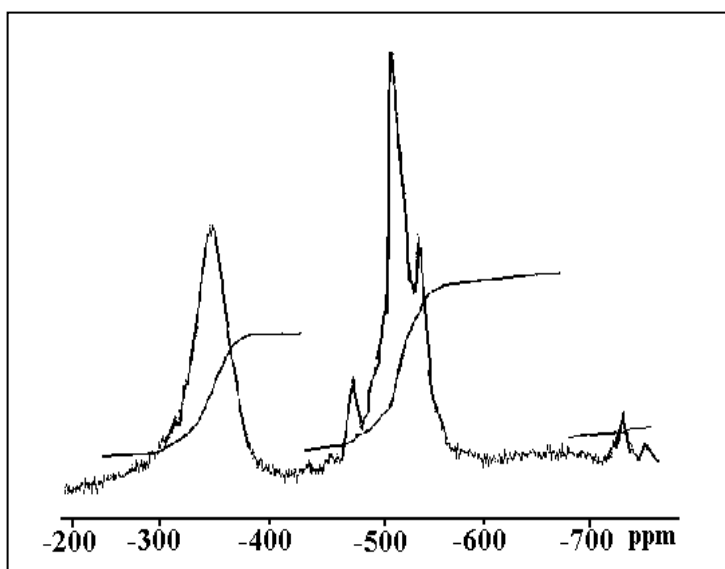
#### I-4-1-2-3 Par RMN du $^{51}\text{V}$

Les spectre RMN  $^{51}\text{V}$  du complexe polynucléaire  $\text{C}_1$  (**Fig.10/a**), réalisés dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) et à l'état solide et présentant une parfaite similitude, montrent la présence d'une raie unique située à  $-580$  ppm.

En effet, la présence d'un nuage  $\pi$  délocalisé induit par les doublets des atomes d'oxygène pontants et une distribution équilibrée des électrons célibataires  $d^1$  sur les centres métalliques, est largement en faveur de l'équivalence des quatre atomes de vanadium dans le dit système [57, 58]. Nous avons également examiné ce complexe en RMN du  $^{51}\text{V}$  dans le DMSO. Le spectre obtenu (**Fig.10/b**), permet de noter l'existence de deux raies distinctes, localisées à  $-349$  ppm et  $-529$  ppm dans un rapport d'intensité 1 : 1. Une telle indication, souligne la disparition partielle de couplage  $\text{V}\dots\text{V}$  dans le solvant polaire [59]. De plus, une interaction azote (spin nucléaire = 1) et vanadium (spin nucléaire =  $7/2$ ), est mise en évidence sur le pic à  $-529$  ppm ( $J_{\text{V-N}} = 66.5$  Hz) [57, 60].



**Fig.10/a :** Spectre RMN  $^{51}\text{V}$  du complexe  $\text{C}_1$  dans le  $\text{CDCl}_3$  et à l'état solide.



**Fig.10/b :** Spectre RMN  $^{51}\text{V}$  du complexe  $\text{C}_1$  dans le DMSO.

Il est important de souligner que dans les deux solvants utilisés pour l'enregistrement des spectres de résonance magnétique nucléaire du  $^{51}\text{V}$ , la largeur de chaque raie excède les 200 Hz. Ce résultat est en conformité avec un environnement octaédrique pour chaque ion métallique [28].

### I.5.1.3 Etude par Spectrophotométrie UV- visible

Une étude spectrophotométrique UV-visible réalisée dans la DMF, tout en suggérant l'état de configuration  $d^1$  pour chaque atome de vanadium, confirme la présence des ligands dans la sphère de coordination de l'ion métallique.

La figure 11 traitant de la question à débattre, met en évidence des transitions intraligands  $\pi-\pi^*$  dans la zone spectrale 300-400 nm [25], et de transfert de charge ligand-métal  $d_{\pi} \rightarrow P_{\pi}$  à  $\lambda = 500$  nm ( $\epsilon = 1890 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

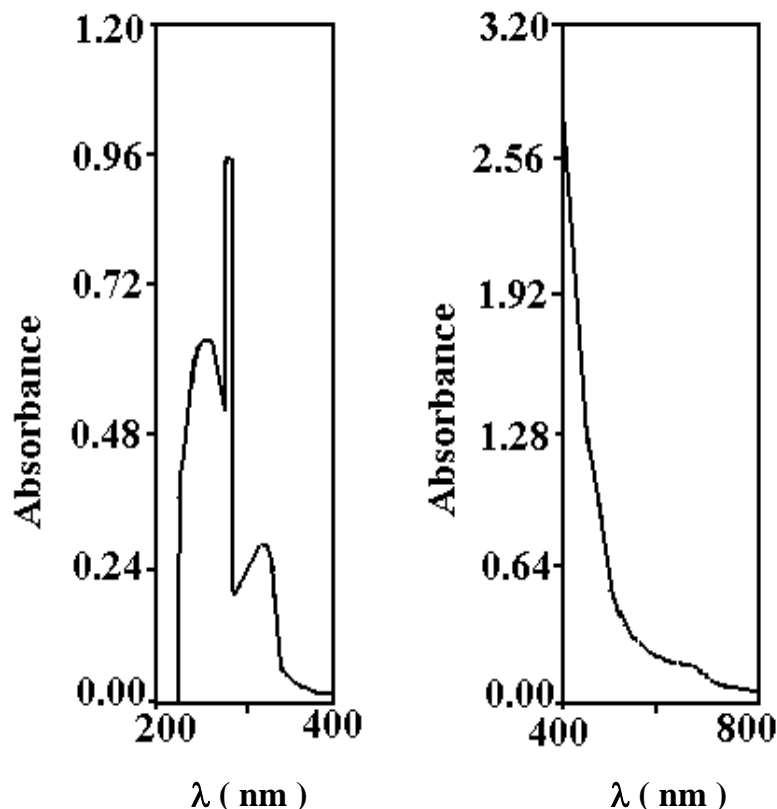
Cette dernière absorption est prévisible vu que les ligands proposés disposent de groupements électrodonneurs, et que les ions vanadyles au pouvoir oxydant appréciable, disposent d'orbitales d pratiquement vides.

L'absorption, qui figure autour de 350 nm ( $\epsilon = 5154.64 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), décrit la transition  $\Theta \rightarrow \text{V}$  spécifique à l'espèce métallique [26].

De plus, ce même composé présente entre 500 et 800 nm, deux raies d'intensités moyennes localisées à ( $\lambda_1 = 650$  nm,  $\epsilon_1 = 108 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et ( $\lambda_2 = 750$  nm,  $\epsilon_2 = 27.5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Ces deux bandes d'absorption décrivent, respectivement, les transitions  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$  [27].

L'étude dans le domaine du visible, de concert avec les données de la RMN du  $^{51}\text{V}$  (largeur des raies excédant les 200 Hz) [28], confirme la présence de systèmes  $d^1$  hexacoordinés [ ].



**Fig.11 : Spectre UV-visible du complexe C<sub>1</sub> en solution dans la DMF.**

#### I.5.1.4 Etude par spectroscopie de RPE

La poudre du complexe pur révèle un spectre axial, anisotrope à température ambiante et à 77K. La structure hyperfine (**Fig.12/a**) résulte du couplage de l'électron célibataire avec un seul noyau de  $^{51}\text{V}$  (spin nucléaire  $I = 7/2$ ). L'ordre des paramètres de résonance ( $g_{//} = 1.950 < g_{\perp} = 1.961$  et  $A_{//} = 172 \text{ G} \gg A_{\perp} = 70 \text{ G}$ ), est compatible avec une configuration  $d_{xy}^1$  d'oxovanadium (IV) [29-30].

La valeur de  $A_{\text{iso}}$  déduite de la relation  $A_{\text{iso}} = 1/3 (A_{//} + 2A_{\perp}) = 104 \text{ G}$ , dénote une localisation importante de l'électron impair sur l'ion métallique.

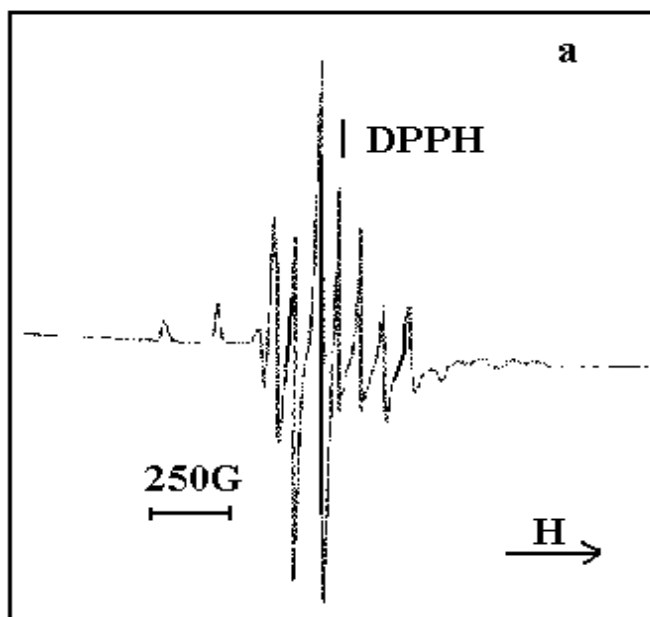
La figure **(12/b)** montre le spectre RPE en bande X du complexe  $C_1$ , en solutions liquides ( $T_{amb}$ ) et gelée (77K), dans le chloroforme deutéré.

La présence de 29 raies isotropiques suggère une nature tétranucléaire pour ce système. Les paramètres spectroscopiques calculés sont  $g_{iso} = 1.957$  et  $A_{iso} = 24$  G. La valeur de la constante de couplage hyperfine observée, en accord avec la nature tétranucléaire de notre composé, est approximativement le quart de celui qui caractérise les complexes mononucléaires d'ions vanadyles [31].

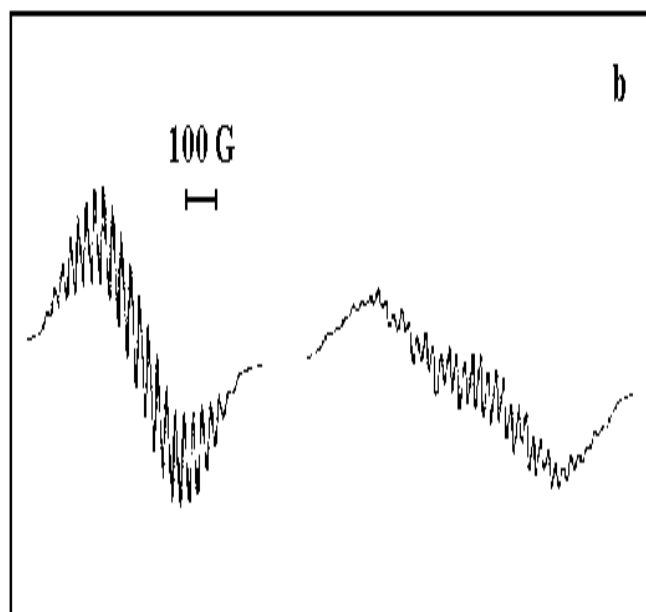
Le spectre RPE du complexe  $C_1$  en solution dans le DMSO et à température ambiante (**Fig.12/c**), présente un spectre isotropique composé de 8 raies hyperfines résultant de l'interaction de l'électron célibataire avec un seul atome de vanadium ( $I = 7/2$ ). Il semble donc que l'effet chélatant du DMSO a concouru à la rupture de la chaîne polymérique. Un constat pareil a été fait lors de l'étude par RMN  $^{51}V$ .

A partir des paramètres  $A_{iso}$  et  $g_{iso}$ , il est possible d'estimer le degré de covalence des liaisons V-L [32].

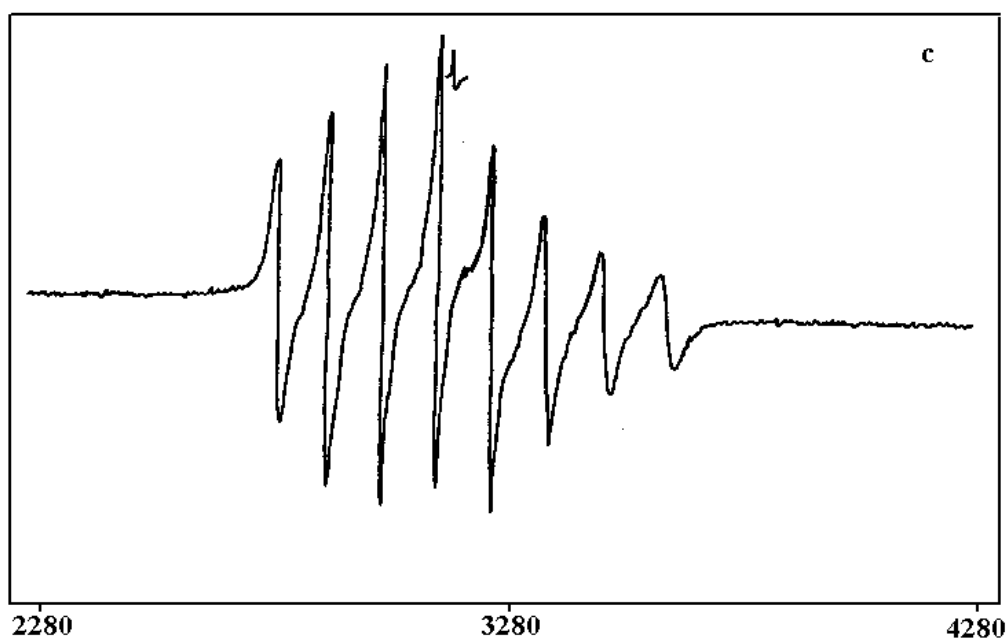
A l'état solide (**Fig.12/d**), une raie isotropique, de facteur de Landé  $g = 1.97$  est observée. La forme lorentzienne de ce signal est induite probablement par un fort couplage V-V [ ].



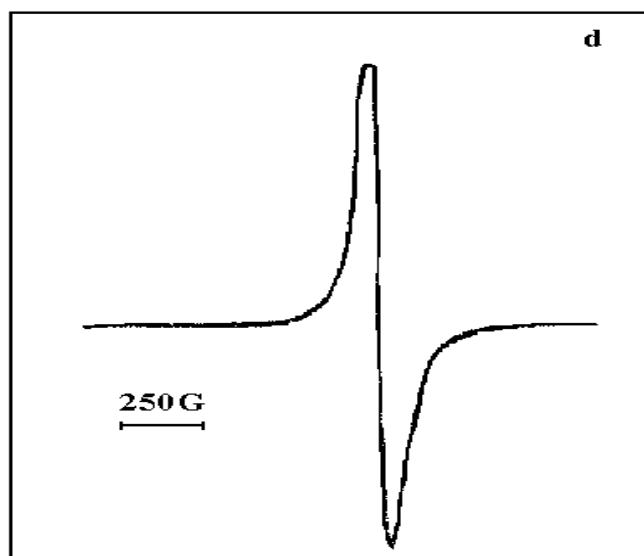
**Fig.12/a:** Spectre RPE du complexe  $C_1$  à l'état solide (300K) dans le  $CDCl_3$ .



**Fig.12/b:** Spectre RPE du complexe  $C_1$  en solution liquide (300K) dans le  $CDCl_3$ .



**Fig.12/c:** Spectre RPE du complexe  $C_1$  en solution liquide (300K) dans le DMSO.



**Fig.12/d :** Spectre RPE du complexe  $C_1$  à l'état solide (300K) dans le DMSO.

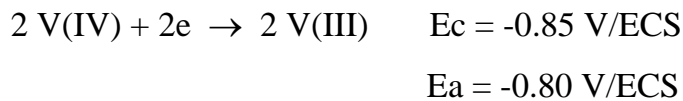
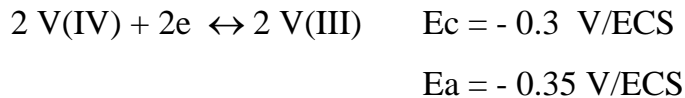
### I.5.1.5 Etude par voltampérométrie

Le balayage cathodique (**Fig.13**) d'une solution du complexe  $C_1$ , en milieu acétonitrile-LiAlO<sub>4</sub>, sur cupule de mercure, présente deux réductions successives monoélectroniques à - 0.35 et - 0.85 V/ECS.

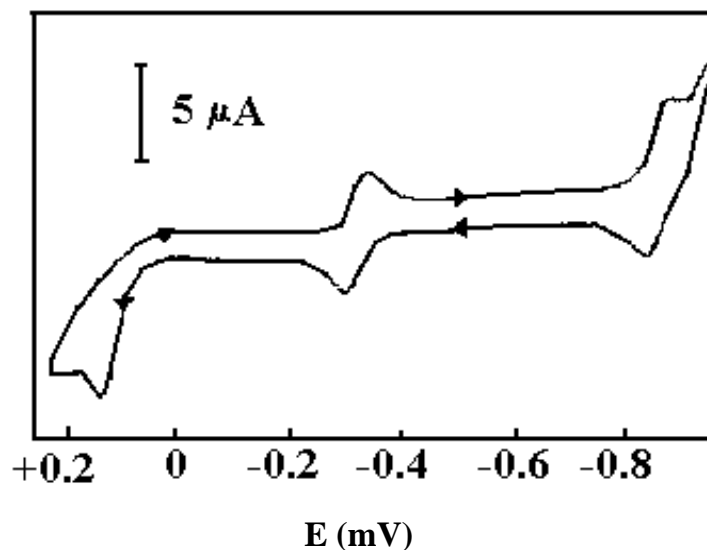
En balayage anodique, deux oxydations sont observées à - 0.35 et -0.80 V/ECS révélant ainsi la quasi- réversibilité des deux pics ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$  ,  $I_a / I_c = 1$  ).

L'analyse coulométrique atteste que les processus observés sont monoélectroniques.

En nous appuyant sur des travaux polarographiques ayant porté sur des complexes similaires, nous avons procédé à l'attribution des pics :

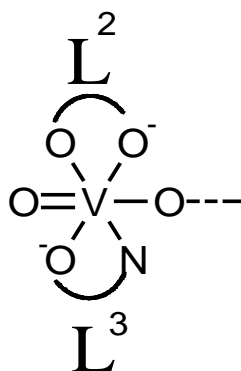


Cette étude électrochimique semble indiquer une rupture partielle de l'équivalence des atomes de vanadium, et vient de ce fait corroborer les résultats de la RMN du <sup>51</sup> V et de la RPE.



**Fig.13 : Voltamogramme** sur cupule de mercure du complexe tétranucléaire ( $C_1$ )  
 en milieu acétonitrile-perchlorate de lithium 0.1M.  $V_{\text{def}} = 100 \text{ mV/s}$ .  
 Temps de balayage = 60 s.  $C_M = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

L'unité structurale du complexe tétranucléaire, décrit plus haut, et rapportée ci dessous, suggère des ligands  $L^2$  et  $L^3$  bidentes occupant les sites méridionaux, les deux autres sites de coordination sont occupés par les ligands oxo de l'espèce métallique.



## II-4-2 Réactivité des ions trivalents vis-à-vis de la salicylaldoxime (Adduit A<sub>1</sub>)

Dans ce mémoire, on s'est également intéressé aux composés de haute nucléarité qui ont pour base l'entité (V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>). Dans les conditions opératoires retenues et dont le détail a été indiqué dans le paragraphe II-2, nous avons réussi à isoler un adduit Na<sub>6</sub> [V<sub>2</sub><sup>IV</sup>V<sub>8</sub><sup>V</sup> O<sub>26</sub> (OH)<sub>2</sub>- (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>4</sub>]. 4 H<sub>2</sub>O noté A<sub>1</sub>.

La présence du noyau V<sub>10</sub> O<sub>28</sub><sup>x-</sup> dans A<sub>1</sub>, coopère à l'évidence toute une série d'effets qui sont en particulier :

- Une forte concentration en vanadium qui a exacerbé le pouvoir réducteur de ce degré d'oxydation de vanadium aussi bien envers l'oxygène de l'air [1, 79-83] que vis-à-vis de l'oxime : il en a résulté un système bivalentiel.
- Un phénomène condensatif entre les ions VO<sub>2</sub><sup>+</sup> et VO<sup>2+</sup> ayant conduit à l'espèce décavanadate.
- Des liaisons à grande portée telles que les liaisons O...H, entre les protons acides des ligands organiques et le polyanion.

Ce type d'interactions se trouve favorisée par la basicité élevée des oxygènes doublement et triplement pontés du décamère.

L'interprétation structurale de ce composé a été suggérée sur la base, essentiellement, de données spectroscopiques et l'analyse élémentaire.

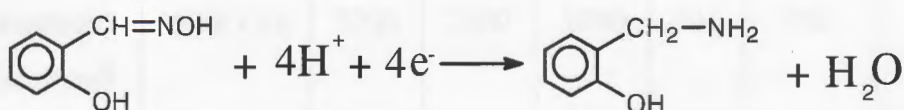
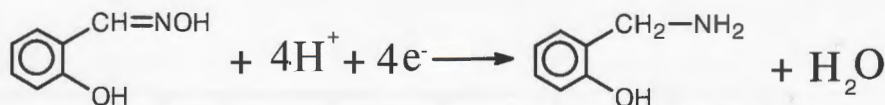
### II-4-2-1 Etude par spectroscopie IR

La figure 15 représentant le spectre IR de l'adduit A<sub>1</sub>, permet d'observer la présence simultanée de la forme amine de l'oxime et de l'ion décavanadate. Cette altération, du ligand de référence, implique un intense échange électronique entre les ions trivalents de vanadium et la salicylaldoxime.

Par rapport aux spectres expérimentaux de l'oxime non liée (**Fig.3**) et de l'ion décavanadique (**Fig.14**), nous observons les vibrations suivantes :

- Dans la région des grandes et moyennes fréquences, que nous situons entre 4000 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ , les attributions proposées concordent avec le réarrangement de l'oxime à l'état d'amine.
  - La fréquence correspondant au groupement hydroxylique phénolique connaît un glissement hypsochrome de 200  $\text{cm}^{-1}$ . Cet état de fait est probablement en rapport avec l'établissement de liaison hydrogène entre le proton acide du OH et les oxygènes basiques de l'espèce métallique. Le raccourcissement de cette liaison semble indiquer une forte interaction entre le ligand et l'espèce ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ). Il s'en est déduit une stabilité particulière de cette structure.
  - La bande large, dont le maximum se situe autour de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , pourrait caractériser les molécules d'eau d'hydratation et les liaisons NH.
  - Quant à la liaison C=N, elle a disparu du spectre de notre produit au profit d'une nouvelle vibration, de plus faible énergie, caractéristique d'une liaison C-N ( $\bar{\nu}_{\text{C-N}} = 1315 \text{ cm}^{-1}$ ).
  - L'interaction électrostatique dipolaire entre l'espèce ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ) et le ligand amine n'a eu aucune influence sur la liaison C-O qui continue à vibrer à 1250  $\text{cm}^{-1}$ .
  - L'apparition d'un nouveau pic autour de 2800  $\text{cm}^{-1}$ , semble caractériser la vibration d'élongation d'un groupement amine qui résulterait de la réduction de l'oxime. Ce résultat est tout à fait attendu vu que nous sommes en présence de systèmes  $d^2$  de vanadium fortement réducteurs.

Un mécanisme réactionnel, illustrant un tel transfert d'électrons, peut être schématisé par les deux séquences suivantes:



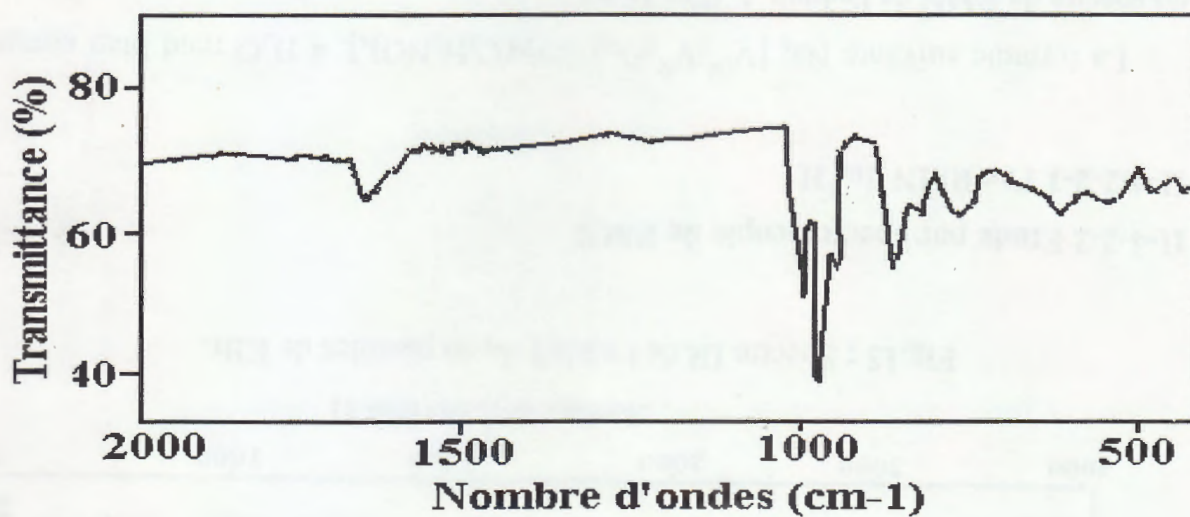
Le rapprochement probable des oxocations vanadiques ( $\text{VO}_2^+$ ) et vanadyles ( $\text{VO}^{2+}$ ) via un des deux oxygènes donneurs de  $\text{VO}_2^+$ , est tout à fait compatible avec la formation de l'espèce décanucléaire à valence mixte.

- En dessous de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , le spectre IR présente toutes les caractéristiques requises pour une structure à base d'ions  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{x-}$  [1, 26, 84-86].
  - Cette région de fréquences permet de distinguer avec discernement les trois types de liaisons qui décrivent les mouvements d'extension  $\text{V}=\text{O}$  à caractère double important ( $\bar{\nu}_{\text{V}=\text{O}} = 991 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$  ( $\bar{\nu}_{\text{asym}} = 756 \text{ cm}^{-1}$ ) et ( $\bar{\nu}_{\text{sym}} = 681 \text{ cm}^{-1}$ ).
  - La bande large et asymétrique, dont le maximum se situe autour de  $552 \text{ cm}^{-1}$ , conviendrait aux oxygènes triplement pontés et ceux susceptibles d'intervenir dans des interactions hydrogène [27].
  - En effet, la présence, de liaisons à grande portée  $\text{H}\dots\text{O}$ , diminue la densité électronique au niveau des oxygènes impliqués. Ce qui les fait vibrer vers de plus faibles énergies.

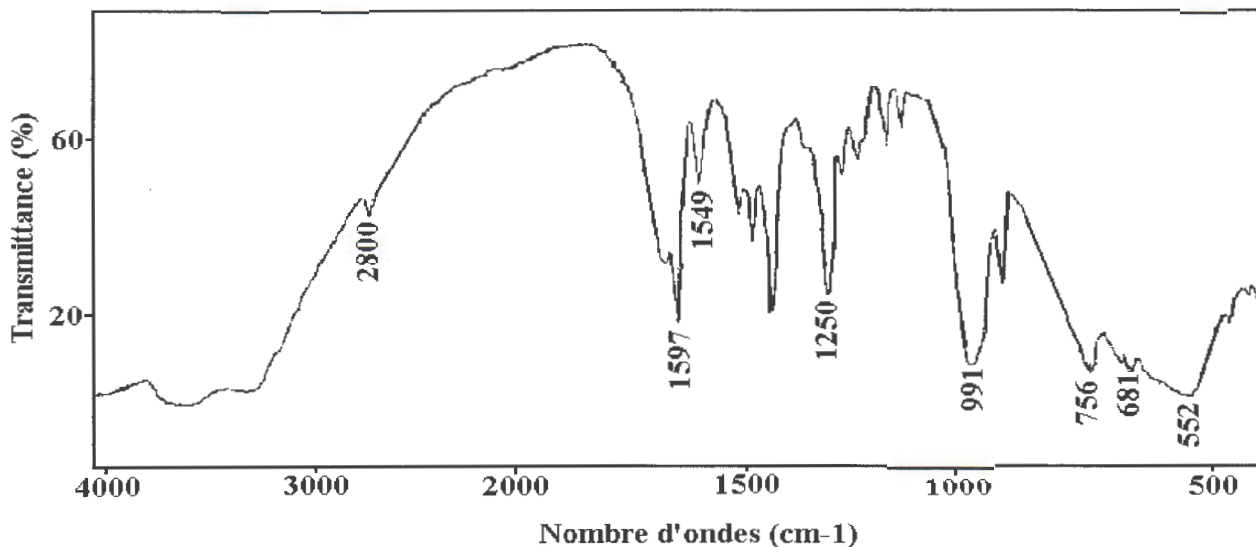
Un tableau récapitulatif des résultats IR relatifs à l'adduit  $A_1$  est proposé dans la figure XII.

Bandes Principales	$\bar{\nu}_{H_2O, NH}$	$\bar{\nu}_{OH}$	$\bar{\nu}_{CH_2}$	$\bar{\nu}_{C-O}$	$\bar{\nu}_{V=O}$	$\bar{\nu}_{V-O-V}$ asym	$\bar{\nu}_{V-O-V}$ sym
Nombres d'ondes( $cm^{-1}$ )	3500-3300	3200	2800	1250	991	756	681

**Tableau XII:** Résultats de l'étude IR de l'adduit  $A_1$ .



**Fig. 14:** Spectre IR du décavanadate en pastilles de KBr.



**Fig.15** : Spectre IR de l'adduit A<sub>1</sub> en pastilles de KBr.

## II-4-2-2 Etude par spectroscopie de RMN

### II-4-2-2-1 Par RMN du <sup>1</sup>H

La formule suivante  $\text{Na}_6 [\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}^{\text{V}}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  rend bien compte du spectre de RMN de l'adduit A<sub>1</sub>(**Fig.16/b**).

- deux singulets à 0.8 ppm (2H) et à 4.2 ppm, correspondant aux protons amines et vinyliques, non couplés, respectivement.
- Un massif de quatre protons d'intégration 4 décrivant les protons du cycle benzénique.
- Le proton à champ faible ( $\delta = 13.8$  ppm), dépourvu de toute protection électronique est assigné à l'hydrogène hydroxylique engagé dans une liaison électrostatique H...O.

Hormis le pic hydroxylique phénolique qui s'observe à 5.2 ppm, position tout à fait justifiée en absence d'interactions de type hydrogène, les autres déplacements chimiques calculés sont conformes aux résultats expérimentaux (**Fig.16/a**).


Déplacements chimiques	6.5 - 8	4.2	0.8	13.8
Attributions		H (CH <sub>2</sub> )	H (NH <sub>2</sub> )	H (OH)
Nombre de protons	4	2	2	1

Tableau XIII : Résultats de l'analyse par RMN de <sup>1</sup>H.

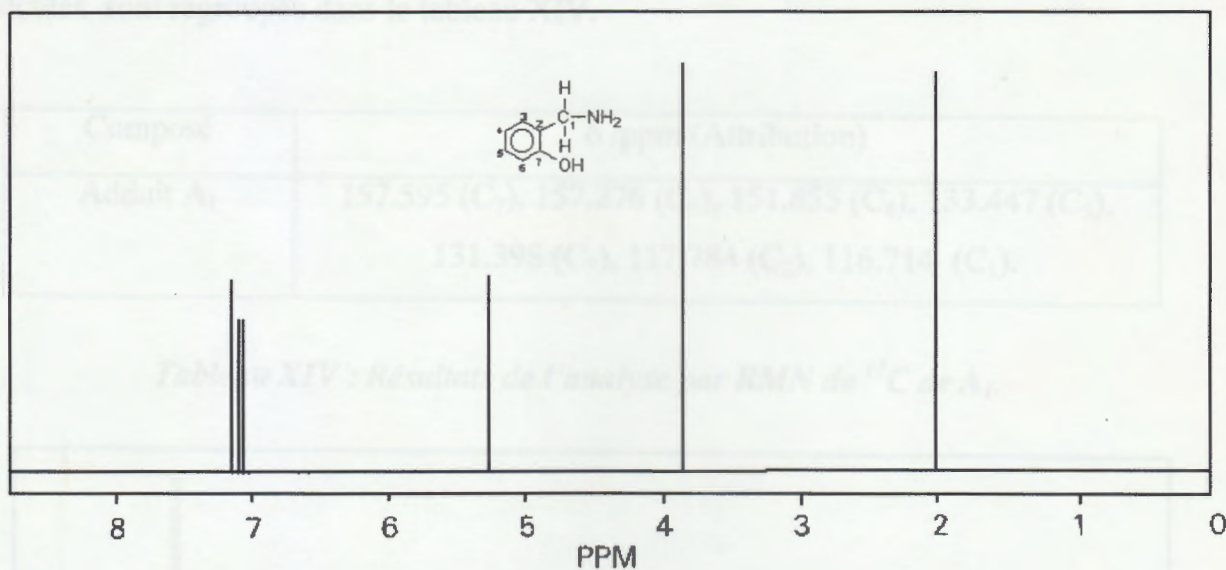


Fig. 16/a : Spectre simulé RMN <sup>1</sup>H de (HL<sup>4</sup>).

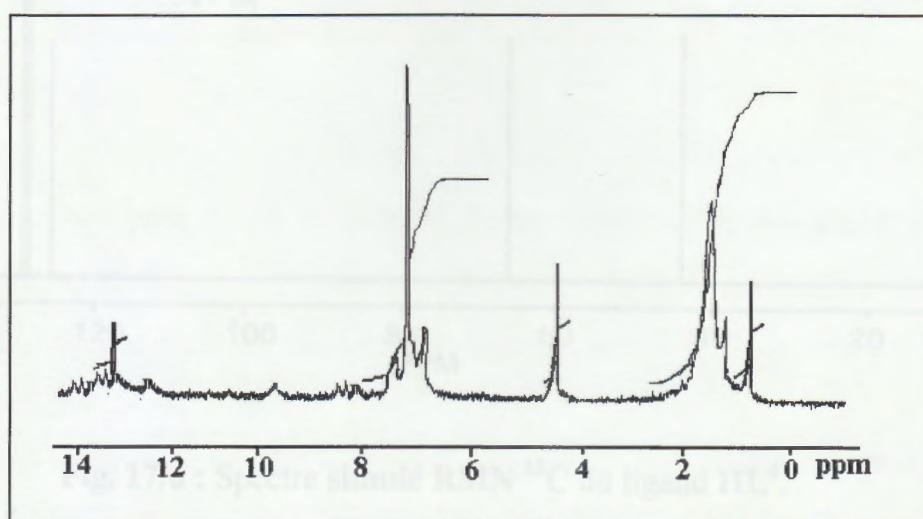


Fig. 16/b : Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'adduit A<sub>1</sub> en milieu CDCl<sub>3</sub>.

II-4-2-2-2 Par RMN du  $^{13}\text{C}$ 

Une comparaison entre le spectre simulé de ( $\text{HL}^4$ ) (Fig.17/a) et expérimental du  $^{13}\text{C}$  étudié de façon qualitative, indique la présence d'un seul type du ligand dans l'adduit  $\text{A}_1$  qui est la forme amine.

Les déplacements chimiques enregistrés sur le spectre de  $\text{A}_1$  (Fig.17/b), conformes à la transformation structurale de l'oxime prévue par l'étude IR et en accord avec ceux calculés, sont regroupés dans le tableau XIV.

Composé	$\delta$ /ppm (Attribution)
Adduit $\text{A}_1$	157.595 ( $\text{C}_7$ ), 157.276 ( $\text{C}_6$ ), 151.855 ( $\text{C}_4$ ), 133.447 ( $\text{C}_5$ ), 131.398 ( $\text{C}_3$ ), 117.784 ( $\text{C}_2$ ), 116.714 ( $\text{C}_1$ ).

Tableau XIV : Résultats de l'analyse par RMN de  $^{13}\text{C}$  de  $\text{A}_1$ .

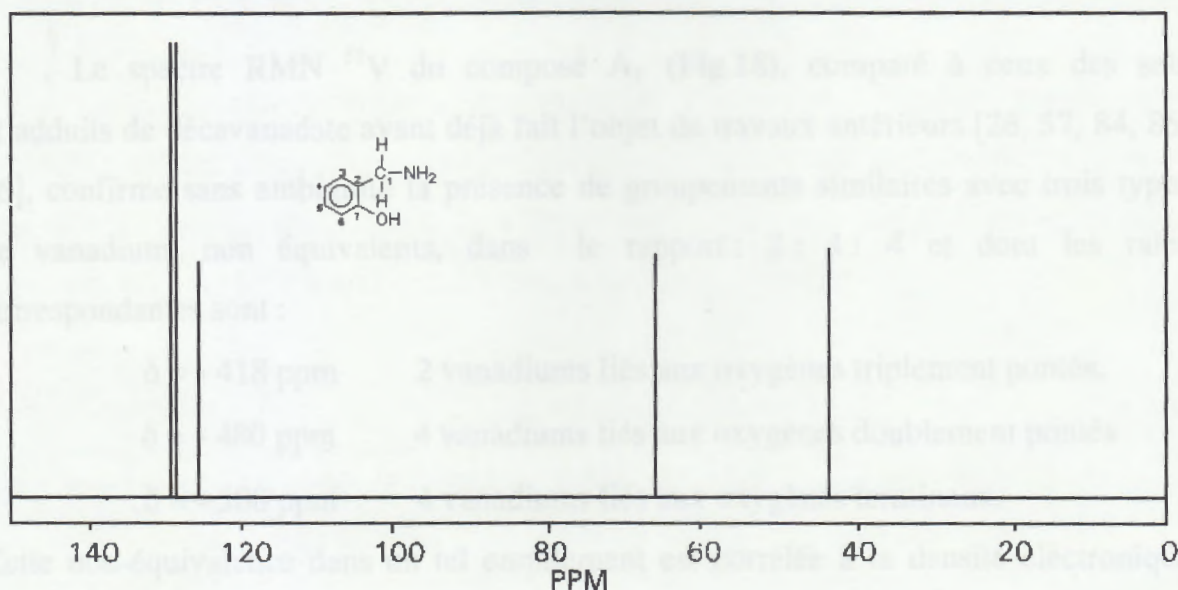


Fig. 17/a : Spectre simulé RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand  $\text{HL}^4$ .

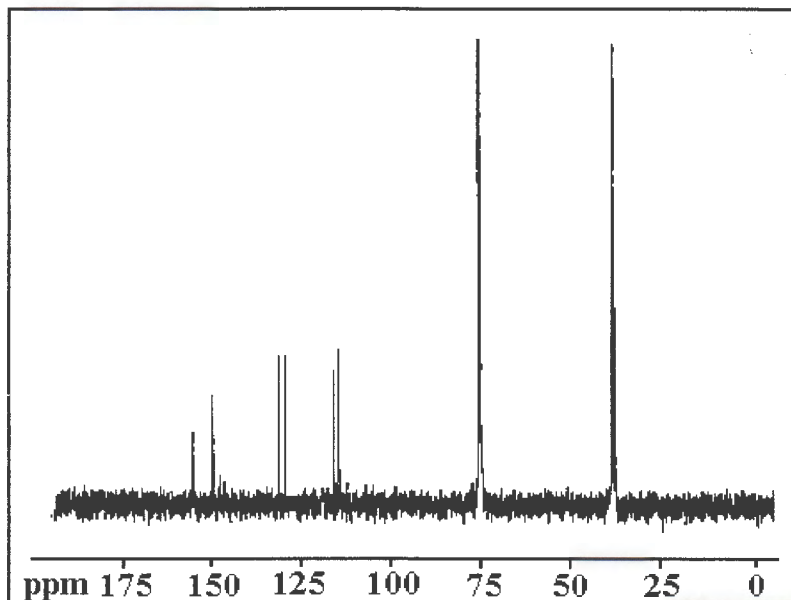


Fig. 17/b : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de  $\text{A}_1$  dans le  $\text{CDCl}_3$ .

#### II-4-2-2-3 Par RMN du $^{51}\text{V}$

Le spectre RMN  $^{51}\text{V}$  du composé  $\text{A}_1$  (Fig.18), comparé à ceux des sels et adduits de décavanadate ayant déjà fait l'objet de travaux antérieurs [26, 57, 84, 85, 86], confirme sans ambiguïté la présence de groupements similaires avec trois types de vanadium, non équivalents, dans le rapport : 2 : 4 : 4 et dont les raies correspondantes sont :

- $\delta = - 418 \text{ ppm}$       2 vanadiums liés aux oxygènes triplement pontés.
- $\delta = - 480 \text{ ppm}$       4 vanadiums liés aux oxygènes doublement pontés
- $\delta = - 500 \text{ ppm}$       4 vanadiums liés aux oxygènes terminaux.

Cette non-équivalence dans un tel empilement est corrélée à la densité électronique qui entoure les centres métalliques.

De plus dans cette architecture, qui est celle du décavanadate, dans laquelle les ions vanadium restent inaccessibles à la coordination, la basicité élevée des oxygènes doublement et triplement pontés conduit à admettre le développement de

liaisons électrostatiques dipolaires, de type hydrogène, entre ces derniers et le proton acide du groupement hydroxylique phénolique de la forme amine de l'oxime.

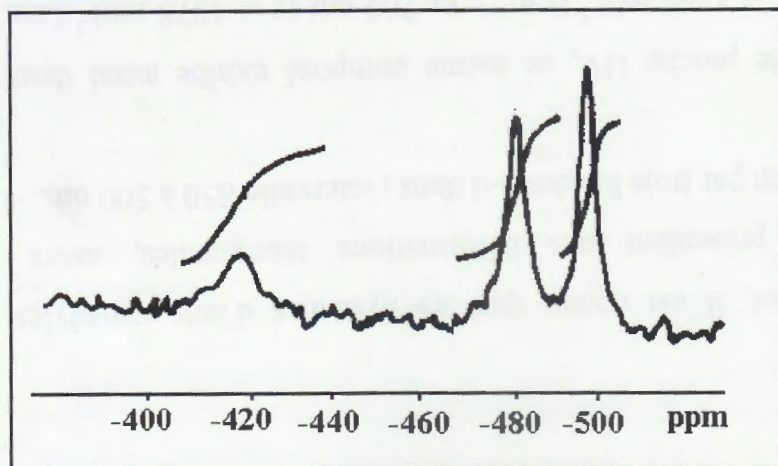


Fig.18 : Spectre RMN  $^{51}\text{V}$  de l'adduit  $\text{A}_1$  dans le DMSO.

### II-5-2.3 Etude par Spectrophotométrie UV- visible

Le spectre électronique d'absorption de l'adduit  $\text{A}_1$  (Fig.20), réalisé dans le DMSO, affiche plusieurs absorptions qui s'étalent entre 1100 et 200 nm.

Les caractérisations essentielles, dans le visible et l'IR, comparées à celles de l'ion vanadyle  $\text{VO}^{2+}$  aq [87], sont données dans le tableau suivant :

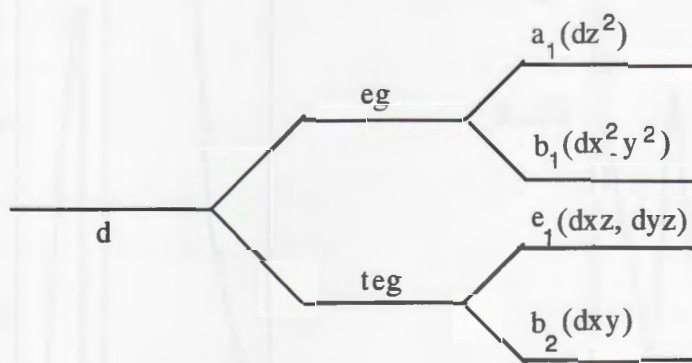
Composés	$\lambda$ (nm) ; $\epsilon$ ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ )		
	537 ( $\epsilon = 234$ )	575 ( $\epsilon = 185$ )	725 ( $\epsilon = 299$ )
Adduit $\text{A}_1$	913 ( $\epsilon = 1699$ )	280 ( $\epsilon = 4878$ )	325 ( $\epsilon = 4268$ )
$\text{VO}^{2+}$	640 (sh)	769 ( $\epsilon = 18$ )	

Sh: Shoulder

Tableau XV : Comparaison des résultats spectroscopiques UV-visible de l'adduit  $\text{A}_1$  et  $\text{VO}^{2+}$  aq.

Pour  $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  les deux transitions observées à 769 nm et 640 nm, sont assignées aux transitions  $b_2 (d_{xy}) \rightarrow e (d_{xz}, d_{yz})$  et  $b_2 (d_{xy}) \rightarrow b_1 (d_{x^2-y^2})$ , respectivement, dans une symétrie  $C_{4v}$ .

Par comparaison avec les travaux initiés par Q.Chen et collaborateurs, sur les systèmes à valence mixte[25], l'absorption autour de 913 nm a trait à une transition d' intervalence entre le vanadium (IV) donneur et le vanadium (V) accepteur. Cette énergie se situe en dehors du domaine réservé habituellement aux transitions d-d qui figurent sur notre spectre entre 500 et 700 nm. Leur nombre de trois, peut être justifié par un abaissement de symétrie des sites vanadyles conduisant ainsi à la levée de dégénérescence du niveau e [54, 67, 88] (**Fig.19**).

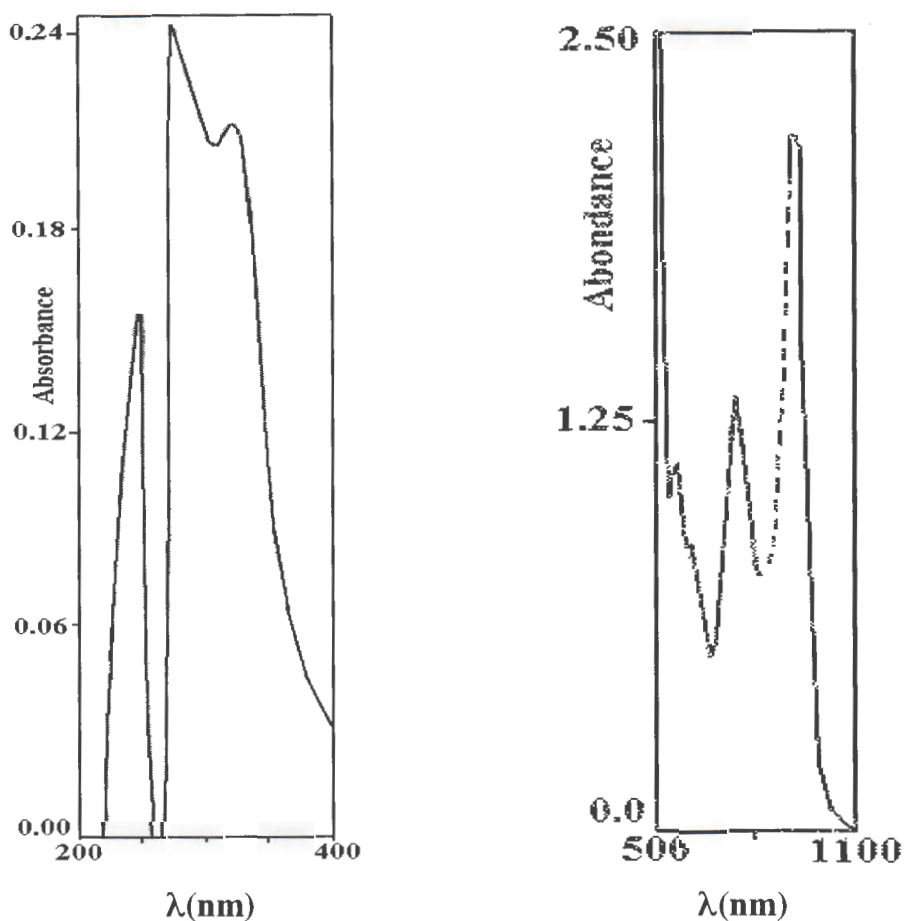


**Fig.19** : Levée de dégénérescence des niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ .

En effet, il est connu que les systèmes d'ions vanadyles, dans un champ octaédrique, présentent des déformations tétraгонаles, assez importantes, qui se caractérisent par trois bandes d-d dans l'intervalle 850 à 500 nm.

Dans le proche UV, ce même composé exhibe aussi deux fortes transitions à 325 nm ( $\epsilon = 4268 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 280 nm ( $\epsilon = 4878 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) sous forme de deux pics distincts et intenses.

Nous affectons la bande à 325 nm à un processus de transfert de charge O→V et celle qui se situe autour de 280 nm à la transition  $\pi\text{-}\pi^*$  du ligand. Cependant, il est fort probable que le processus d'absorption vers 325 nm soit dû, également, à un transfert d'électrons du ligand réducteur vers les ions vanadiques oxydants.



**Fig.20** : Spectre UV-visible de l'adduit  $A_1$  en solution dans la DMF

Domaine UV ( $C_M = 9.84 \cdot 10^{-4}$  M,  $l = 0.2$  cm);

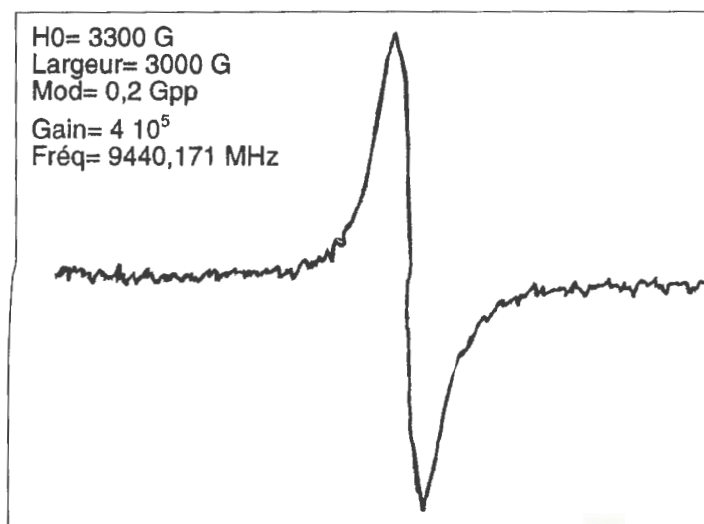
Domaine visible et pIR ( $C_M = 2.46 \cdot 10^{-4}$  M,  $l = 5$  cm).

#### II-4-2-4 Etude par spectroscopie de RPE

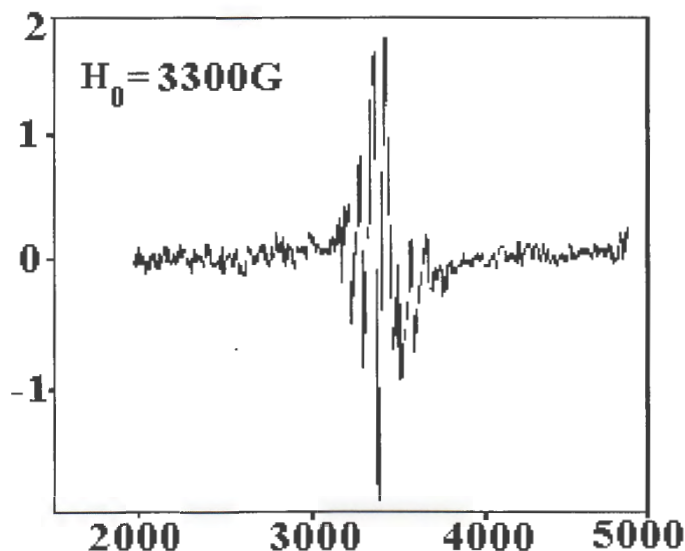
Le signal RPE en bande X à l'état solide, étudié entre 77K et 300K (**Fig.21/a**), est isotropique sans structure hyperfine ( $g = 1.980$ ).

En nous basant sur cette valeur de  $g$ , qui diffère celle de l'électron libre (2.0023), il est raisonnable d'admettre l'existence d'une interaction spin-orbite dans cette molécule [89, 90].

En solution liquide (dans le DMSO ou le  $\text{CDCl}_3$ ) (**Fig.21/b**), l'étude RPE, menée dans la même fourchette de température signalée plus haut, montre la présence de huit raies hyperfines ( $g_0 = 1.990$ ,  $A_0 = 110\text{G}$ ), occasionnées par une interaction entre l'électron impair de spin  $1/2$  et un seul atome de vanadium de spin nucléaire  $7/2$ . L'allongement des liaisons  $\text{V(IV)-O-V}$  ou  $\text{V(IV)-O-V(IV)}$ , résultant de la protonation des oxygènes pontants, qui assurent l'adjonction entre deux vanadium, serait responsable de la non délocalisation des électrons impairs dans cet adduit.



**Fig.21/a** : Spectre RPE de l'adduit  $A_1$  à l'état solide.



**Fig.21/b** : Spectre RPE de l'adduit A<sub>1</sub> en solution liquide.

#### II-4-2-5 Etude par voltampérométrie

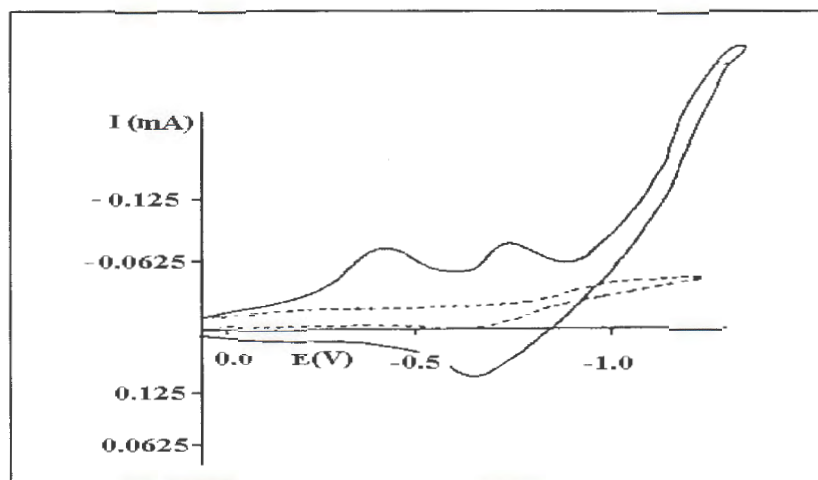
L'adduit A<sub>1</sub> montre, en balayage cathodique, deux étapes monoélectroniques à -0.42 et -0.7 V/ECS. L'analyse du voltamogramme (**Fig.22**) conduit à admettre un processus électrochimique irréversible pour le premier pic et quasi réversible pour le second.

Le chemin réactionnel compatible avec un tel voltamogramme est:



L'électroréduction des ions vanadiques, généralement se réduisant à des potentiels beaucoup plus positifs, gênée par l'oxydation de mercure est inobservable dans les conditions expérimentales retenues.

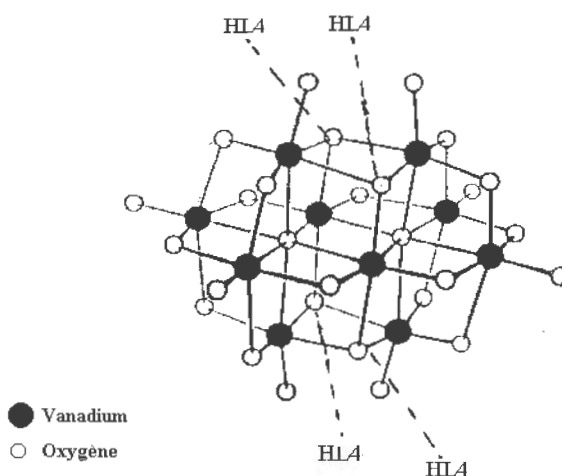
Ce classement de potentiel de réduction des ions vanadyles est vanadiques correspond bien à une basicité beaucoup plus grande du degré IV de vanadium.



**Fig.22 :** Voltammogramme sur cupule de mercure de l'adduit en milieu acétonitrile-perchlorate de lithium 0.1M.  $V_{\text{def}} = 50 \text{ mV/s}$ .

Temps de balayage = 60 s. (----) Blanc et (—)  $C_V = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Pour conclure, la seule structure, compatible avec les données spectrales et l'analyse élémentaire, dont la concordance est dans une large mesure satisfaisante, est la suivante:



Il est intéressant de signaler l'importance des liaisons hydrogène qui se sont développées entre l'anion décavanadate et les ligands organiques.

Celles-ci, relativement stables, ont contribué à la stabilisation de cette structure.

**II-4-3 Réactivité des ions divalents vis-à-vis de la salicylaldoxime (Complexe C<sub>2</sub>)****II-4-3-1 Etude par spectroscopie IR**

Le spectre IR du solide C<sub>2</sub>, obtenu après pastillage avec un liant transparent tel que le KBr, témoigne d'un profil similaire de réactions rédox ligand-métal observées lors d'une étude ayant porté sur la réactivité réductrice du vanadium (III) vis-à-vis de la salicylaldoxime (paragraphe 4.2 du même chapitre) et du nickel II envers le même ligand [91].

Nous pensons donc, qu'un mécanisme semblable prend effet à partir du mélange homogène de solutions d'ions divalents de vanadium et de salicylaldoxime, conduisant à un système dinucléaire d<sup>1</sup>-d<sup>1</sup>. Dans ce complexe, chaque centre métallique se trouve coordonné, en plus de l'atome de chlore, aux formes (L<sup>4</sup>) et (L<sup>2</sup>) de l'oxime.

Ainsi, par rapport à la salicylaldoxime, nous observons les différences suivantes :

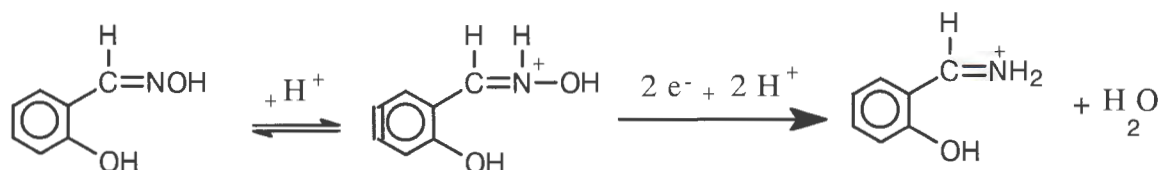
- La région 4000–3000 cm<sup>-1</sup> permet déjà de conclure à la disparition des larges raies caractéristiques de groupements hydroxyliques associés au profit d'un pic fin, caractérisant une liaison N-H ( $\bar{\nu}_{\text{NH}} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ ).
- L'absence de vibrations  $\bar{\nu}_{\text{OH}}$  dans cette région de fréquence, indique une déprotonation du groupement hydroxylique phénolique suite à son engagement dans une liaison de coordination.
- L'observation d'une vibration de valence NH laisse présager un transfert d'électrons du vanadium divalent, fortement électrodonneur, vers la salicylaldoxime. D'ailleurs, cette réduction biélectronique de l'oxime est confirmée par les vibrations de déformation NH asymétrique et symétrique respectivement à 1591 cm<sup>-1</sup> et 1585 cm<sup>-1</sup>.
- Le réarrangement de l'oxime à l'état (L<sup>2</sup>) s'illustre par des vibrations de déformation N<sup>+</sup>H autour de 1681 et 1660 cm<sup>-1</sup>.

- Par ailleurs, la forme ( $L^2$ ) de la salicylaldoxime et sa forme réduite sont également identifiables par les fréquences  $\bar{\nu}_{C=N}$  à  $1520\text{ cm}^{-1}$  et  $\bar{\nu}_{C-N}$  à  $1321\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Le caractère double partiel de la liaison C=N du ligand ( $L^2$ ), par rapport à la liaison de même nature dans la salicylaldoxime ( $H_2L^1$ ), s'explique par la positivité de l'atome d'azote qui le rend fortement attracteur.
- En dessous de  $1300\text{ cm}^{-1}$ , nous observons la liaison C-O autour de  $1201\text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $1250\text{ cm}^{-1}$  dans l'oxime libre. Cet affaiblissement impliquerait, comme nous l'avons déjà signalé plus haut, une coordination des deux ligands au métal central à travers l'oxygène phénolique.  
Quant à la liaison N-O présente dans le ligand ( $L^2$ ), elle connaît un renforcement de  $6\text{ cm}^{-1}$  par rapport à son homologue dans ( $H_2L^1$ ), stabilité que nous attribuons à sa forte polarité.
- Le pic fin et moyennement intense à  $943\text{ cm}^{-1}$ , précédant la vibration d'extension NO, pourrait convenir au mouvement de vibration de valence V=O [92-94]. L'allongement d'une telle liaison est favorisé, probablement, par la position d'un atome d'azote en position trans.
- Les fréquences  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $755\text{ cm}^{-1}$  caractérisent, une structure bimétallique pontée par un ligand oxygène. Elles s'attribuent aux mouvements d'extension V-O-V asymétrique et symétrique respectivement [95, 96].
- La raie fine et très intense dont le maximum se trouve à  $877\text{ cm}^{-1}$ , correspondrait à la vibration de déformation d'un groupement vinyle qui s'est, également, illustré par sa bande de valence autour de  $2800\text{ cm}^{-1}$ . La coordination des ligands ( $L^4$ ), ( $L^2$ ) et chlore à l'espèce métallique  $V_2O_3^{2+}$  via les atomes d'azote, oxygène et chlore est décrite par trois vibrations spécifiques aux liaisons O-V ( $\bar{\nu}_{O-V} = 517\text{ cm}^{-1}$ ), N-V ( $\bar{\nu}_{N-V} = 425\text{ cm}^{-1}$ ) et Cl-V ( $\bar{\nu}_{Cl-V} = 311\text{ cm}^{-1}$ ) [29, 97].

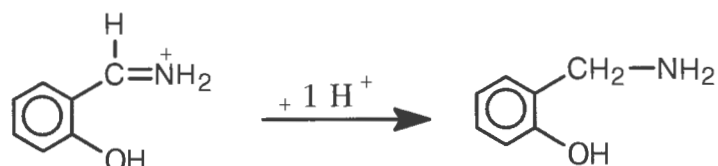
Compte tenu des incréments enregistrés qui, tout en permettant de prévoir pour le complexe  $C_2$  une structure oxométallique non monomérique, il est facile de remarquer que les résultats IR se situent tout en faveur d'une réduction de l'oxime.

Cette promotion d'électrons, des ions divalents de vanadium vers l'oxime, est prévisible si on se réfère au pouvoir réducteur de ce degré d'oxydation de vanadium et à l'acidité appréciable du milieu réactionnel.

Le mécanisme qui rend compte de cette fixation d'électrons par l'oxime, en milieu protonique, est donné ci-dessous



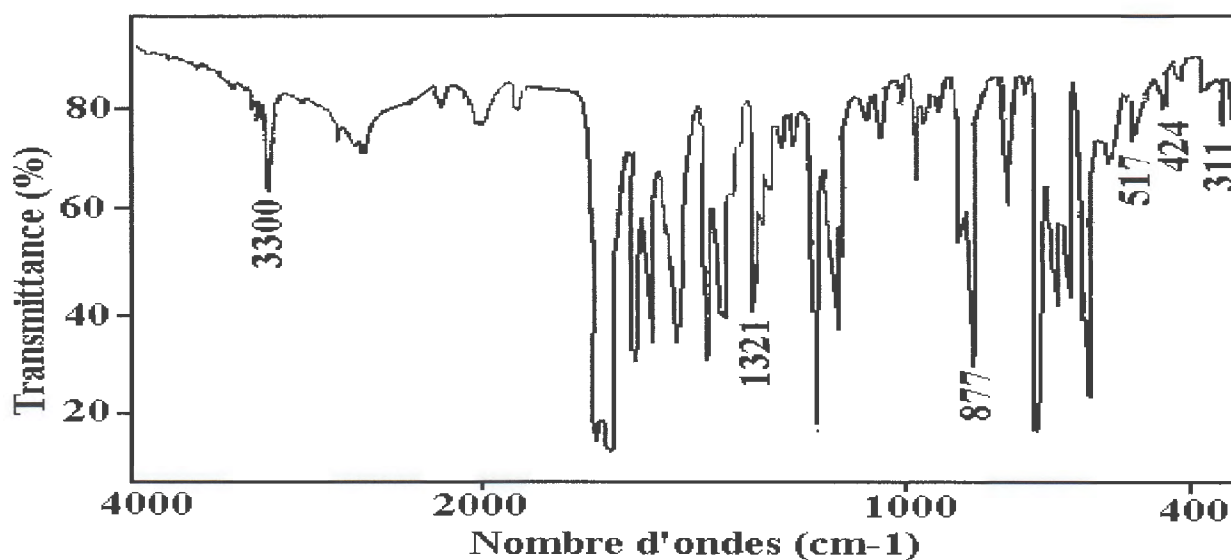
Ce mécanisme n'exclut pas la rupture de la liaison C=N, pour conduire à l'amine, selon un schéma tout indiqué pour ce type de réactions [98].



Cette interprétation est en faveur de l'existence d'un complexe à ligands mixtes. Les conclusions ainsi établies sont vérifiables par la mise en œuvre des autres techniques prévues dans cette thèse.

Le tableau XVI résume l'essentiel des résultats expérimentaux concernant l'allure du spectre observé (**Fig.23**) et l'évaluation de la position des maxima.

Bandes principales	$\bar{\nu}_{\text{NH}}$	$\delta_{\text{NH}}$ asym	$\delta_{\text{NH}}$ sym	$\delta_{\text{NH}^+}$ asym	$\delta_{\text{NH}^+}$ sym	$\bar{\nu}_{\text{C=N}}$	$\bar{\nu}_{\text{C-N}}$	$\bar{\nu}_{\text{CH}_2}$	
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	3300	1591	1585	1681	1660	1520	1321	2800	
Bandes principales	$\bar{\nu}_{\text{C-O}}$	$\bar{\nu}_{\text{N-O}}$	$\bar{\nu}_{\text{V=O}}$	$\delta_{\text{CH}_2}$	$\bar{\nu}_{\text{V-O-V}}$ asym	$\bar{\nu}_{\text{V-O-V}}$ sym	$\bar{\nu}_{\text{O-V}}$	$\bar{\nu}_{\text{N-V}}$	$\bar{\nu}_{\text{Cl-V}}$
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	1201	996	943	877	800	755	517	424	311

Tableau XVI : Résultats IR du complexe C<sub>2</sub>.Fig. 23 : Spectre IR du composé C<sub>2</sub> en pastilles de KBr.

### II-4-3-2 Etude par spectroscopie de RMN

#### II-4-3-2-1 Par RMN du <sup>1</sup>H

Les résultats de la RMN du <sup>1</sup>H (Fig.24/c), du chélate C<sub>2</sub>, corroborent les déductions IR et confirment par conséquent la présence simultanée des ligands (L<sup>2</sup>) et (L<sup>4</sup>) dans l'environnement immédiat des centres métalliques.

On note ainsi l'existence d'un grand massif entre 6.5-8 ppm dans lequel on observe les déplacements chimiques de 8 protons phényles.

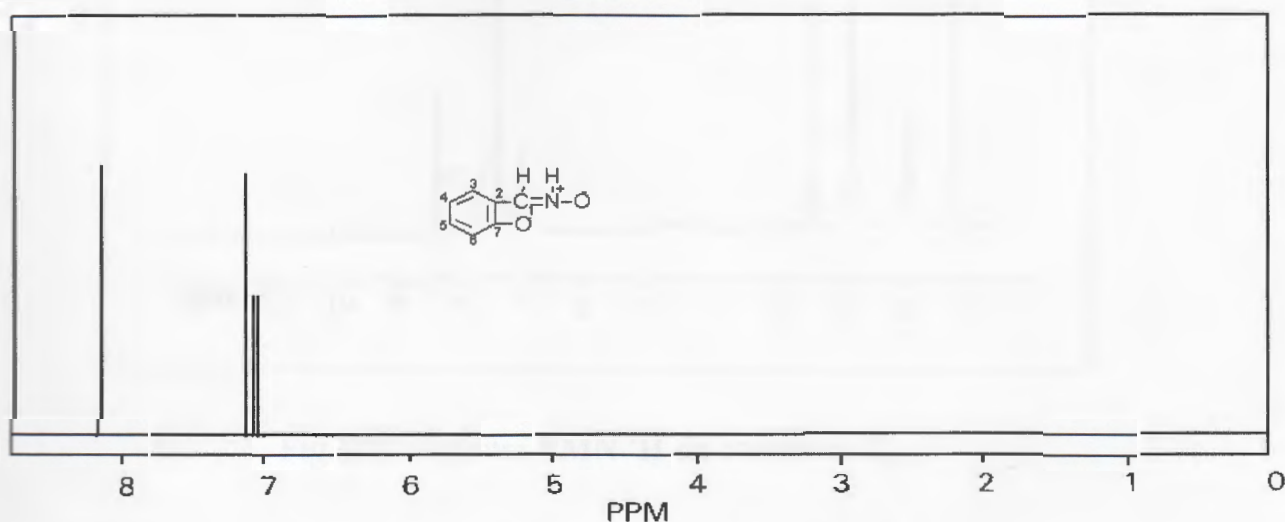
Le signal à 2.5 ppm, d'intégration deux protons, correspond au groupement vinyle de la forme amine de l'oxime ( $L^4$ ). Cette position, tout à fait habituelle pour un tel groupement, est maintenue malgré l'engagement de l'azote, par l'intermédiaire de son doublet électronique, dans une liaison de coordination. Cet état de fait devrait, en réalité, diminuer la densité électronique au voisinage de l'azote. Nous expliquons donc le maintien des protons vinyloxy, dans le domaine d'énergie qui leur revient, par la donation en retour ( $V^{IV} \rightarrow N$ ) qui renforce le caractère covalent de la liaison V-N (confirmée par une interaction azote-métal en RPE), tout en augmentant le nuage électronique autour d'elle.

Le déplacement chimique, enregistré vers 8.3 ppm, décrit le proton  $H_1$  du ligand ( $L^2$ ).

Cette interprétation trouve confirmation à partir des spectres simulés des deux ligands (**fig. 24 /a et /b**).

La répartition approximative des intensités 1:8:2:2 révèle que la sphère de coordination du vanadium (IV) comprend avec une égale probabilité ( $L^2$ ) et ( $L^4$ ).

Le rapide échange entre le proton hydroxylique de la forme amine et le solvant de travail est responsable de son inobservation.



**Fig.24/a** : Spectre simulé RMN  $^1H$  du ligand ( $L^2$ ).

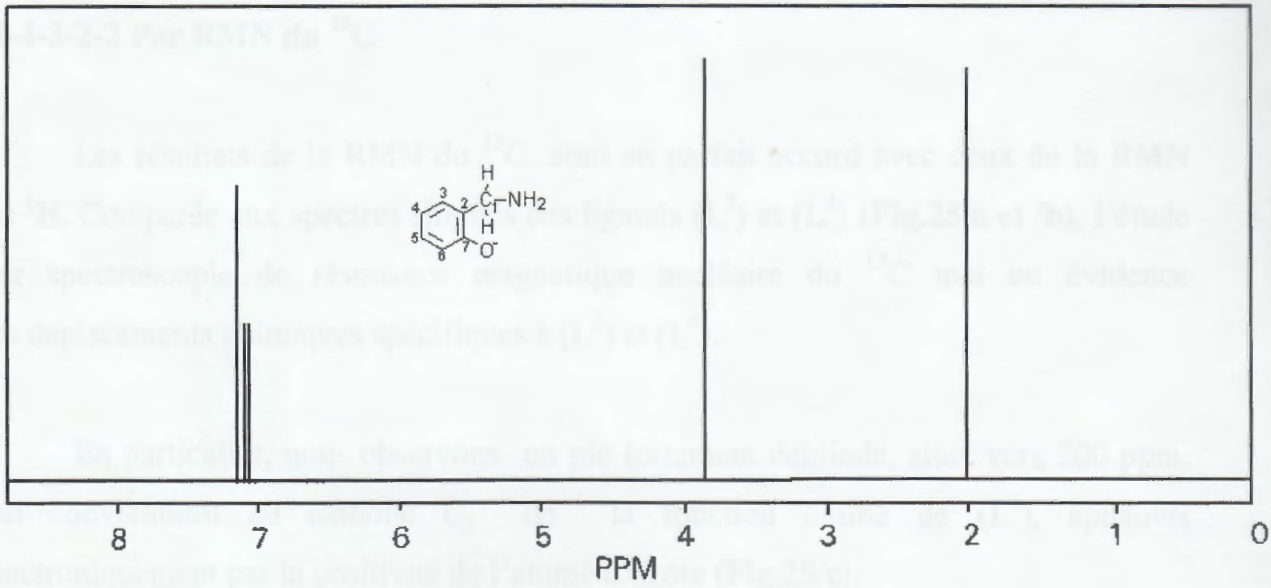


Fig.24/b : Spectre simulé RMN  $^1\text{H}$  du ligand ( $\text{L}^4$ ).

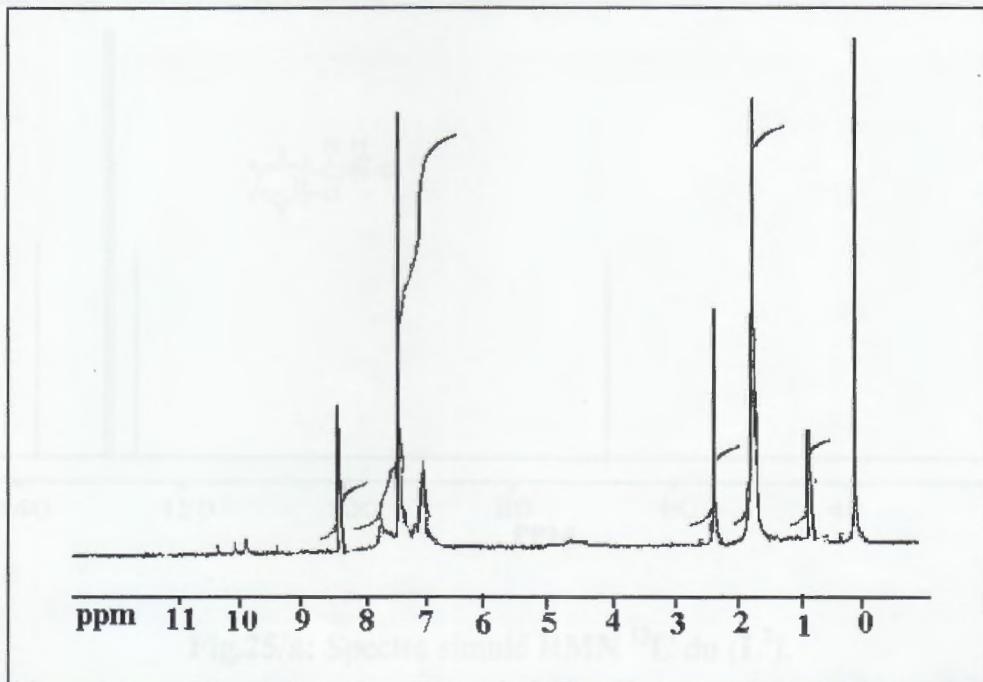
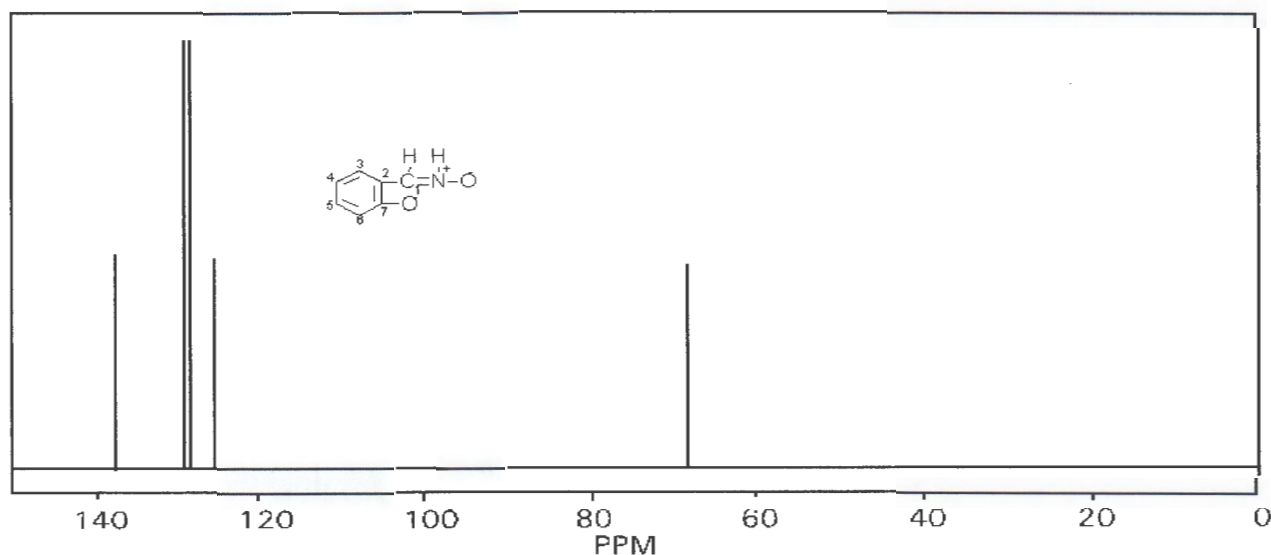


Fig.24/c : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{C}_2$ .

II-4-3-2-2 Par RMN du  $^{13}\text{C}$ 

Les résultats de la RMN du  $^{13}\text{C}$  sont en parfait accord avec ceux de la RMN du  $^1\text{H}$ . Comparée aux spectres simulés des ligands ( $\text{L}^2$ ) et ( $\text{L}^4$ ) (**Fig.25/a** et **/b**), l'étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  met en évidence les déplacements chimiques spécifiques à ( $\text{L}^2$ ) et ( $\text{L}^4$ ).

En particulier, nous observons un pic fortement déblindé, situé vers 200 ppm, qui conviendrait au carbone  $\text{C}_1$  de la fonction oxime de ( $\text{L}^2$ ), appauvri électroniquement par la positivité de l'atome d'azote (**Fig.25/c**).



**Fig.25/a:** Spectre simulé RMN  $^{13}\text{C}$  du ( $\text{L}^2$ ).

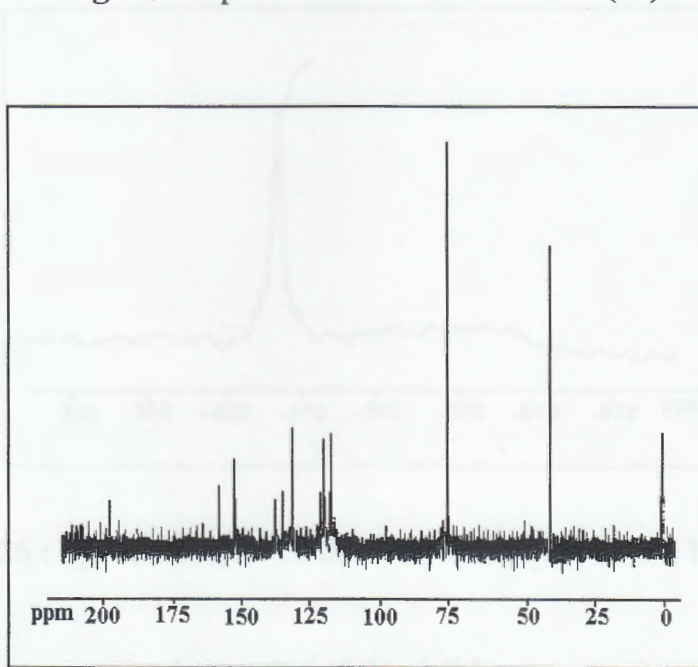
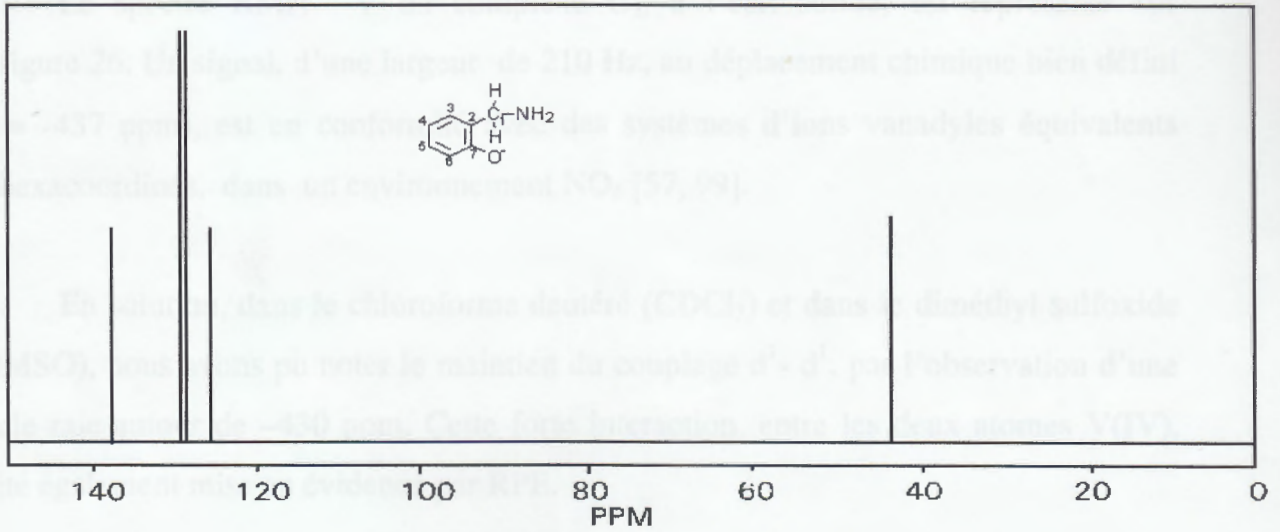
II-4-3-3 Par RMN du  $^{13}\text{C}$ 

Fig.25/c: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe  $\text{C}_2$  en milieu  $\text{CDCl}_3$ .

### II-4-3-2-3 Par RMN du $^{51}\text{V}$

Le spectre RMN  $^{51}\text{V}$  du complexe  $\text{C}_2$ , à l'état solide, est représenté sur la figure 26. Un signal, d'une largeur de 210 Hz, au déplacement chimique bien défini ( $\delta = -437$  ppm), est en conformité avec des systèmes d'ions vanadydes équivalents et hexacoordinés, dans un environnement  $\text{NO}_4$  [57, 99].

En solution, dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) et dans le diméthyl sulfoxide (DMSO), nous avons pu noter le maintien du couplage  $d^1-d^1$ , par l'observation d'une seule raie autour de  $-430$  ppm. Cette forte interaction, entre les deux atomes  $\text{V(IV)}$ , a été également mise en évidence par RPE.

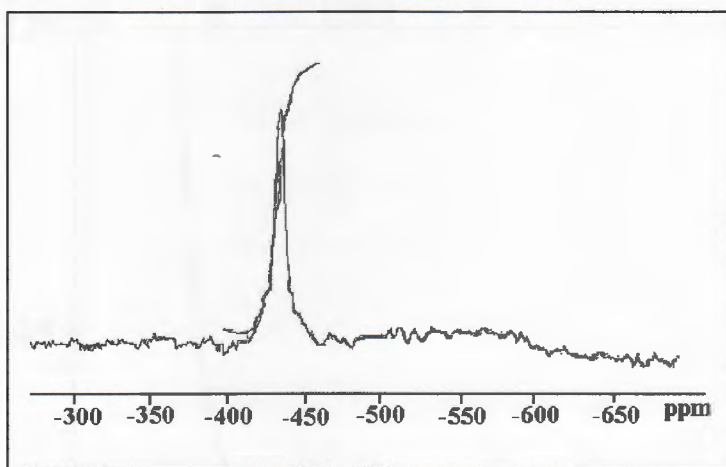


Fig.26 : Spectre RMN  $^{51}\text{V}$  du complexe  $\text{C}_2$  en milieu DMSO.

### II-4-3-3 Etude par spectrophotométrie UV-visible

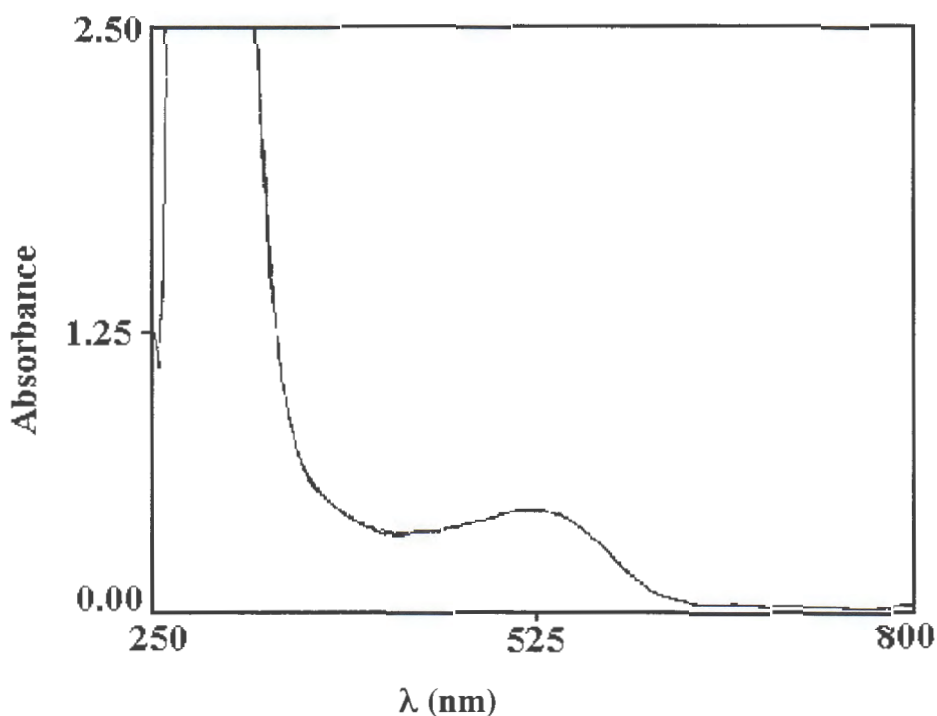
Le spectre électronique d'absorption du complexe  $\text{Na}_4[\text{V}_2\text{O}_3\text{Cl}_2(\text{C}_7\text{H}_8\text{NO})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2]$  ( $\text{C}_2$ ), généré par la réaction de la salicyldoxime en solution dans l'éthanol sur une solution aqueuse de vanadium (II), dont le PH a été, au préalable, fixé à 3.5, est donné dans la figure 27.

Dans le domaine du visible, l'absorption localisée à 525 nm ( $\epsilon = 174.3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), correspond à la transition permise de spin  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ .

Cette raie semble être la résultante de deux bandes, dédoublement, qui pourrait découler d'une instabilité Jahn-Teller du terme  ${}^2E_g$  [100].

L'interprétation qualitative de ce même spectre, par l'utilisation du modèle du champ cristallin, permet d'attribuer le nombre d'onde  $19048 \text{ cm}^{-1}$  au paramètre  $\Delta$ , qui caractérise l'action du champ octaédrique. Une telle symétrie a pu être vérifiée en RMN du  ${}^{51}\text{V}$ .

La forte montée à partir de 340 nm est probablement due à la sommation des deux absorptions décrivant les transitions de transfert de charge  $\text{O} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$  et  $\pi\text{-}\pi^*$  des ligands.



**Fig.27** : Spectre **UV-visible** du complexe  $C_2$  dans une solution de la **DMF**.

$$C_M = 4.82 \cdot 10^{-4} \text{ M et } l = 5 \text{ cm.}$$

#### II-4-3-4 Etude par spectroscopie de RPE

Etudiés dans l'intervalle de température 77 - 300 K, les échantillon de poudre du chélate (C<sub>2</sub>) ont donné une seule raie isotrope de résonance de forme lorentzienne de facteur de Landé  $g = 1.915$  (**Fig.28/a**).

L'écart entre cette valeur et celle de l'électron libre, semble indiquer un fort couplage spin-orbite.

En solution, dans le chloroforme deutéré et à la température de l'azote liquide, on a réussi à observer une structure super-hyperfine conditionnée par un noyau d'azote <sup>14</sup>N (spin nucléaire = 1), le plus proche, vers lequel se déplace l'ion vanadyle, ( effet Jahn Teller) provoquant une contraction de la liaison vanadium (IV)-azote, en conformité avec la conclusion hypothético déductive IR.

Dans le même solvant et à la température de 135 K, l'étude RPE pratiquée sur ce composé, à l'instar des travaux publiés par Madan Mohan et Collaborateurs [29], portant sur une étude RPE de complexes dinucléaires d'ions vanadyles formellement identifiés par DRX, a montré un spectre typique d'un système dinucléaire d'ions vanadyles (**Fig.28/b**).

Les paramètres spectroscopiques déduits de cette figure sont ( $g_{//} = 1.947$ ;  $g_{\perp} = 1.982$ ,  $g_{iso} = 1.97$ ), ( $A_{//} = 1726G$ ,  $A_{\perp} = 68G$ ,  $A_{iso} = 102.67G$ ).

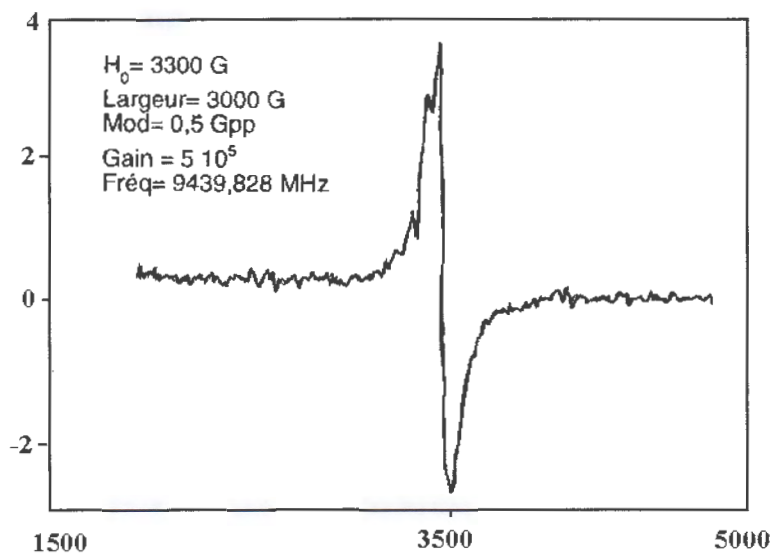


Fig.28/a : Spectre RPE de  $C_2$  à l'état solide et à température ambiante.

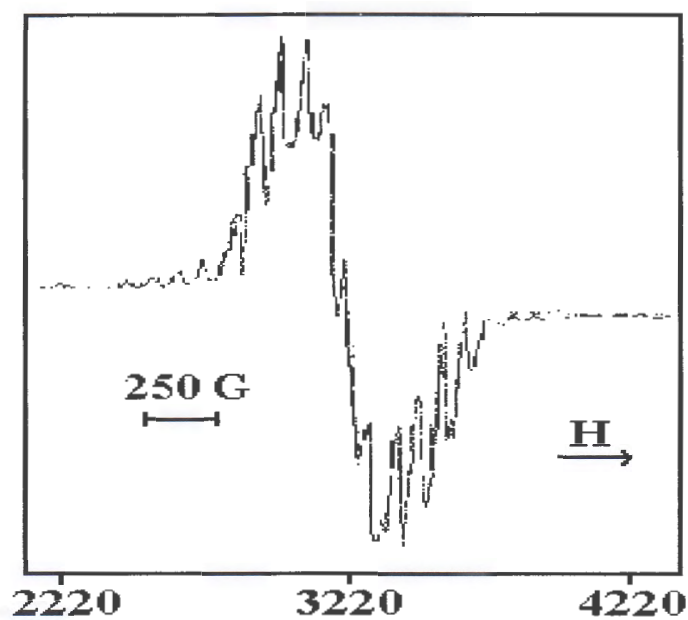
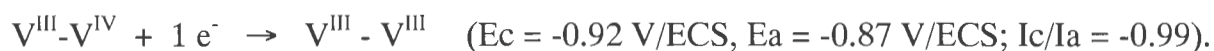


Fig.28/b : Spectre RPE du  $C_2$  dans le  $CDCl_3$  et à 135K.

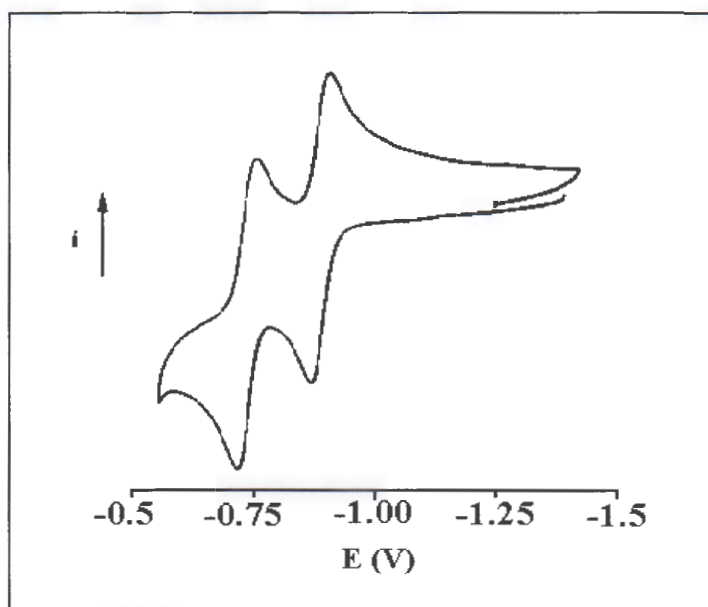
### II-4-3-5 Etude par voltampérométrie

Le complexe  $C_2$  se réduit en deux vagues monoélectroniques à  $-0.75$  et  $-0.92$  V/ECS avec 2 pics retour à  $-0.70$  et  $-0.87$  V/ECS (**Fig. 29**).

On a procédé à une attribution de ces deux vagues, en nous appuyant sur des travaux électrochimiques ayant porté sur des systèmes dinucléaires de V(IV) :



La grande réversibilité, des étapes en réduction, permet de croire en la plus grande stabilité des espèces cationiques pontées d'ions vanadyles subissant un tel gain d'électrons.



**Fig.29** : Voltammogramme sur cupule de mercure du **complexe dinucléaire** ( $C_2$ )

en milieu acétonitrile-perchlorate de lithium 0.1M.  $V_{def} = 100$  mV/s.

Temps de balayage = 60 s.  $C_M = 5 \cdot 10^{-4}$  M.

**Partie IV :**

**Synthèse Hydrothermale**

### III-1 Introduction

Le noyau trioxovanadium  $[V_2O_3]^{3+}$  et les ions radicalaires,  $[O=V\leftarrow O=V-O\cdot]$  et  $[\cdot V=O\rightarrow V=O]$ , peuvent être considérés comme des modèles types de systèmes dinucléaires bi et monovalentiels respectivement [101-103].

L'absence ou la rareté de complexes témoins [64,87,104], ferait l'originalité de notre travail. Ainsi, depuis quelques années, notre activité première est dirigée vers la synthèse et la caractérisation structurale, d'espèces nouvelles d'oxovanadium.

L'objectif présent, et aussi à long terme, est de trouver des corrélations entre les paramètres structuraux des composés isolés lors de l'adjonction d'un ligand organique sur les espèces de vanadium, faisant prévaloir le pouvoir oxydant du vanadium pentavalent et réducteur des ions di et trivalents de ce métal, et ceux obtenus par la méthode électrochimique.

Dans cette partie de notre travail, nous apportons un exemple d'une procédure d'électrosynthèse de complexes à base de  $V^{IV} V^V O_3^{3+}$ ,  $V^V_2 O_3\cdot$  et  $V^V_2 O_2\cdot$ .

Un complexe électrolytique de type  $Na_3[V^V V^{IV} O_3 Cl_2 (L^4)_2 (L^2)_2]$  ( $C_2'$ ), où  $L^4$  représente un ligand bidente (ON) et  $L^2$  un ligand monodente (O), issu de l'électrooxydation du composé  $Na_4 [V^{IV}_2 O_3 Cl_2 (L^4)_2 (L^2)_2]$  ( $C_2$ ), a été isolé. L'électrooxydation du complexe polymérique  $Na_2 [V_4 O_5 (L^3)_4 (L^2)_4]$  ( $C_1$ ) de vanadium IV, a conduit à deux systèmes radicalaires répondant aux formulations  $[V^V_2 O_3 (L^3)_2 (L^2)_2] ClO_4$  ( $C_1'$ ) et  $[V^V_2 O_2 (L^3)_2 (L^2)_2] (ClO_4)_2$  ( $C_1''$ ).

Le contrôle des réactions électrochimiques est obtenu au moyen de plusieurs techniques spectroscopiques (IR, UV-Visible, RPE, RMN  $^1H$ ,  $^{51}V$  et  $^{13}C$ , spectroscopie de masse). Des mesures magnétiques sont effectuées à température ambiante sur nos produits. Les spectres RPE seront discutés en terme d'interactions métal-métal et de données hyperfines.

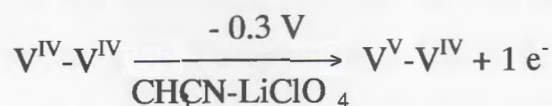
### III -2 Caractérisation des complexes

#### III -2-1 Caractérisation du complexe C<sub>2</sub>'

Les précédents travaux au sein du groupe, utilisant des ligands oximes, ont mis en évidence la possibilité de synthétiser des complexes dimétalliques bivalentiels V<sup>V</sup>-V<sup>IV</sup> à partir de solutions aqueuses de vanadium dans l'état de configuration d<sup>0</sup>. Ces complexes ont été engendrés par un transfert électronique dirigé oxime → métal, en aval et en amont de nos synthèses.

On notera, ici, que l'électro-oxydation du complexe précurseur Na<sub>4</sub>[V<sub>2</sub><sup>IV</sup>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NO)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] a conduit à un électrolyte 3:1 (130 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> dilué dans le DMSO) répondant à la formulation Na<sub>3</sub>[V<sup>V</sup>V<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NO)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

Le mécanisme réactionnel qui décrit cette élévation de valence séquentielle est :



Pour bien mener cette étude de caractérisation de C<sub>2</sub>', nous n'hésiterons pas à recourir à l'essentiel des données spectrales et électrochimiques du complexe précurseur Na<sub>3</sub>[V<sup>V</sup>V<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NO)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

#### III-2-1-1 Etude par spectroscopie IR

Nous avons pensé faire une étude comparée en IR, pour les deux complexes Na<sub>4</sub>[V<sup>IV</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] (C<sub>2</sub>) et Na<sub>3</sub>[V<sup>IV</sup>V<sup>V</sup>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] (C<sub>2</sub>'), afin d'interpréter le phénomène d'oxydation électrochimique des ions vanadyles dans le système C<sub>2</sub>.

Pour cela nous rappelons que l'électrosynthèse de C<sub>2</sub>' a été réalisée dans le milieu CH<sub>3</sub>CN-LiClO<sub>4</sub> (0,1 M) au potentiel -0.3 V/ ECS.

Avant le passage du courant, le spectre IR du congénère  $C_2$  a présenté, notamment, des bandes de vibration de valence et de déformation de groupements NH,  $NH^+$ , C-O, N-O,  $CH_2$ , qui correspondraient tout à fait aux caractéristiques spectroscopiques IR des ligands  $L^4$  et  $L^2$ .

Dans le spectre IR du complexe ( $C_2'$ ), représenté dans la figure 30, nous retrouvons l'ensemble des raies prévues par la figure 23, permettant ainsi d'établir des correspondances certaines entre les dits - systèmes.

Les seules différences que nous avons pu relever se rapportent aux vibrations propres à l'espèce métallique.

Bien que l'équivalence des liaisons V=O, déjà constatée dans la structure moléculaire  $C_2$ , est conservée dans le complexe à valence mixte ( $C_2'$ ), équivalence induite par un fort couplage magnétique  $V^V-V^{IV}$ , le niveau énergétique de ces dernières se trouve légèrement accru. On les retrouve à  $950\text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $943\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur de fréquence est en rapport avec l'augmentation légère de l'effet polarisant des deux centres métalliques qui se voient attribuer une valeur de degré d'oxydation intermédiaire entre le V et le IV.

En tenant compte des coïncidences et des différences IR, prévues par les figures 23 et 30, et des analogies de forme et d'intensité des bandes IR, nous proposons sur le tableau XVII, une filiation entre les deux spectres.

Bandes principales	$\bar{\nu}_{NH}$	$\bar{\nu}_{CH_2}$	$\bar{\nu}_{C=N}$	$\bar{\nu}_{C-N}$	$\bar{\nu}_{C-O}$	$\bar{\nu}_{N-O}$	$\bar{\nu}_{V=O}$	$\delta_{CH_2}$	$\bar{\nu}_{O-V}$
Complexe $C_2$	3300	2800	1520	1321	1201	996	943	877	517
Complexe $C_2'$	3295	2798	1510	1320	1201	997	950	877	518

*Tableau XVII: Comparaison des résultats IR des systèmes  $C_2$  et  $C_2'$ .*

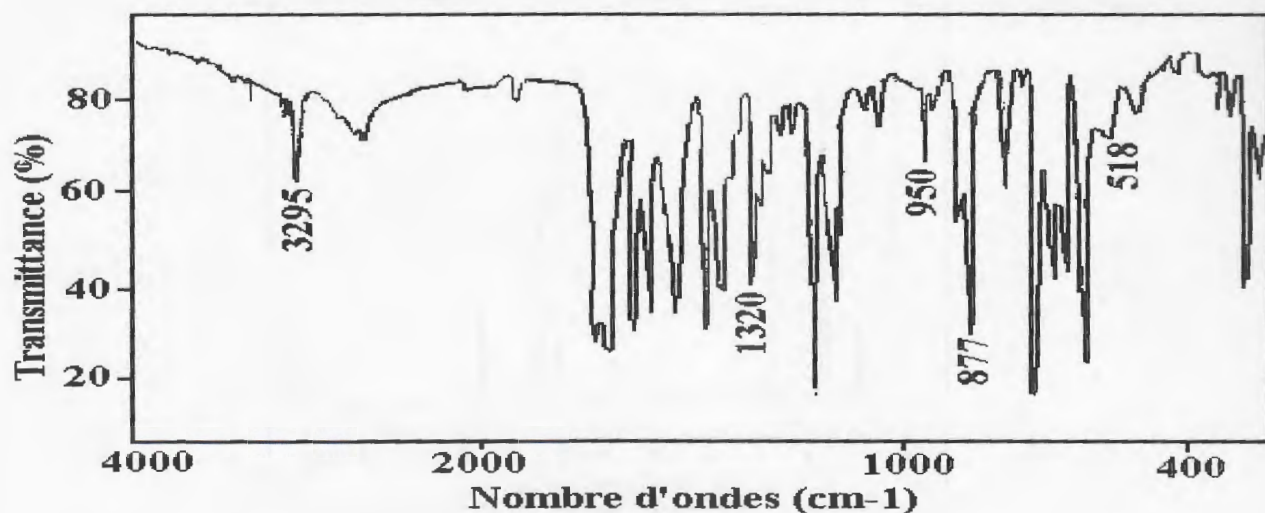


Fig.30 : Spectre IR du composé  $C_2'$  en pastille de KBr.

### III-2-1-2 Etude par spectroscopie RMN

#### III-2-1-2-1 Par RMN du $^1H$ et $^{13}C$

Vu la parfaite similitude des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 des composés  $C_2$  ( Fig.24/c et 25/c) et  $C_2'$ , les attributions proposées pour les différents déplacements chimiques enregistrés sur les spectres expérimentaux de  $C_2$ , en accord avec ceux calculés, restent valables pour le complexe  $C_2'$ .

Pour confirmer nos dires, nous donnons les spectres RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  du composé  $C_2'$  synthétisé électrochimiquement (Fig.31 et 32).

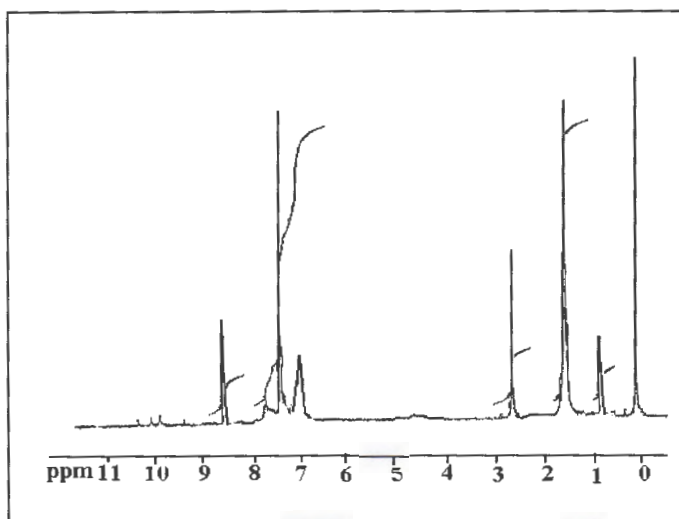


Fig.31 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{C}_2'$  en milieu  $\text{CDCl}_3$ .

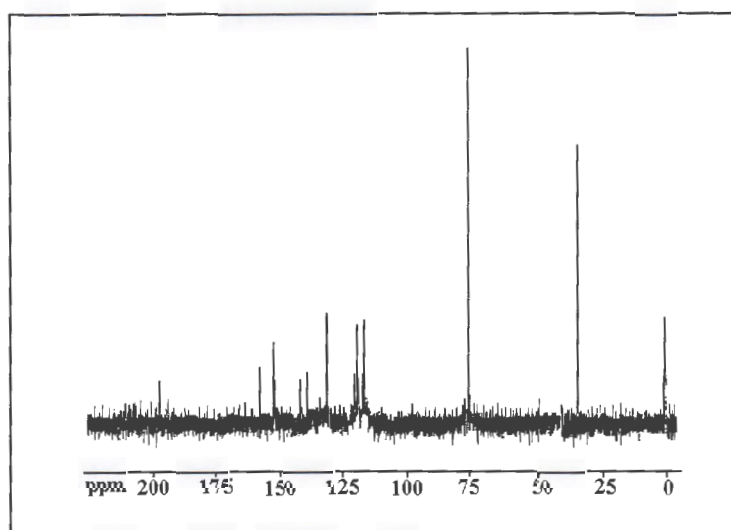


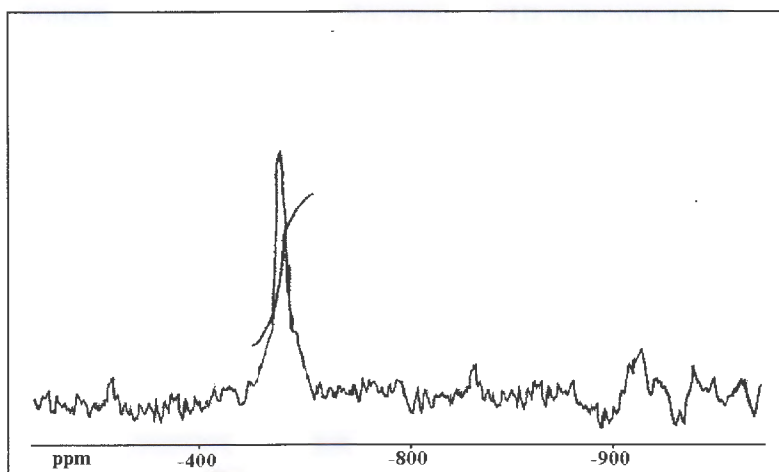
Fig.32: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe  $\text{C}_2'$  en milieu  $\text{CDCl}_3$ .

### III-2-1-2-2 Par RMN du $^{51}\text{V}$

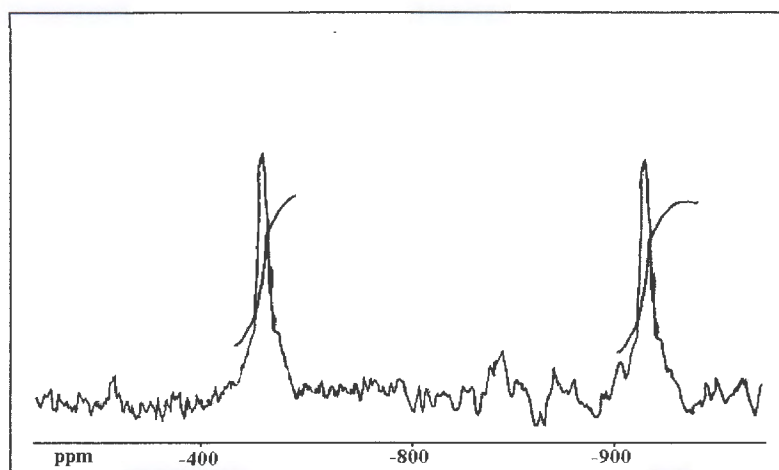
La comparaison des spectres RMN de  $^{51}\text{V}$  réalisés dans le chloroforme deutéré ( $\delta = -550$  ppm) (Fig.33/a) et dans le DMSO ( $\delta = -580$  et  $-920$  ppm) (Fig.33/b), suggère la disparition du couplage V-V dans le solvant polaire.

L'intensité des raies observées dans le DMSO, de largeur supérieure à 200 Hz, est de 1 :1.

Sachant que le blindage des atomes de vanadium est tributaire du degré d'oxydation de ce métal et de l'électronégativité des ligands qui l'entourent, nous attribuons le pic à  $-920$  ppm à l'ion vanadique fortement polarisant [105,106].



**Fig.33/a:** Spectre RMN du  $^{51}\text{V}$  du complexe  $\text{C}_2'$  dans le  $\text{CDCl}_3$ .

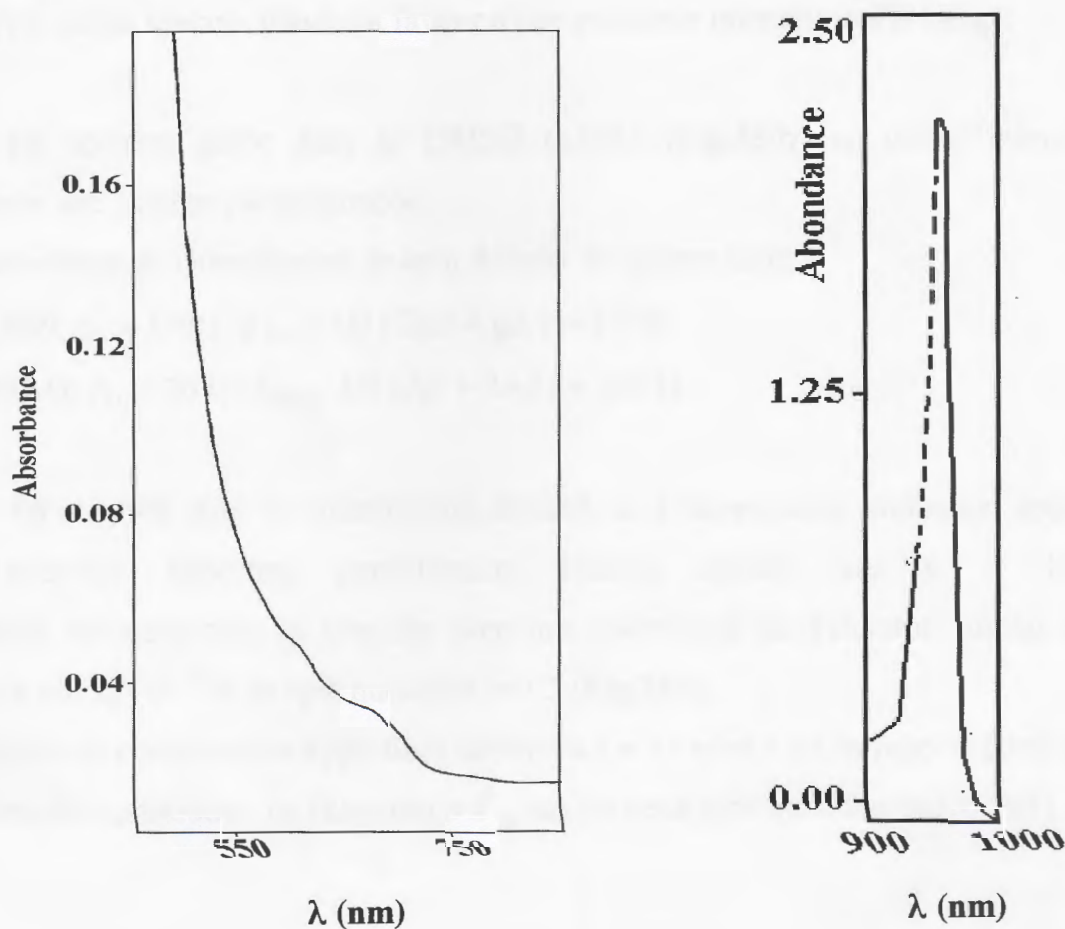


**Fig.33/b:** Spectre RMN du  $^{51}\text{V}$  du complexe  $\text{C}_2'$  dans le DMSO.

## III-2-1-3 Etude par spectrophotométrie UV-visible

Une bande d'intervallence ( $\lambda = 950 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 840 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) [70,104] et deux transitions d-d ;  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( $\lambda = 591 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 21 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}$ ) et  $d_{yx} \rightarrow d_{yz}$  ( $\lambda = 684 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 12.93 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}$ ) figurent sur le spectre électronique d'absorption (Fig.34).

Le pic intense, dans la région du proche IR est un trait caractéristique du noyau  $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$ .



**Fig.34:** Spectre UV-visible du complexe  $\text{C}_2'$  en solution dans la DMF,  
 $C_M = 4.95 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $l = 5 \text{ cm}$ .

### III-2-1-4 Etude par spectroscopie de RPE

Une étude de RPE, pratiquée sur nos composés à différentes températures ( 295, 135 et 77K ), a montré une dépendance des spectres RPE vis à vis des conditions expérimentales.

A l'état solide (**Fig.35/a**), le complexe de l'entité  $V_2O_3^{3+}$  donne une seule raie avec un facteur g équivalent à 1.975.

Le passage de la forme lorentzienne à la forme gaussienne, tel que nous pouvons l'observer sur ce spectre, plaide en faveur d'une puissante interaction d'échange.

En solution gelée dans le DMSO (135K) (**Fig.35/b**) ce même complexe manifeste une anisotropie prononcée.

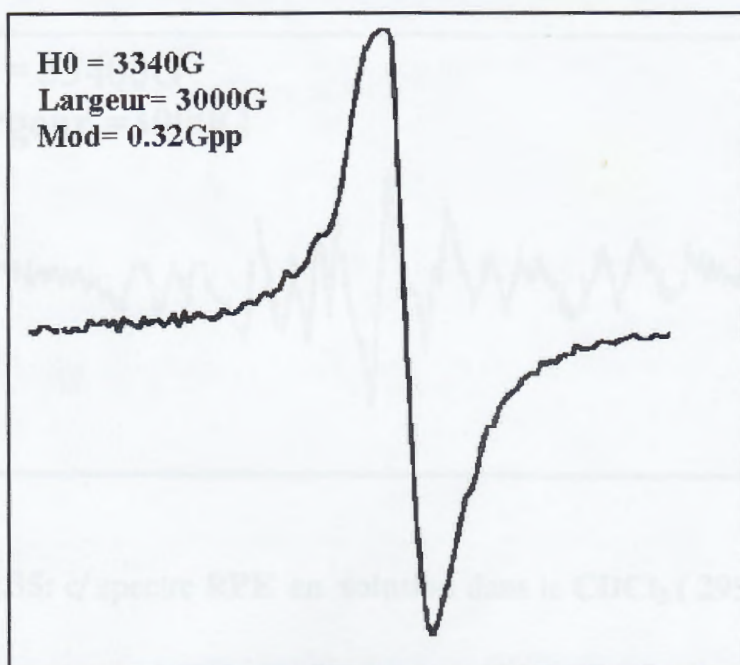
Les paramètres de l'hamiltonien de spin déduits du spectre sont:

$$g_{//} = 1.949; g_{\perp} = 1.981; g_{iso} = 1/3 ( 2g_{//} + g_{\perp} ) = 1.970$$

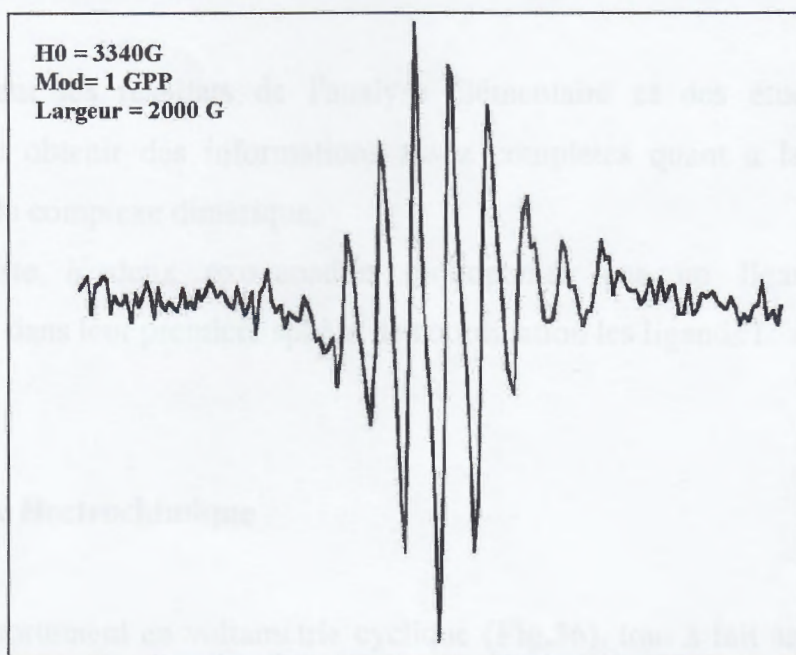
$$A_{//} = 172 \text{ G}, A_{\perp} = 70 \text{ G}; A_{iso} = 1/3 (A_{//} + 2A_{\perp}) = 104 \text{ G}$$

En solution dans le chloroforme deutéré, et à température ambiante, apparaît une structure hyperfine partiellement résolue centrée sur  $g = 1.970$ . Une telle délocalisation se concilie avec une interaction de l'électron impair avec les deux noyaux de  $^{51}V$  de spin nucléaire  $I=7/2$  (**Fig.35/c**).

Le nombre de composantes hyperfines dessinées ( = 15 raies ) est en rapport étroit avec une forte délocalisation de l'électron  $3d_{xy}^1$  sur les deux ions métalliques [70,107].



**Fig.35: a/ Spectre RPE de  $C_2'$  à l'état solide ( 295 K).**



**Fig.35: b/ spectre RPE de dans une solution gelée dans le DMSO (135 K).**

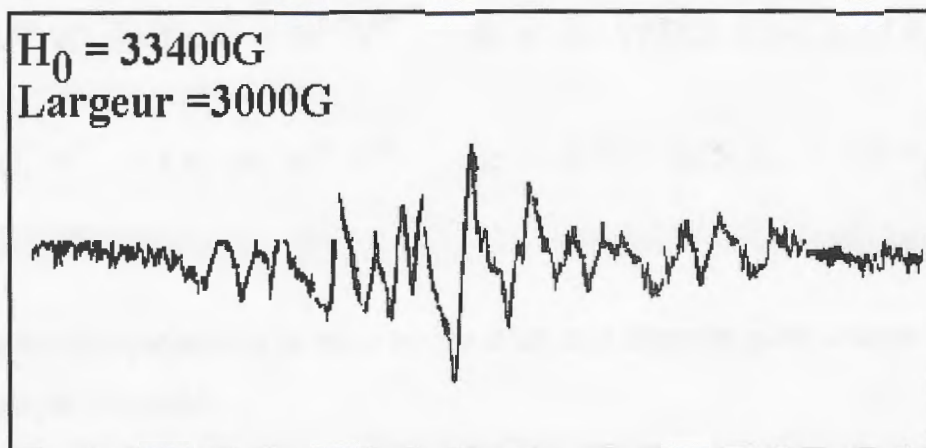


Fig.35: c/ spectre RPE en solution dans le  $CDCl_3$  ( 295 K).

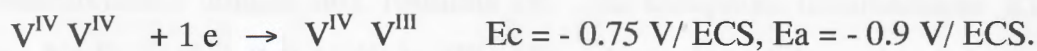
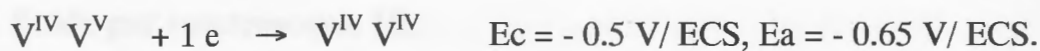
Dans tous les cas mentionnés, l'écartement du facteur  $g$  de la valeur correspondant à l'électron libre ( $g = 2.0036$ ) est probablement induit par un fort couplage spin-orbite.

Combinant les résultats de l'analyse élémentaire et des études spectrales, nous avons pu obtenir des informations assez complètes quant à la géométrie et à la structure du complexe dimérique.

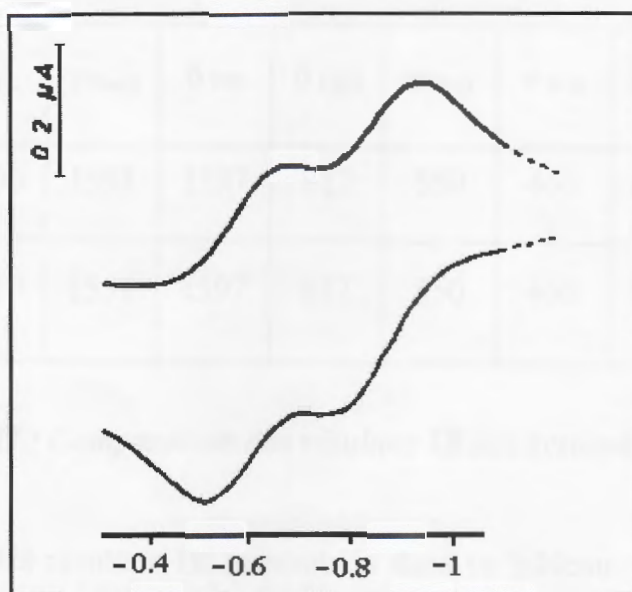
Celle-ci consiste à deux oxovanadim monopontés par un ligand  $O^{2-}$  ayant respectivement dans leur première sphère de coordination les ligands  $L^4$  et  $L^2$ .

### III-2-1-5 Etude électrochimique

Le comportement en voltamétrie cyclique (Fig.36), tout à fait analogue à celui du complexe précurseur monovalent, nous a conduit à proposer un mécanisme de réduction similaire.



L'étude coulométrique atteste la mise en jeu d'un seul électron pour chaque processus électrochimique réversible.



**Fig.36: Voltamogramme sur cupule de mercure du complexe à valence mixte ( $C_2'$ ) en milieu acétonitrile-perchlorate de lithium 0.1M.**

$V_{\text{def}} = 100 \text{ mV/s}$ . Temps de balayage = 60 s.  $C_M = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

### III-2-2 Caractérisation des complexes radicalaires

#### III-2-2-1 Etude par spectroscopie IR

L'interprétation donnée aux résultats IR, du complexe tétranucléaire d'ions vanadydes  $\text{Na}_2[\text{V}_4\text{O}_5(\text{L}^3)_4(\text{L}^2)_4]$  ( $\text{C}_1$ ) (Fig.37), dans la région de fréquences  $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , peut être extrapolée aux systèmes radicalaires ( $\text{C}_1'$ ), ( $\text{C}_1''$ ), issus de l'électrooxydation chimique du complexe  $\text{C}_1$ , permettant ainsi de dresser le tableau suivant :

Bandes principales	$\bar{\nu}_{\text{NH}}$	$\bar{\nu}_{\text{N=O}}$	$\delta_{\text{NH}}$	$\delta_{\text{CH}_2}$	$\bar{\nu}_{\text{V-O}}$	$\bar{\nu}_{\text{V-N}}$	$\bar{\nu}_{\text{V=O}}$	$\bar{\nu}_{\text{C-N}}$	$\bar{\nu}_{\text{C-O}}$
Complexe $\text{C}_1$	3400	1551	1597	812	550	461	870	1329	1000
Complexes $\text{C}_1', \text{C}_1''$	3250	1551	1597	812	550	460	860	1329	1000

*Tableau XVIII : Comparaison des résultats IR des systèmes  $\text{C}_1, \text{C}_1', \text{C}_1''$ .*

A la lecture des résultats IR rassemblés dans ce tableau, il semble qu'il y ait conservation d'un couplage vanadium-vanadium, malgré l'observation d'un déplacement légèrement bathochrome de la fréquence  $\bar{\nu}_{\text{V=O}}$  de  $10\text{ cm}^{-1}$ , dans les deux systèmes radicalaires  $\text{C}_1', \text{C}_1''$ , par rapport à sa valeur dans le système précurseur. Ce résultat laisse prévoir un nuage  $\pi$  moins intense entre les sites métalliques.

### III-2-2 Caractérisation des complexes radicalaires

#### III-2-2-1 Etude par spectroscopie IR

L'interprétation donnée aux résultats IR, du complexe tétranucléaire d'ions vanadyles  $\text{Na}_2[\text{V}_4\text{O}_5(\text{L}^3)_4(\text{L}^2)_4]$  ( $\text{C}_1$ ) (**Fig.37**), dans la région de fréquences 4000-1000  $\text{cm}^{-1}$ , peut être extrapolée aux systèmes radicalaires ( $\text{C}_1'$ ), ( $\text{C}_1''$ ), issus de l'électrooxydation chimique du complexe  $\text{C}_1$ , permettant ainsi de dresser le tableau suivant :

Bandes principales	$\bar{\nu}_{\text{NH}}$	$\bar{\nu}_{\text{N=O}}$	$\delta_{\text{NH}}$	$\delta_{\text{CH}_2}$	$\bar{\nu}_{\text{V-O}}$	$\bar{\nu}_{\text{V-N}}$	$\bar{\nu}_{\text{V=O}}$	$\bar{\nu}_{\text{C-N}}$	$\bar{\nu}_{\text{C-O}^-}$
Complexe $\text{C}_1$	3400	1551	1597	812	550	461	870	1329	1000
Complexes $\text{C}_1'$ , $\text{C}_1''$	3250	1551	1597	812	550	460	860	1329	1000

**Tableau XVIII : Comparaison des résultats IR des systèmes  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_1'$ ,  $\text{C}_1''$ .**

A la lecture des résultats IR rassemblés dans ce tableau, il semble qu'il y ait conservation d'un couplage vanadium-vanadium, malgré l'observation d'un déplacement légèrement bathochrome de la fréquence  $\bar{\nu}_{\text{V=O}}$  de 10  $\text{cm}^{-1}$ , dans les deux systèmes radicalaires  $\text{C}_1'$ ,  $\text{C}_1''$ , par rapport à sa valeur dans le système précurseur. Ce résultat laisse prévoir un nuage  $\pi$  moins intense entre les sites métalliques.

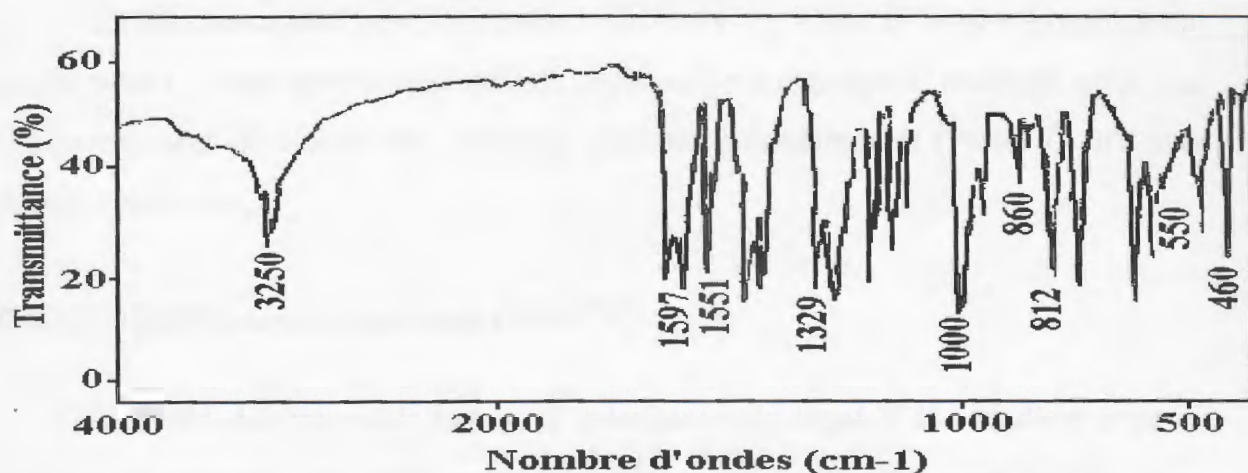


Fig.37: Spectre IR des radicaux en pastille de KBr..

### III-2-2-2 Etude par spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$

Le comportement en résonance magnétique nucléaire du proton des deux radicaux, est parfaitement identique à celui du complexe  $C_1$ . Ce résultat montre l'inaltérabilité des ligands  $L^2$  et  $L^3$ , au cours de l'électrosynthèse.

Les principaux déplacements chimiques enregistrés sont rassemblés dans le tableau XIX.

Composés	Signal (Intensité)	Attribution
Complexe $C_1$	7-8 (8 protons)	
	4.2 (2 protons)	$H_1'$
	8.4 (1 proton)	$H_1$
	10 (1protons)	$H^*$
Composés $C_1', C_1''$	7-8 (8 protons)	
	4.28 (2 protons)	$H_1'$
	8.3 (1 proton)	$H_1$
	9.8 (1proton)	$H^*$

Tableau XIX : Comparaison des résultats RMN  $^1\text{H}$  entre  $C_1$ ,  $C_1'$  et  $C_1''$ .

L'étude des complexes radicalaires par RMN  $^{13}\text{C}$ , dans le milieu expérimental retenu pour  $\text{C}_1$ , leur attribue les mêmes déplacements chimiques, montrant ainsi que l'environnement de chacun des carbones identifié précédemment (Partie I) n'a subi aucune variation.

### III-2-2-3 Etude par spectroscopie RMN $^{51}\text{V}$

L'accord, des propriétés fortement polarisantes du degré V de vanadium avec la valeur très négative du déplacement chimique enregistré ( $\delta = -900$  ppm), est obtenu dans le cas des complexes ( $\text{C}_1'$ ,  $\text{C}_1''$ ).

Un système  $\pi$  assez conséquent, produit par les doublets des oxygènes terminaux, pontants et l'électron du radical corrélé à l'électronégativité des coordinats, hôtes dans la sphère de coordination de chaque ion vanadyle, crée un effet d'écran responsable de ce blindage des centres métalliques.

De plus, cette étude, par l'exploitation de la largeur de la raie de résonance qui est de l'ordre de 230Hz, rend compte de la tendance des ions vanadium de configuration  $d^0$  à adopter la coordinance 8.

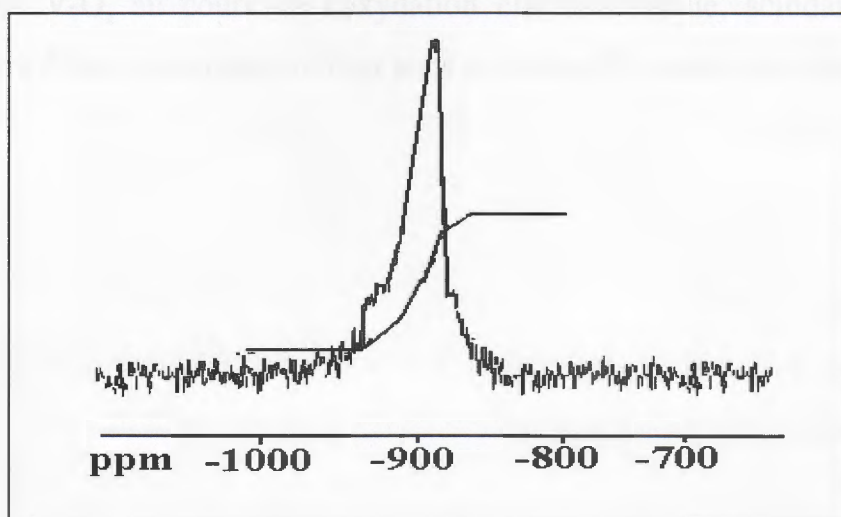


Fig.38: Spectre RMN  $^{51}\text{V}$  des radicaux  $\text{C}_1'$ ,  $\text{C}_1''$ .

### III-2-2-4 Etude en UV -visible

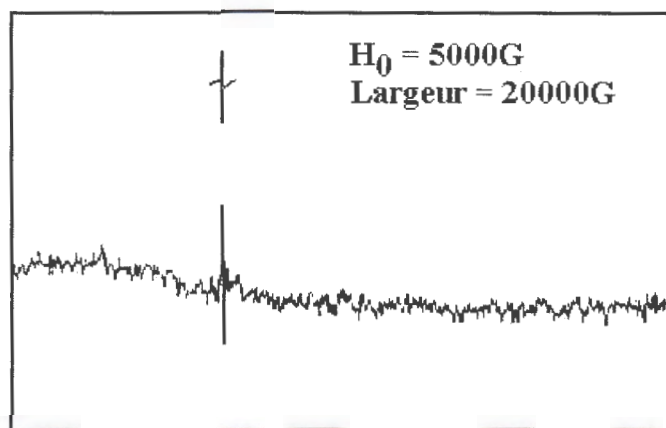
L'absence de transitions d-d est en faveur d'un système  $d^0$ . Seules sont observables, sur le spectre UV-visible, les transitions  $\pi-\pi^*$  des ligands ( $\lambda = 300 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 7100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), ligand - métal autour de  $350 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 5450 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), et l'absorption caractérisant l'espèce métallique en l'occurrence  $O \rightarrow V$  ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 1500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Le déplacement de cette dernière vers les faibles énergies, se concilie avec le caractère électroaccepteur du degré V de vanadium.

### III-2-2-5 Etude par spectroscopie de RPE

Les valeurs nulles des moments magnétiques viennent confirmer l'état de configuration  $d^0$  de vanadium. Le comportement des deux systèmes, en résonance paramagnétique électronique, montre un résultat étonnant, qui indique la présence d'un radical.

En effet, le spectre RPE, représenté par la figure.39, donne un signal unique, isotropique de facteur de Landé  $g = 2,0023$ . Ainsi, l'hypothèse d'une rupture hétérolytique V-O, au cours de l'oxydation électrochimique, scindant le complexe tétranucléaire d'ions vanadyles en deux sous systèmes  $d^0$ , semble être bien confirmée.



**Fig.39: Spectre RPE des radicaux libres à l'état solide et à température ambiante.**

### III-2-2-6 Etude par voltamétrie cyclique

Le comportement électrochimique des complexes radicalaires a été étudié en solution dans l'acétonitrile de 0 à  $-1.6$  V/ECS (**Fig.40**).

Chacun des deux complexes a présenté deux processus de réduction réversibles monoélectroniques autour de  $-0.1$  et  $-0.3$  V.

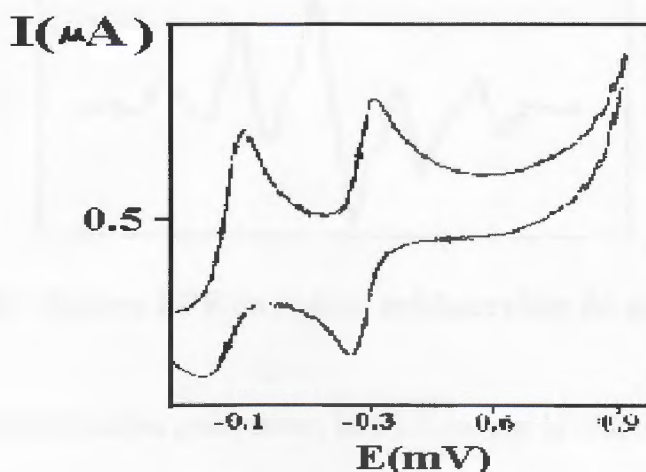
Vu la parfaite similitude de leur voltamogrammes, nous donnons une seule figure illustrant leur électroactivité.

Les deux vagues observées correspondraient à la réduction successive de deux atomes de V(V).

Alors qu'habituellement il est obtenu pour le degré (V) des potentiels de réduction positifs, le déplacement cathodique de ces derniers s'interprète sur la base d'un effet d'écran produit par les ligands coordonnés, conduisant ainsi à une certaine stabilité des configurations  $d^0$  du vanadium.

Ceci est effectivement vérifié par la reoxydation facile des deux atomes de vanadium dans les complexes radicalaires.

Le comportement électrochimique d'un complexe de vanadium V dans un environnement oxygéné et azoté, décrit dans un article récent [108], a montré que les potentiels rédox des couples V(V)/V(IV) se situent dans la fourchette  $-0.5 \text{ V/ECS} - -0.9 \text{ V/ECS}$ . Ceci nous conforte dans nos conclusions.



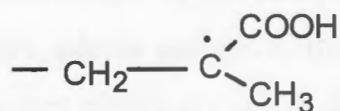
**Fig.40: Voltammogramme** sur cupule de mercure des complexes radicalaires en milieu acétonitrile-perchlorate de lithium 0.1M.

$V_{\text{def}} = 100 \text{ mV/s}$ . Temps de balayage = 60 s .  $C_M = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

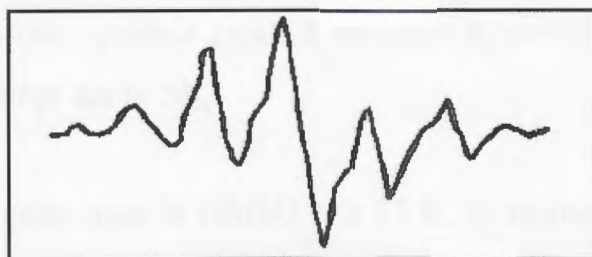
### III-3 Confirmation de l'état radicalaire des complexes $C_1'$ et $C_1''$ par polymérisation :

En définitive, pour confirmer l'état radicalaire de nos deux composés, nous avons testé leur aptitude catalytique dans la réaction de polymérisation du monomère de méthacrylate de méthyle.

Ainsi, lorsque la réaction se déclenche, le spectre RPE (Fig.41), correspondant au radical du méthacrylate de méthyle, donne un sextuplet dû à la quasi équivalence des protons  $\beta$  [109]. Le facteur de Landé  $g_{\text{iso}}$  déduit de ce spectre est égal à 2.002, valeur coïncidant avec celle de l'électron libre.



*Le radical monomère.*



**Fig.41** : Spectre RPE du radical **méthacrylate de méthyle**.

Le processus de polymérisation peut, donc, se traduire par la réaction suivante :



Le pic de masse du complexe déclencheur a été formellement identifié par GPC (chromatographie en phase gazeuse).

Toutes les caractérisations spectroscopiques et analytiques, du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), ont fait l'objet d'une communication préliminaire [12].

### III-4 Conclusion

Les complexes vert et jaunes de type  $\text{Na}_3[\text{V}^{\text{V}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_3\text{Cl}_2(\text{L}^4)_2(\text{L}^2)_2]$  ( $\text{C}_2'$ ),  $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{L}^3)_2(\text{L}^2)_2]\text{ClO}_4$  ( $\text{C}_1'$ ) et  $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L}^3)_2(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{C}_1''$ ), ont été synthétisés avec des rendements sensiblement quantitatifs, par électrooxydation (à 0.1 et - 0.3 V/ECS), dans un milieu acétonitrile-perchlorate de lithium.

Le comportement spectroscopique de ces complexes est rapporté. Chaque atome de vanadium, dans ces composés, adopte une géométrie octaédrique déformée. Les contre ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{ClO}_4^-$  ne sont piégés sur aucun des sites métalliques.

Le spectre RPE du système binucléaires, à valence mixte, réalisé à l'état solide et à 298K, présentant une symétrie axiale à structure hyperfine (8 raies), montre que l'électron impair, est piégé sur la  $3d_{xy}$ .

Si en solution gelée dans le DMSO et à 77 K, ce même complexe a manifesté une anisotropie prononcée, dans le chloroforme deutéré et à la même température, son spectre isotropique comporte 15 raies hyperfines qui traduisent, par leur présence, une délocalisation de l'électron non apparié sur les ions vanadique et vanadyle.

Une étude UV visible a montré l'existence dans la proche infrarouge ( $\lambda = 950 \text{ nm}$ ) d'une forte absorption qui caractérise les systèmes à valence mixte de type V(IV)-V(V). Une comparaison s'impose entre les complexes induits par électrooxydation du congénère  $\text{V}_2^{\text{IV}}\text{O}_3^{2+}$  et ceux obtenus par réaction d'oxydo-réduction chimique entre les ions vanadiques et une série d'oximes [1]. Les deux complexes radicalaires caractérisés par la même série de méthodes spectroscopiques, ont montré l'absence de transitions d-d dans le domaine du visible qui s'est reflété sur la valeur du moment magnétique ( $\mu = 0$ ).

Le comportement en spectroscopie RPE a montré un signal de facteur de Landé  $g$  égal à 2.023 caractéristique d'un électron libre.

Ce résultat justifierait les formulations radicalaires proposées pour les deux complexes bimétalliques de vanadium, obtenus par électrosynthèse.

**Partie III :**

**Electrosynthèse**

## IV-1 Introduction

Peu de travaux concernant la synthèse hydrothermale de matériaux aux propriétés magnétiques et électroniques particulières, sont rapportés dans la littérature [110-117].

Depuis deux ans, nous portons un intérêt particulier à cette procédure de synthèse qui a donné lieu à une communication internationale [118] et une publication, soumise, portant sur le travail que nous décrivons dans cette troisième partie.

La réaction hydrothermale d'un mélange de sulfate d'oxyde de vanadium ( $\text{VOSO}_4$ )-salicylaldoxime ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ), d'une part, et de trichlorure de vanadium ( $\text{VCl}_3$ )-salicylaldoxime, d'autre part, a conduit à la formation d'une série de composés d'oxovanadium, souvent hexacoordinés. Il s'agit d'un complexe trinuécléaire contenant le noyau  $\text{V}_3^{\text{IV}}\text{O}_5^{3+}$ , et 4 composés de haute nucléarité basés sur l'ion décavanadate  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ . Identifiés, notamment, par l'analyse élémentaire, la spectrométrie de masse en ionisation électrospray et la résonance paramagnétique nucléaire du  $^{51}\text{V}$ , deux de ces systèmes décanuécléaires, issus de la réactivité de la salicylaldoxime à  $100^\circ\text{C}$  et pour une durée de chauffage allant de 24 à 48 heures, sur les ions vanadyles, sont des complexes de type clusters, et les deux autres, induits par le mélange  $\text{VCl}_3$ -oxime à  $100^\circ\text{C}$  et durant 24 et 72 heures de chauffage, s'avèrent être des adduits de décavanadate à valence mixte  $\text{V}^{\text{V}}\text{-V}^{\text{IV}}$ .

Avant d'aborder l'étude structurale de ces composés particuliers, qui échappent aux règles habituelles de la chimie de coordination, et afin de mieux comprendre leur originalité, nous rappelons, brièvement, les résultats, publiés par Ishaque Khan et collaborateurs [24] qui se rapportent à deux clusters de décavanadate. Dans ces décanuécléaires, 12 et 14 des groupements oxo doublement et triplement pontés sont remplacés par des ligands alkoxydes. Alors qu'habituellement, il est observé pour les ions vanadium présents dans l'anion  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  un état d'oxydation V, les deux exemples que nous venons de citer

ne donnent plus l'absolutisme à cette caractéristique en ne renfermant que des centres d<sup>1</sup>. Il convient de préciser que pour l'étude des spectres IR, RPE et RMN du <sup>1</sup>H et <sup>51</sup>V des composés polynucléaires, nous n'opérerons pas par interprétation directe, mais par comparaison des spectres de référence de produits connus décrivant des polyoxoanions de vanadates [86,119], en se basant toutefois sur les différentes bandes caractéristiques que peuvent présenter les spectres de nos échantillons.

Nos tentatives de caractérisation par RMN du <sup>13</sup>C des polycomposés, traités dans ce paragraphe ont échoué, du fait de leur solubilité limitée dans l'eau et la plupart des solvants organiques usuels.

## **IV-2 Synthèse et Caractérisation de composés d'oxovanadium (IV), (V)-(IV)**

### **IV-2-1 Partie expérimentale**

#### **IV-2-1-1 Synthèse des clusters C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> et du complexe C<sub>5</sub>**

Dans chacun des trois réacteurs, en polyéthylène hermétique et étanche, on introduit 5 ml d'une solution bleue de VOSO<sub>4</sub> (10<sup>-2</sup> mole), franchement acide (pH= 0.5); on y ajoute, à température ambiante, 5 ml d'une solution éthanolique de salicyladoxime (10<sup>-2</sup> mole). On maintient l'agitation pendant trois heures après ajout de NaOH au mélange réactionnel grisâtre, avant de le transvaser dans un autoclave en acier inoxydable chemisé de téflon. Le choix de la durée de synthèse et la température de travail figure dans les fiches de synthèses (tableau XX, XXI et XXII). Finalement les produits de synthèse gris-bleus sont récupérés, filtrés puis lavés avec un mélange eau/éthanol avant de procéder à leur séchage dans une étuve portée à 80°C.

Les poudres obtenues sont, ensuite, soumises à différentes analyses de caractérisations.

Cluster C <sub>3</sub>				
Nature des produits	Salicyldoxime	VOSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	EtOH
Poids moléculaire	137.14	163	18	46
Processus du mélange	$\begin{array}{l} \text{V(IV)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{A} \\ \text{Sal} + \text{EtOH} \longrightarrow \text{B} \\ \text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C} \end{array}$			
Durée du chauffage	24 heures	Température de chauffage		100°C
Masse totale avant chauffage	105.04	pH avant chauffage		3
Masse totale après chauffage	104.83	pH après chauffage		6
Aspect : poudre de couleur bleu-gris.				

*Tableau XX : Fiche de synthèse du Cluster C<sub>3</sub>.*

Cluster C <sub>4</sub>				
Nature des produits	Salicyldoxime	VOSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	EtOH
Poids moléculaire	137.14	163	18	46
Processus du mélange	$\begin{array}{l} \text{V(IV)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{A} \\ \text{Sal} + \text{EtOH} \longrightarrow \text{B} \\ \text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C} \end{array}$			
Durée du chauffage	48 heures	Température de chauffage		100°C
Masse totale avant chauffage	110	pH avant chauffage		2.5
Masse totale après chauffage	109.8	pH après chauffage		5
Aspect : poudre de couleur bleu-gris..				

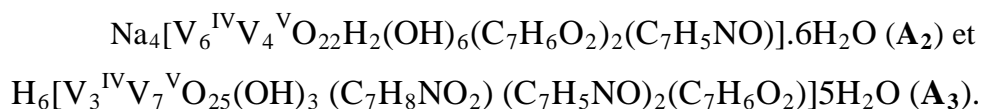
*Tableau XXI : Fiche de synthèse du Cluster C<sub>4</sub>.*

<b>Complexe C<sub>5</sub></b>				
Nature des produits	Salicyldoxime	VOSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	EtOH
Poids moléculaire	137.14	163	18	46
Processus du mélange	V(IV) + H <sub>2</sub> O $\longrightarrow$ A Sal + EtOH $\longrightarrow$ B A + B $\longrightarrow$ C			
Durée du chauffage	24 heures	Température de chauffage		150°C
Masse totale avant chauffage	106.3	pH avant chauffage		2.5
Masse totale après chauffage	106	pH après chauffage		6
Aspect : poudre de couleur bleu-gris.				

**Tableau XXII** : Fiche de synthèse de Complexe C<sub>5</sub>.

#### IV-2-1-2 Synthèse des Adduits A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>

En partant de solutions très acides de VCl<sub>3</sub> (pH≈0) et de solutions éthanoliques d'oxime, nous avons suivi la même procédure de synthèse, décrite précédemment pour l'obtention des deux adduits. Deux solides, de couleur verdâtre, ont été isolés et identifiés. L'analyse élémentaire, ainsi que les caractéristiques physiques permettent de leur attribuer les formules



A cette description sommaire de leur préparation préliminaire, nous joignons leurs fiches de synthèse respectives (tableaux XXIII et XXIV).

<b>Adduit A<sub>2</sub></b>				
Nature des produits	Salicyldoxime	VCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	EtOH
Poids moléculaire	137.14	157.3	18	46
Processus du mélange	V(III) + H <sub>2</sub> O $\longrightarrow$ A Sal + EtOH $\longrightarrow$ B A + B $\longrightarrow$ C			
Durée du chauffage	72 heures	Température de chauffage		100°C
Masse totale avant chauffage	108.67	pH avant chauffage		3
Masse totale après chauffage	102.95	pH après chauffage		6
Aspect : poudre de couleur jaune-verre.				

**Tableau XXIII:** Fiche de synthèse d'Adduit A<sub>2</sub>.

<b>Adduit A<sub>3</sub></b>				
Nature des produits	Salicyldoxime	VCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	EtOH
Poids moléculaire	137.14	163	18	46
Processus du mélange	V(IV) + H <sub>2</sub> O $\longrightarrow$ A Sal + EtOH $\longrightarrow$ B A + B $\longrightarrow$ C			
Durée du chauffage	48 heures	Température de chauffage		100°C
Masse totale avant chauffage	120.04	pH avant chauffage		3
Masse totale après chauffage	114.19	pH après chauffage		4
Aspect : Poudre de couleur jaune-verre.				

**Tableau XXIV:** Fiche de synthèse d'adduit A<sub>3</sub>.

Les résultats obtenus, à partir des solutions de ces deux ions métalliques, mettent en évidence un effet de corrélation entre leurs propriétés acides et les transformations de déshydratation et d'hydrolyse subies par la salicylaldoxime. Ces phénomènes n'ont pas été observés lors de la synthèse classique étant donnée que les solutions aqueuses métalliques ont eu leur pH augmenté avant l'adjonction de l'oxime.

Les tableaux XXV et XXVI donnent les résultats de l'analyse élémentaire et les propriétés physico-chimiques des composés étudiés dans ce chapitre, qui, excepté le complexe tricationique, ont montré une nature électrolytique.

Dans ces tableaux, chaque produit s'identifie par une abréviation que nous maintiendrons tout le long de cette partie.

Composés	Couleur	Solubilité							$\Lambda_M$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2$ $\text{Mol}^{-1}$ )	$\mu$ (MB)	M (gr/mole)
		$P_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{H}_2\text{O}$	DMF	DMSO	$\text{CHCl}_3$	Méthanol	Ether			
C <sub>5</sub>	Bleu-gris	162	IS	S	T.S	S	S	S	-	2.7	1376
C <sub>3</sub>	Bleu-gris	> 400	PS	PS	PS	MS	S	S	258	1.6	1846
C <sub>4</sub>	Bleu-gris	> 400	PS	PS	PS	T.S	M.S	S	455	2.4	1556
A <sub>2</sub>	Jaune verdatre	> 400	PS	MS	S	MS	PS	PS	255	1.67	1529
A <sub>3</sub>	Orange verdatre	> 400	PS	MS	S	MS	PS	PS	450	2.5	1525

**Tableau XXV :** S : soluble, TS : très soluble, PS : peu soluble, MS: moyennement soluble,  $\mu$ : moment magnétique (MB),  $\Lambda_M$ : conductivité molaire dans la DMF (DMSO),  $P_f$  : point de fusion, M: Masse moléculaire.

Complexes, clusters et adduits	Données analytiques trouvées (calculées)			
	C	H	N	V
$[V_3O_5(C_7H_5NO)_3(C_7H_4NO)_3(C_7H_8NO_2)_3].H_2O$ (C <sub>5</sub> ).	54.94 (55)	3.85 (3.88)	09.16 (09.18)	11.12 (11.13)
$Na_4[V_{10}O_{18}(C_7H_4NO)_4(C_7H_5O_2)_4]$ (C <sub>3</sub> ).	36.40 (36.41)	01.95 (01.96)	03.03 (03.05)	27.63 (27.65)
$H_6[V_{10}O_{20}(C_7H_4NO)_2(C_7H_5O_2)_4]$ (C <sub>4</sub> ).	32.39 (32.40)	01.80 (01.81)	01.80 (01.83)	32.78 (32.80)
$Na_4[V_6^{IV}V_4^VO_{22}H_2(OH)_6(C_7H_6O_2)_2(C_7H_5NO)].6H_2O$ (A <sub>2</sub> ).	16.48 (16.50)	02.42 (02.45)	00.92 (00.95)	33.36 (33.39)
$H_6[V_3^{IV}V_7^VO_{25}(OH)_3(C_7H_8NO_2)(C_7H_5NO)_2(C_7H_6O_2)]5H_2O$	22.03 (22.05)	02.43 (02.45)	02.75 (02.78)	33.44 (33.45)

**Tableau XXVI :** Analyse Élémentaire des Composés de vanadium.

La solubilité limitée, pour la plupart de ces composés dans les solvants utilisés, est liée à leur structure polynucléaire que confirme les valeurs très élevées des températures de fusion.

## IV-2-2 Caractérisation des composés d'oxovanadium (IV), (V)-(IV)

### IV-2-2-1 Etude des complexes décanucléaires C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>

Nos complexes décanucléaires, de type clusters, seront étudiés par rapport aux données spectrales de l'oxime, non perturbée par son voisinage, de clusters d'oxovanadium (IV) et de polyanions non réduits ou partiellement réduits avec des rapports  $V^{IV}/V^V \lll 1$ , décrits par une sélection de références [24,25,86,119].

#### IV-2-2-1-1 Etude par spectroscopie IR

L'analyse par IR des complexes décanucléaire bleu - gris de type clusters, couleur qui rappelle celle des ions vanadyles, réalisée de manière qualitative, permet d'établir une correspondance certaine entre eux et d'estimer, la différence qui existe entre leurs spectres et celui de la salicyldoxime ( $H_2L^1$ ).

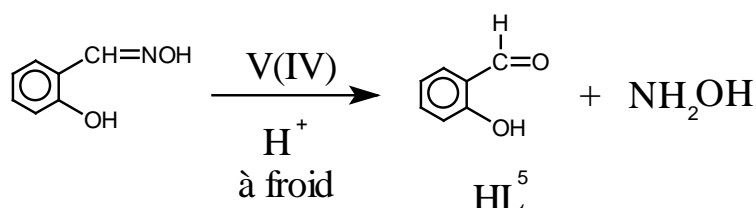
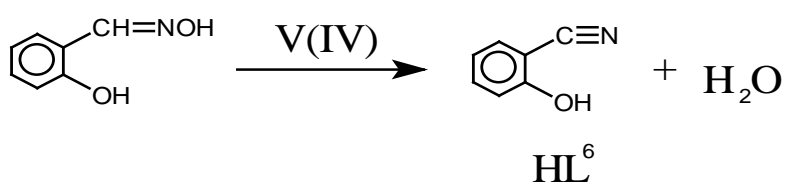
Dans la région 4000-1000  $\text{cm}^{-1}$ , les principales modifications des vibrations des liaisons actives, décelées grâce à la disponibilité de spectres IR de référence de la forme carbonylée ( $\text{HL}^5$ ) (salicylaldehyde) et nitrilée ( $\text{HL}^6$ ) de la salicylaldoxime [120], sont générées principalement par les propriétés acides du vanadium IV.

L'examen des spectres IR des complexes  $\text{Na}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{18}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO})_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_4]$  ( $\text{C}_3$ ) et  $\text{H}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{20}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO})_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_4]$  ( $\text{C}_4$ ), identifiés, notamment, par leur analyse élémentaire, leurs spectres de masse et de RMN  $^{51}\text{V}$ , permet déjà de conclure à la déshydratation et à l'hydrolyse de l'oxime, réactions qui se sont manifestées par l'apparition d'un groupement nitrile sous forme d'un pic fin et intense (2200 et 2210  $\text{cm}^{-1}$ ) et d'une fonction cétone insaturée (1620 et 1625  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les faibles valeurs des fréquences  $\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$  et  $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$  incombent à l'engagement de ces groupements dans des liaisons de coordination.

De plus, l'affaiblissement énergétique du groupement carbonyle est accentué par sa participation dans un système de résonance.

Ces deux transformations synchrones de l'oxime, au sein des deux mélanges réactionnels de synthèse, qui ont abouti à la formation de  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_4$ , sont schématisées comme suit :



Le milieu réactionnel de synthèse satisfait pleinement aux conditions d'acidité expliquant ainsi l'aisance de la formation de HL<sup>5</sup> et HL<sup>6</sup>.

L'implication de ces deux ligands dans des liaisons de coordination stables est à l'origine de l'irréversibilité de l'hydrolyse et de la déshydratation.

L'étude des mêmes spectres, dans le domaine des nombres d'ondes allant de 1000 à 300 cm<sup>-1</sup>, montre des analogies certaines avec ceux des sels et adduits de décavanadate [1,119] et permet d'admettre que nos complexes décanucléaires présentent toutes les caractéristiques requises pour une structure basée sur le noyau [V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]. Les attributions que nous proposons dans cette région de fréquence, où dominant les liaisons vanadium–oxygène, reposent sur la séparation de l'espèce décanucléaire en parties distinctes :

➤ V<sup>IV</sup>=0 dans la région 940- 945 cm<sup>-1</sup>, V–O<sup>2</sup> entre 840 et 850 cm<sup>-1</sup>, et des liaisons V–O<sup>3</sup> et V–OH\* représentées par une bande large et asymétrique dont le maximum se situe autour de 550 cm<sup>-1</sup>. La dégénérescence de cette dernière énergie est souvent rencontrée dans le cas des polyanions protonés.

L'analyse des fréquences  $\bar{\nu}_{V^{IV}}=0$  permet de constater que celles-ci accusent un déplacement bathochrome de l'ordre de 43 cm<sup>-1</sup>, par rapport à celles que nous avons déjà rencontrées dans les sels et adduits décavanadiques ou partiellement réduits. Ce phénomène de glissement bathochrome des liaisons vanadium–oxygène terminal, a été suggéré par certains auteurs pour rendre compte de l'effet trans labilisateur d'atomes d'azote donneurs [47]. Il évoquerait, également, une distorsion tétragonale importante autour des groupements oxo-vanadyles.

Ce résultat pourrait nous conforter dans l'hypothèse d'une incorporation de ligands nitrilés en remplacement d'atomes d'oxygène doublement et triplement pontés, comme le prévoit les résultats de l'analyse élémentaire.

---

<sup>2</sup> oxygène doublement ponté

<sup>3</sup> oxygène triplement ponté

\* groupement hydroxylique doublement et triplement pontés

Nous donnons à titre d'illustration le spectre IR du cluster  $C_3$  pour rendre compte de l'interprétation que nous venons de donner.

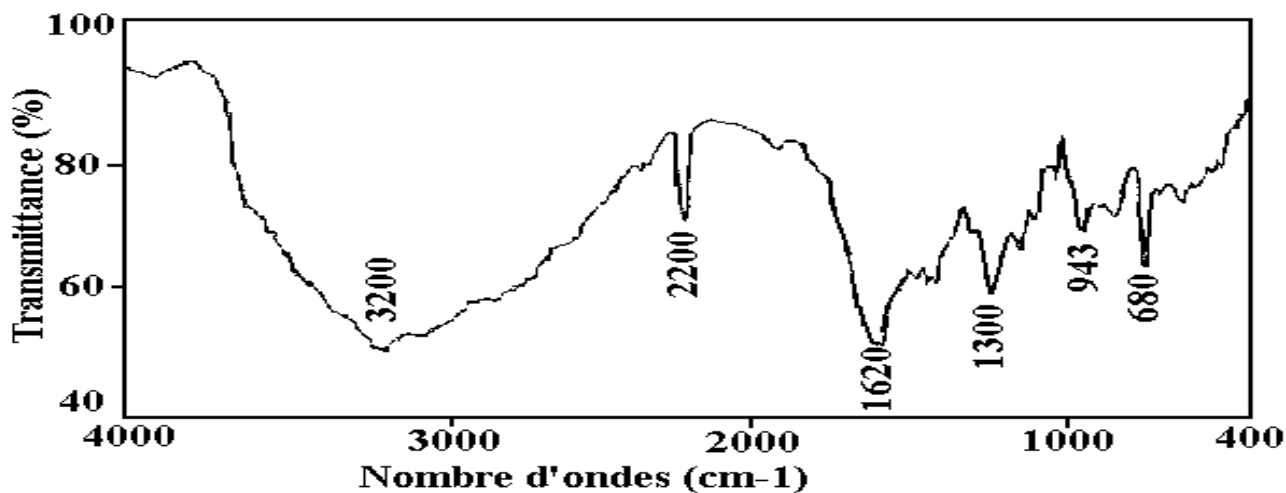


Fig.42 : Spectre IR du cluster  $C_3$  en pastilles de KBr.

#### IV-2-2-1-2 Etude par spectroscopie de RMN du $^1H$

En complément de l'analyse IR, nous avons examiné nos complexes décanucléaires en RMN du proton dans le chloroforme deutéré ( $CDCl_3$ ) et le diméthyle sulfoxide (DMSO).

En effet, malgré la présence de centres  $d^1$  de vanadium, responsables du paramagnétisme de ces molécules, les considérations d'interactions antiferromagnétiques mis en évidence par des mesures magnétiques ( $\mu$  : 1.6-2.4 M.B), ont rendu possible l'obtention des spectres RMN de proton et de vanadium aisément interprétables.

Le spectre RMN  $^1H$  du  $Na_4[V_{10}O_{18}(C_7H_4NO)_4(C_7H_5O_2)_4]$  (Fig.43/c), permet d'observer la disparition du proton porté par le carbone en  $\alpha$  de la fonction oxime, repérable sur le spectre expérimental la salicylaldoxime vers 8.3 ppm, au profit d'un proton plus acide situé autour de 12.5 ppm. Ce dernier semble

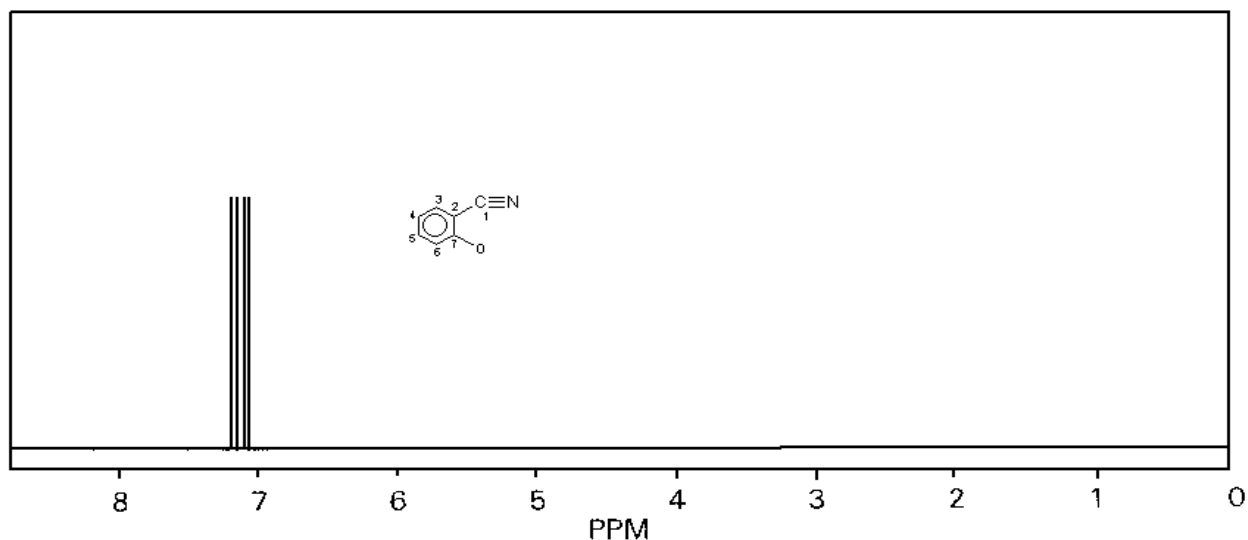
correspondre à l'hydrogène en  $\alpha$  de la fonction cétone de la salicylaldéhyde (HL<sup>5</sup>).

Par ailleurs, la zone 6.5-8 ppm consiste en deux principaux groupes de protons phényles avec une répartition approximative des intensités 4:4 ; ce qui révèle que la sphère de coordination, de chaque ion vanadyle, comprend avec une égale probabilité les deux types de ligands identifiés comme étant la forme nitrilée et carbonylée de l'oxime.

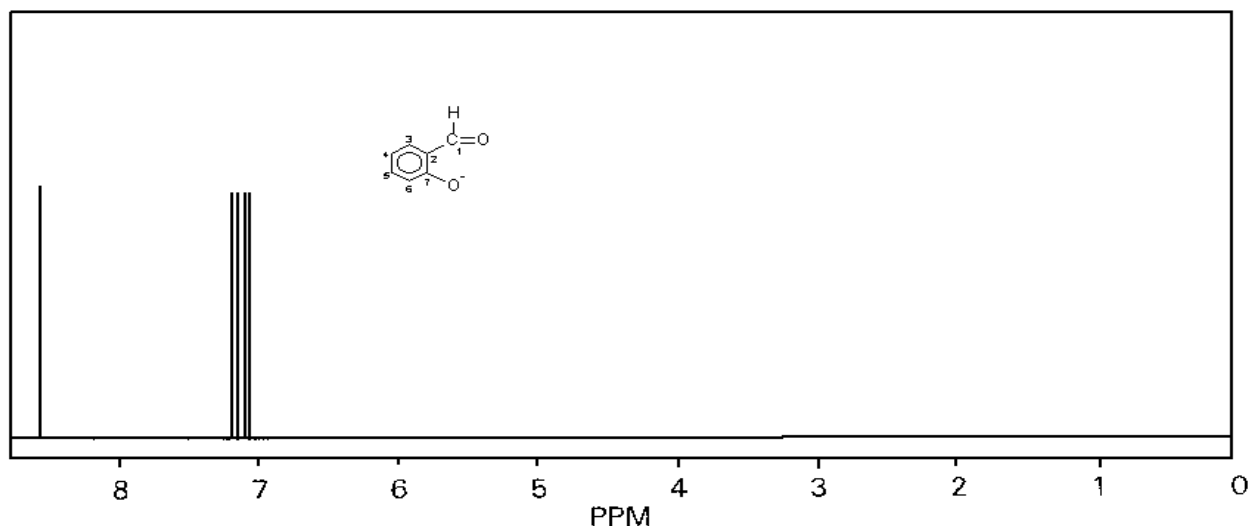
Les protons benzéniques, les plus blindés, conviennent à la forme nitrilée ( $L^6$ ).

Si les déplacements chimiques vers les champs forts (6.5-7 ppm) décrivent les protons de  $HL^6$ , étant donné la forte densité électronique autour de ces noyaux engendrée par le caractère donneur du groupement ( $C\equiv N$ ), ceux qui résonnent vers les plus grands ppm (7.5-8 ppm) s'octroient facilement aux protons aromatiques de la salicylaldéhyde.

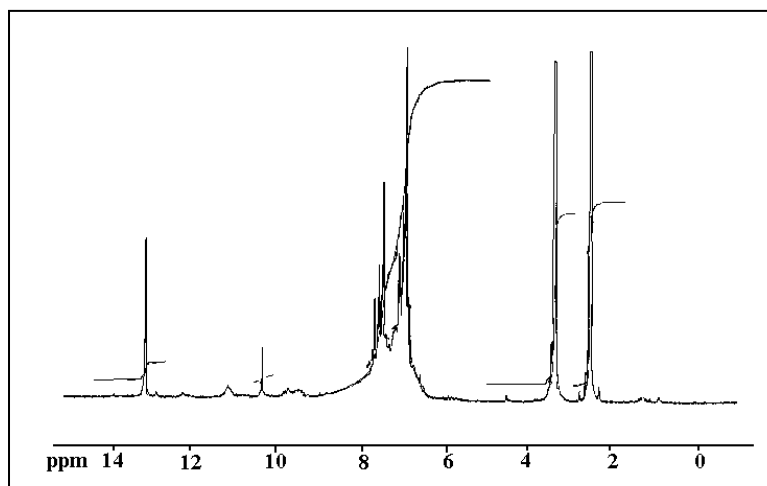
La diminution de la protection électronique, autour de ces protons, s'attribue à l'effet attracteur de la fonction cétone. Notre interprétation est validée par une simulation des spectres RMN du proton des ligands nitrilé (**Fig.43/a**) et carbonylé (**Fig.43/b**), permettant de constater la superposition presque parfaite des spectres expérimentaux et calculés.



**Fig.43/a** : Spectre simulé RMN  $^1H$  de ( $L^6$ ).







**Fig.43/b :** Spectre simulé RMN  $^1\text{H}$  de ( $\text{L}^5$ ).



**Fig.43/c:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du cluster  $\text{C}_3$ .

Le profil des déplacements chimiques, enregistrés sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du cluster  $\text{C}_4$ , est identique à celui de  $\text{C}_3$ . La différence entre les deux spectres réside dans le rapport ligand nitrilé/ ligand carbonylé qui est de  $\frac{1}{2}$  dans  $\text{C}_4$ .

Un tel résultat est logique vu l'acidité du milieu réactionnel de synthèse de ce dernier. Dans le tableau XXVII figurent les principaux déplacements chimiques déduits des spectres expérimentaux des deux systèmes étudiés.

Composés	Déplacements chimiques (ppm) (Intégration)	Attribution
Cluster C <sub>3</sub>	6.5-7 (4 protons )	 (L <sup>6</sup> )
	7-8 (4 protons )	 (L <sup>5</sup> )
	12.5 (1 proton )	H <sub>1</sub> (L <sup>5</sup> )
Cluster C <sub>4</sub>	6.5-7 (4 protons )	 (L <sup>6</sup> )
	7-8 (8 protons )	 (L <sup>5</sup> )
	12.8 (1 proton )	H <sub>1</sub> (L <sup>5</sup> )

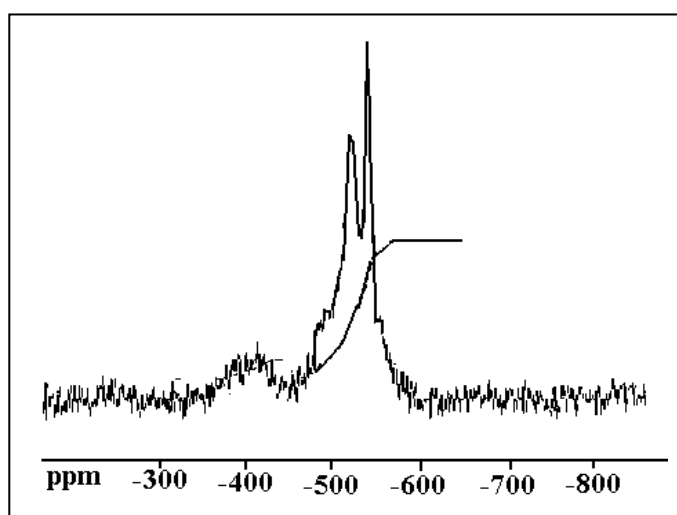
*Tableau XXVII : Résultats de L'étude RMN <sup>1</sup>H.*

#### IV-2-1-3 Etude par spectroscopie de RMN du <sup>51</sup>V

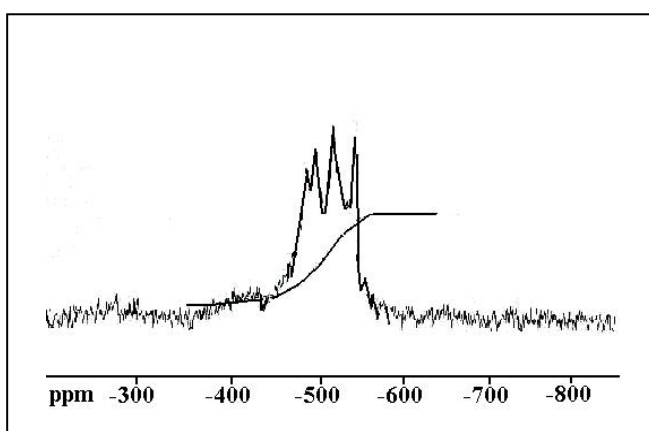
L'identification des complexes décanucléaires par RMN du <sup>51</sup>V, dont les formules proposées sont en excellent accord avec l'analyse élémentaire et les résultats de la spectrométrie de masse, repose sur la grande réceptivité des dit-clusters. Les déplacements chimiques qui apparaissent sur les spectres, tout en confirmant une structure basée sur l'ion décavanadate [26], mettent en évidence le rôle des ligands environnementaux et permet d'apprécier la tenue de nos matériaux face à la polarité du solvant. Donnée à titre représentatif, le spectre RMN du cluster C<sub>3</sub> dans le chloroforme deutéré (**Fig.44/a**), met en évidence trois raies de résonance à  $\delta = -499.83$  ppm,  $\delta = -521.47$  ppm et  $\delta = -549.74$  ppm, dans un rapport d'intensité 2:4:4, respectivement, en conformité avec la nature décanucléaire de notre produit. Cette interprétation reçoit l'approbation de plusieurs auteurs qui excellent par leurs travaux dans le domaine consacré aux polyanions V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>-n</sup> [2,26,39], à la seule différence est que les trois déplacements chimiques enregistrés

sont plus blindés et les largeurs des deux raies à champ fort n'excèdent pas les 100 Hz. Ces observations s'accordent avec une densité électronique intense autour des sites  $d^1$ . Cette densité, nous l'attribuons à la substitution des oxygènes doublement et triplement pontés par des atomes d'azote des ligands nitrilé plus donneurs et à un abaissement de symétrie, conformément aux déductions spectrophotométriques UV-visible.

Dans le DMSO deutéré (**Fig.44/b**), ce même complexe a montré une démultiplication des bandes situées à champ fort qui indiquent une rupture partielle du couplage magnétique vanadium-vanadium.



**Fig.44/a** : Spectre RMN  $^{51}\text{V}$  du cluster  $\text{C}_3$  dans le  $\text{CDCl}_3$ .



**Fig.44/b** : Spectre RMN  $^{51}\text{V}$  du cluster  $\text{C}_3$  dans le DMSO.

Le complexe C<sub>4</sub>, en RMN du <sup>51</sup>V, a présenté un comportement similaire à celui de C<sub>3</sub>. Aussi, nous n'avons pas jugé utile de présenter ses spectres. Le tableau XXVIII regroupe les attributions des raies de résonance magnétique nucléaire du vanadium 51 qui caractérisent C<sub>4</sub> et leurs intégrations respectives.

Attribution	Déplacements chimiques (ppm)	Intégration
4 vanadiums liés aux oxygènes terminaux	-550	2
4 vanadiums liés aux oxygènes doublement pontés	-522	4
2 vanadiums liés aux oxygènes triplement pontés	-499	4

**TableaXXVIII** : Résultats de la RMN du <sup>51</sup>V du complexe C<sub>4</sub>.

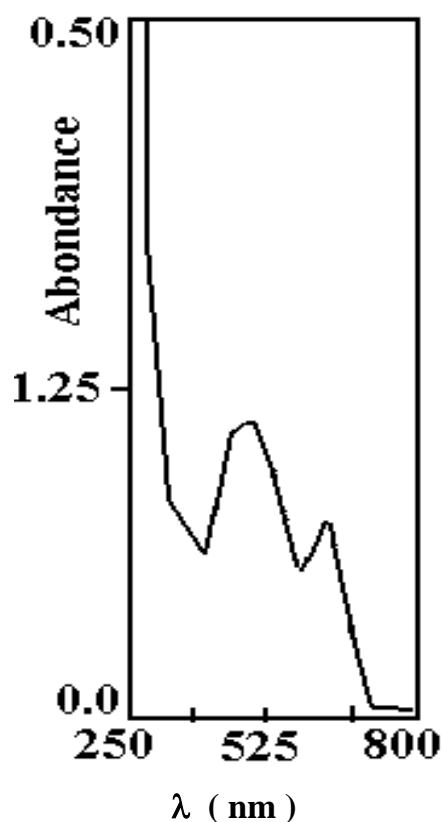
#### IV-2-2-1-4 Etude par spectrophotométrie UV- visible

Dans le domaine du visible, nous notons une analogie immédiate avec les complexes d'ions vanadyles hexacoordinés à forte distorsion tétragonale [47]. Ainsi, entre 400 et 800 nm, les ions vanadyles présents dans chacun des deux clusters, montrent une bande large couvrant le domaine 400-550 nm, qui est l'enveloppe de deux composantes et une raie à 611 nm. Le maximum de la première bande se situant autour de 463 nm ( $\epsilon = 503 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), s'attribue à la transition  $b_2(dx^2 - y^2) \rightarrow a_1(dz^2)$  et l'épaule localisée à 550 nm décrirait la transition  $b_2(dx^2 - y^2) \rightarrow b_1(dx^2 - y^2)$ . L'absorption de plus faible énergie

( $\lambda = 611 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 351 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) correspond à l'excitation  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ . Cette attribution est basée sur l'ordre d'énergie des orbitales d données dans la littérature [40]. L'apparition de 3 énergies dans le visible, conduit à admettre une distortion tétragonale (effet Jahn Teller).

Dans le domaine des grandes énergies, nous notons la présence d'une absorption autour de  $319 \text{ nm}$  ( $\varepsilon = 1.82 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) qui conviendrait au transfert de charge ligand-métal. La forte montée à partir de  $274 \text{ nm}$  ( $\varepsilon = 4.14 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), caractérise probablement les transitions internes aux ligands nitrilés et carbonylés. La bande de transfert de charge oxygène– vanadium (IV), qui habituellement apparaît dans la fourchette  $300\text{-}380 \text{ nm}$ , est masquée par l'absorption de transfert de charge ligand-vanadium. L'absence de bandes d'intervalence, dans le PIR, confirme l'état monovalenciel des deux clusters.

Le spectre UV-visible du  $C_3$ , représenté dans la figure 45, est donné à titre d'exemple.



**Fig. 45 :** Spectre UV-visible du cluster  $C_3$  en solution dans la DMF.

$$C_V = 2.167 \cdot 10^{-4}, l = 5 \text{ cm.}$$

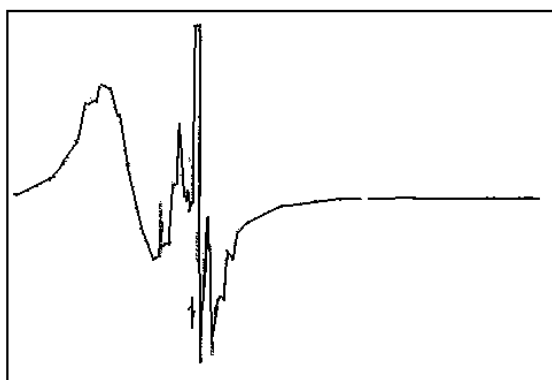
#### IV-2-2-1-5 Etude par spectroscopie de RPE

Les spectres RPE de  $C_3$ , isotypiques de ceux de  $C_4$ , témoignent d'une grande complexité liée à l'évidence à sa nature polynucléaire.

A l'état solide, à 300 et 77 K, les spectres RPE de ce composé présentent, identiquement à  $C_4$ , deux signaux distincts ; un signal anisotrope à structure hyperfine vers les champs forts ( $g_{//} = 1.941$ ,  $A_{//} = 172$  G;  $g_{\perp} = 1.982$ ,  $A_{\perp} = 69$  G), et une raie large et asymétrique centrée sur  $g$  égale à 3.170. L'anisotropie permet de mettre en évidence une distorsion tétragonale ( $|g_{//} - g_{\perp}| = 41$ ) du polyèdre de coordination, tandis que le couplage hyperfin  $A_{iso} = 1/3 (A_{//} + 2A_{\perp}) = 103$  G de l'ion métallique, nous renseigne sur une densité électronique de spin grandement localisée sur celui-ci. Concernant la largeur de la raie située à champ faible (Fig.46), deux sources peuvent y contribuer :

- La relaxation spin-réseau.
- La non résolution de composante hyperfine.

Si l'on admet cette dernière conclusion, ce signal ne serait qu'une continuité du spectre anisotrope en accord avec la nature polynucléaire des dit-systèmes (spin  $> 1/2$ ).



**Fig.46:** Spectre RPE du cluster  $C_3$  à l'état solide et 300K.

Les paramètres spectroscopiques RPE du cluster  $C_4$  sont :  $g_{//} = 1.95$ ,  $A_{//} = 173\text{G}$ ;  $g_{\perp} = 1.99$ ,  $A_{\perp} = 70\text{G}$ ;  $A_{\text{iso}} = 144$ ,  $g_{\text{iso}} = 1.980$ . Ces valeurs montrent une parfaite concordance avec celles déduites du spectre RPE du  $C_{3.}$

#### IV-2-1-6 Etude par voltamétrie cyclique

En voltamétrie cyclique, les complexes décanucléaires ont présenté une série de vagues successives entre +0.2 et -1.3 V/ECS, compatibles avec la réduction de plusieurs centres  $d^1$  (**Fig.47**).

Les quatre réactions électroréductrices, observées sont attribuées comme suit :



$$E_a = -0.45 \text{ V/ECS}$$



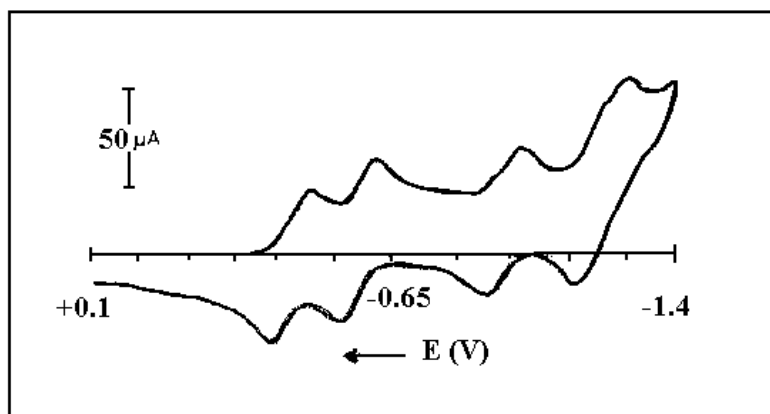
$$E_a = -0.65 \text{ V/ECS}$$



$$E_a = -0.95 \text{ V/ECS}$$



$$E_a = -1.25 \text{ V/ECS}$$



**Fig.47: Voltammogramme** sur cupule de mercure du cluster  $C_3$  en milieu acétonitrile-perchlorate de lithium 0.1M.  $V_{\text{def}} = 100$  mV/s.  
Temps de balayage = 60 s.  $C_V = 5 \cdot 10^{-4}$  M.

Les quatre étapes monoélectroniques réversibles ( $I_c/I_a \approx 1$ ,  $\Delta E = 0.1$  V/ECS) laisse entrevoir une grande stabilité du degré IV.

Cette proposition est conciliable avec la variété de composés étudiés dans cette thèse, dans laquelle le vanadium tend à acquérir cet état de valence.

#### IV-2-2-2 Etude du complexe $C_5$

##### IV-2-2-2-1 Etude par spectroscopie IR

Comme les deux clusters précédants le complexe tricationique ( $C_5$ ) montre l'apparition de nouvelles vibrations qui caractérisent des groupements nitriles coordonné ( $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}} = 2096 \text{ cm}^{-1}$ ) et libre ( $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}} = 2229 \text{ cm}^{-1}$ ) (**Fig.48**).

Ces modes vibrationnels absents dans le spectre de l'oxime incoordinée, renseignent de façon évidente sur la nature de la réaction qui les a produites.

Il s'agit d'une réaction de déshydratation de la salicylaldoxime dont le schéma réactionnel a déjà été mentionné dans le paragraphe (IV.2.2.1.1).

L'intensité de la fréquence C=N est affaiblie, mais il n'en demeure pas moins qu'il existe une certaine quantité du ligand à l'état d'oxime, non perturbée par les

propriétés acides du vanadium (IV) et dont la proportion, peuvent être évaluées par une étude de résonance magnétique nucléaire du proton.

Les modes de vibration, associés à  $\bar{\nu}_{\text{V=O}}$ , apparaissent à des fréquences 980 et 972  $\text{cm}^{-1}$ , plus fortes que celles des liaisons V-O-V qui se situent à 870  $\text{cm}^{-1}$ .

Le dédoublement des énergies des liaisons V=O pourrait signifier qu'il y ait deux groupements V=O de forces différentes, montrant que  $\bar{\nu}_{\text{V=O}}$  est influencée par l'état de valence du cation. Elle décroît dans le sens  $\text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$  conformément au fait que les interactions  $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$  soient moins polarisées que les liaisons  $\text{V}^{\text{V}}=\text{O}$ .

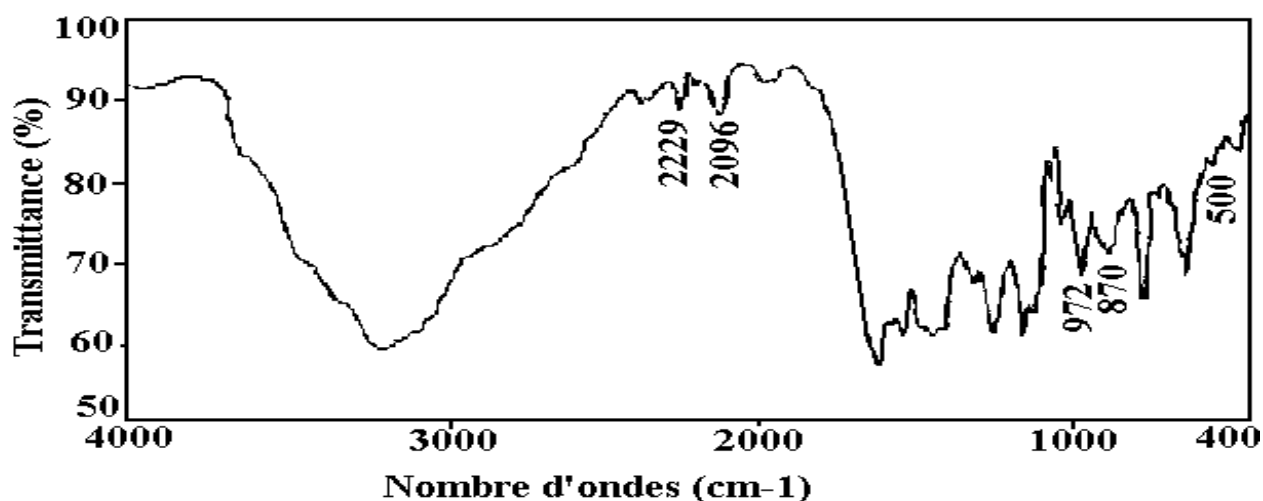
Un tel résultat montre l'absence de couplage  $d^0-d^1$  dans ce complexe.

La liaison N-O qui, normalement, vibre dans le même domaine de fréquence que les groupements oxo est totalement masquée par la bande d'absorption de ces derniers.

Dans les régions de plus faibles énergies, s'observe les interactions ligand-métal telles que V-N( $\equiv$ C) ( $\bar{\nu} = 520 \text{ cm}^{-1}$ ), V-O ( $\bar{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$ ) et V-N(=C) ( $\bar{\nu} = 420 \text{ cm}^{-1}$ ) [120]. Le classement est en accord avec les résultats de la RMN du  $^{51}\text{V}$  qui indique une interaction azote-vanadium reflétant le fort degré de covalence de la liaison V-N, dans le plan contenant l'axe de la molécule.

La présence de groupements hydroxyliques associés dans ce composé est repérée par une large bande entre 4000 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

La raie à 1606  $\text{cm}^{-1}$  décrit une liaison hydrogène forte ; celle-ci pourrait être à l'origine de la stabilité d'une telle structure.



**Fig.48** : Spectre IR du complexe  $C_5$  en pastille de KBr.

#### IV-2-2-2-2 Etude par spectroscopie de RMN du $^1H$

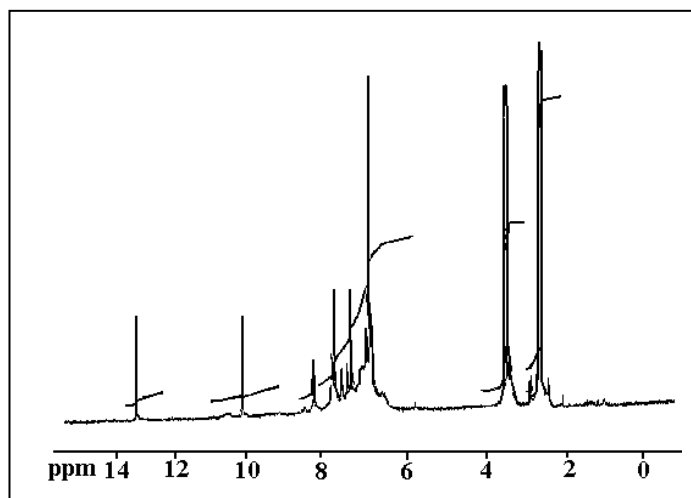
En RMN du proton (**Fig.49**), le singulet à champ faible ( $\delta = 13.5$  ppm) résulte d'une liaison hydrogène forte au sein du complexe étudié, remarque parallèle à celle déjà faite par l'étude IR concernant la bande de vibration à  $1606\text{ cm}^{-1}$ .

On observe, aussi, la présence de deux autres singulets à 10.3 et 8.5 ppm, correspondants aux protons hydroxylique oximique et porté par le carbone en  $\alpha$  de la fonction oxime respectivement, qui mettent en évidence la coordination de la salicylaldoxime, inaltérée, à chacun des centres métalliques.

Par ailleurs, nous notons, dans la région des protons des groupements phényles (8-6.5 ppm), deux massifs distincts pouvant décrire les hydrogènes de l'oxime et de sa forme nitrilée.

Le rapport des intensités de ces quatre principaux types de protons est de 1 : 1 : 1 : 4 : 8 des plus déblindés aux plus blindés.

Une telle intégration qui prévoit deux ligands  $HL^6$  pour un ligand  $H_2L^2$  dans la sphère de coordination de chaque ion vanadium, paraît conforme aux prévisions IR. Une optimisation de cette interprétation est obtenue au moyen de spectres simulés.



**Fig.49** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{C}_5$  en milieu  $\text{DMSO}$ .

#### IV-2-2-2-3 Etude par spectroscopie RMN du $^{51}\text{V}$

L'analyse élémentaire, le spectre de masse et les spectroscopie IR et RMN  $^1\text{H}$  ont indiqué la présence du trimère  $[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_5\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})_3(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO})_3(\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2)_3].\text{H}_2\text{O}$ .

La situation des deux types de vanadium, dans le solide de configurations  $d^0$  et  $d^1$  est clairement déterminée par le spectre RMN du  $^{51}\text{V}$  (**Fig.50**). Les deux déplacements isotropiques observés à  $\delta = -538.3$  ppm (2 atomes de vanadium) et  $\delta = -612.11$  ppm (1 atome de vanadium) s'associent avec les degrés V et IV respectivement.

En effet, une caractéristique commune dans les spectres RMN du métal des composés de métaux de transition dans l'état de configuration  $d^0$  est l'augmentation sensible de leur blindage avec celle de l'électronégativité des atomes donneurs portés par les ligands chélatents.

Un abaissement de valence, d'une unité, devrait contrecarrer cette corrélation linéaire entre le pouvoir polarisant des atomes métalliques et la densité électronique

de l'atome donneur. Un tel raisonnement peut par conséquent s'appliquer ici et justifierait le choix de nos attributions.

Les données fournies par la résonance magnétique nucléaire du  $^{51}\text{V}$ , lorsque l'étude de ce complexe est menée en solution dans le chloroforme deutéré et le DMSO, ont montré également l'absence de couplage magnétique entre les ions vanadyles et l'ion vanadique.

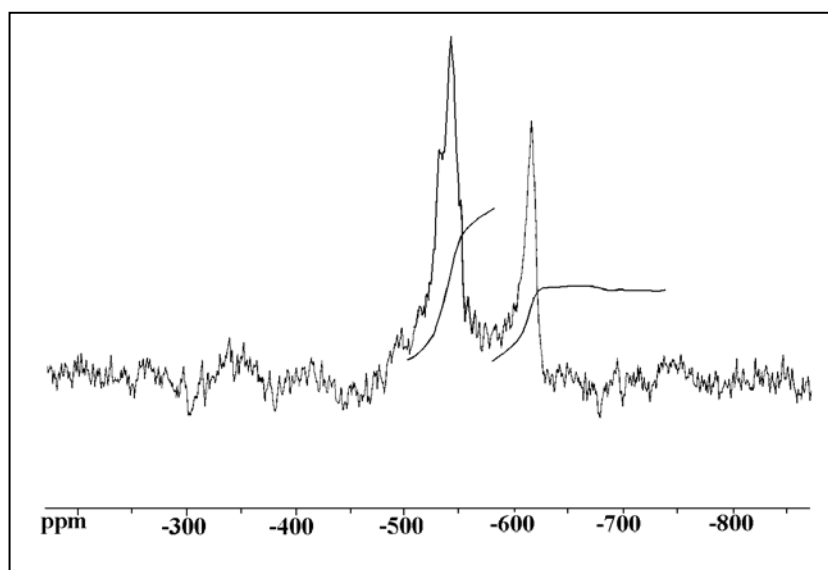


Fig.50 : Spectre RMN  $^{51}\text{V}$  du complexe  $\text{C}_5$  en solution dans le DMSO.

#### IV-2-2-2-4 Etude par spectrophotométrie UV-visible

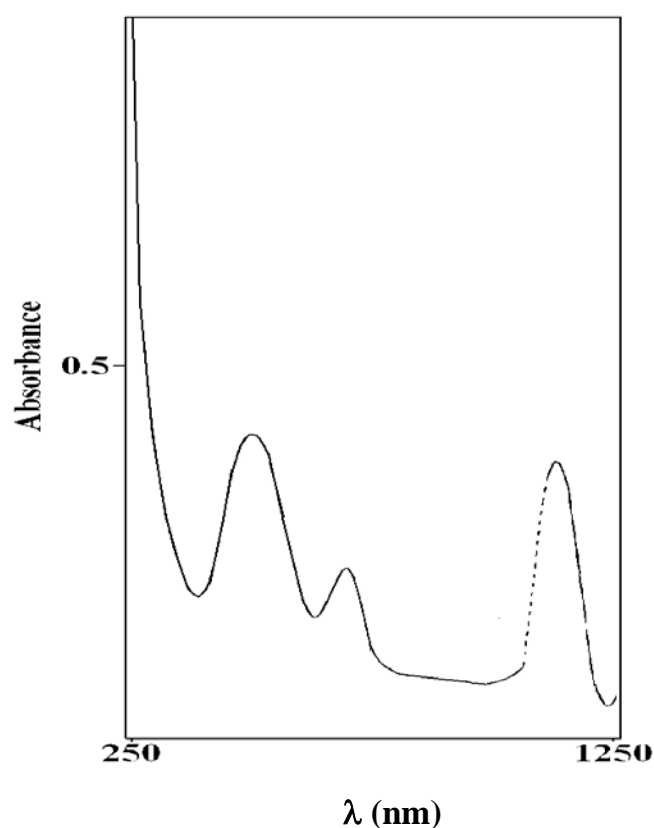
Un fort transfert électronique dirigé, depuis le ligand vers le cation est présent dans le spectre (**Fig.51**) et se manifeste sous forme d'épaule à 275 nm ( $\epsilon = 108 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Les deux absorptions situées dans le visible décrivent les transitions:

$$\left\{ \begin{array}{l} dxy \rightarrow dxz, yz \quad (\lambda = 487 \text{ nm}, \epsilon = 289.66 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}). \\ dxy \rightarrow dx^2 - y^2 \quad (\lambda = 681 \text{ nm}, \epsilon = 128.28 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}). \end{array} \right.$$

Elles correspondent à un système  $d^1$  dans une symétrie  $C_{4v}$ .

Le spectre UV est dominé par la transition d'intervalence  $V^{IV} \rightarrow V^V$  qui se manifeste sous forme d'une forte absorption autour de 1100 nm ( $\epsilon = 1340.34 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), et qui confère à notre échantillon un caractère bivalentiel [104].



**Fig. 51:** Spectre UV-visible du complexe  $C_5$  en solution dans la DMF

(Domaine UV-Visible  $C_M = 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $l = 5 \text{ cm}$ ).

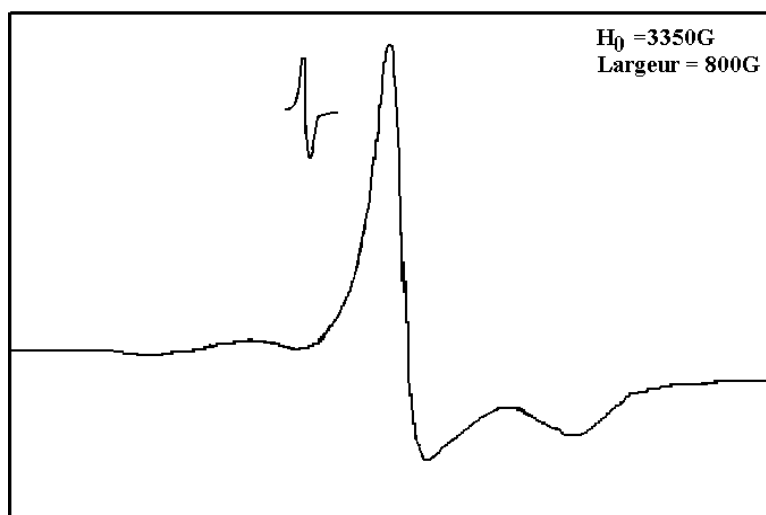
(Domaine PIR  $C_M = 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $l = 1 \text{ cm}$ ).

#### IV-2-2-2-5 Etude par RPE

A l'état solide, le spectre RPE du complexe  $[V_3O_5(C_7H_5NO)_3(C_7H_4NO)_3-(C_7H_8NO_2)_3]$ , réalisé à 300 et 77 K, adhère totalement avec une structure isotropique à symétrie axiale (**Fig.52**). Deux paramètres sont accessibles aux mesures ; il s'agit de  $g_{//}=1,930$  et  $g_{\perp}= 1.95$ . Le facteur de Landé  $g$  s'en déduit :  $g=1/3[g_{//}+2g_{\perp}]=1,940$ .

D'après ces résultats, il s'ensuit que l'on peut admettre :

- La localisation de l'électron célibataire sur la  $3d_{xy}$  ( $g_{//} < g_{\perp}$ ).
- Une élongation tétragonale prononcée, d'ailleurs plusieurs auteurs s'accordent à dire qu'une augmentation de la tétragonalité entraîne une diminution de  $g_{//}$  et  $g_{\perp}$  et par déduction de  $g$  par rapport à la valeur 2.0023. .



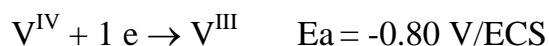
**Fig.52** : Spectre RPE du composé  $C_3$  à l'état solide et à 300K.

#### IV-2-2-2-6 Etude par voltamétrie cyclique

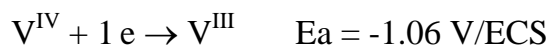
Le complexe  $C_5$  se réduit en deux étapes monoélectroniques qui paraissent quasi-réversibles (**Fig.53**).

Les deux vagues d'égales intensités correspondraient à la réduction successive des atomes de vanadium (IV) présents dans le trimère. Le vanadium (V) fortement électroaccepteur se réduit à des potentiels positifs inobservables sur une électrode à cupule de mercure.

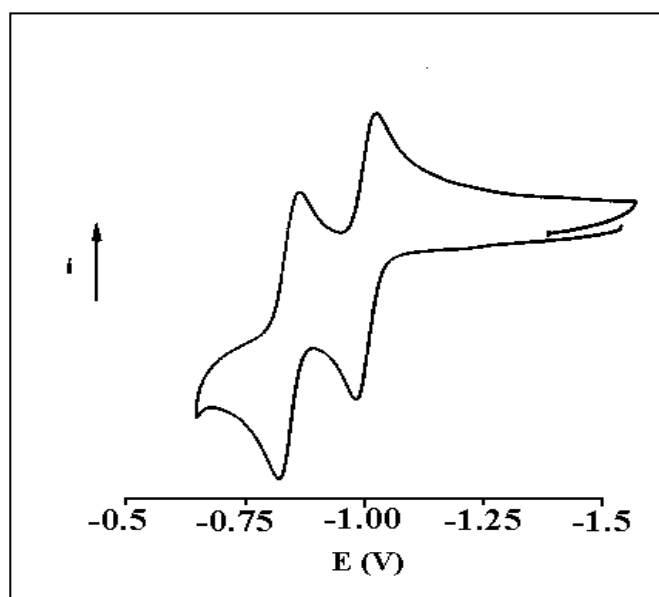
Le transfert d'électrons par voie électrochimique peut être schématisé comme suit:



$$E_c = -0.85 \text{ V/ECS}$$



$$E_c = -1.00 \text{ V/ECS}$$



**Fig.53 : Voltammogramme** sur cupule de mercure du complexe  $C_5$  en milieu acétonitrile-perchlorate de lithium 0.1M.  $V_{\text{def}} = 100 \text{ mV/s}$ . Temps de balayage = 60 s.

#### IV-2-2-3 Etude des composés à base de décavanadate (Adduits $A_2$ et $A_3$ )

Nous présenterons dans ce qui suit, les résultats de l'étude spectroscopique et électrochimique des adduits  $A_2$  et  $A_3$ . Nous les comparerons à ceux que nous avons obtenu avec l'adduit  $A_1$  et les clusters et à l'aide de remarques personnelles, nous essayerons d'établir une corrélation entre les conditions opératoires de leurs synthèses respectives et l'évolution structurale de l'oxime.

##### IV-2-2-3-1 Etude par spectroscopie IR

Entre  $4000$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , les vibrations enregistrées dans  $A_2$  et  $A_3$  concordent à quelques modifications près, avec celles des spectres des clusters.

En effet, hormis le pic supplémentaire à  $1570 \text{ cm}^{-1}$  dans  $A_3$ , attribuable à la liaison  $C=N$  de l'oxime, les spectres de  $A_2$  (**Fig. 54**) et  $A_3$  (**Fig.55**) présentent tous deux le même profil caractéristique d'une réaction d'hydrolyse, singularisée par une vibration cétone autour de  $1640 \text{ cm}^{-1}$  et de déshydratation identifiable par un groupement nitrile repéré par sa fréquence à  $2229 \text{ cm}^{-1}$ .

Cette remontée de fréquence  $\bar{\nu}_{C=O}$  et  $\bar{\nu}_{C=N}$ , par rapport à celles de clusters est prévisible, étant donné leur non implication dans des liaisons de coordination. En dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , le squelette de l'anion  $V_{10}O_{28}^{-x}$  reste voisin de celui de  $A_1$  puisque l'on retrouve l'ensemble des caractéristiques dues aux mouvements de ce dernier.

Les vibrations d'extension correspondant aux liaisons  $V=O$  se dédoublent pour  $A_2$  et  $A_3$  (de  $990\text{ cm}^{-1}$  dans  $A_1$ , elles deviennent  $1000$  et  $950\text{ cm}^{-1}$  dans  $A_2$  et  $990$  et  $953\text{ cm}^{-1}$  dans  $A_3$ ).

Corrélées au degré d'oxydation de vanadium et par conséquent à son effet polarisant, les vibrations autour de  $1000$  et  $950\text{ cm}^{-1}$  s'attribuent respectivement aux liaisons  $V^V=O$  et  $V^{IV}=O$ .

Dans le domaine de plus faibles énergies, les spectres de  $A_2$  et  $A_3$  restent très similaires à celui de  $A_1$ .

De ce fait, le raisonnement fait pour l'ensemble des pics enregistrés entre  $900$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  dans  $A_1$  peut s'appliquer ici.

Une rétrospective des résultats IR que nous venons de commenter est indiquée dans le tableau XXIX.

Composés	$\bar{\nu}_{C\equiv N}$	$\bar{\nu}_{C=O}$	$\bar{\nu}_{C=N}$	$\bar{\nu}_{V^V=O}$ $\bar{\nu}_{V^{IV}=O}$
<b>Adduit <math>A_2</math></b>	2220	1642	—	1000 950
<b>Adduit <math>A_3</math></b>	2229	1640	1570	990 953

**Tableau XXIX:** Résultats de l'étude IR.

A la lecture des données IR, la présence de la salicylaldoxime inaltérée dans la structure de  $A_3$  peut paraître a priori logique vu que la durée de synthèse de ce produit n'a pas dépassé les 48 heures. Le temps semble être insuffisant pour une transformation totale de l'oxime.

De plus, la présence simultanée, dans ces composés, d'un système métallique polyanionique à base de  $V_{10}O_{28}$  et de ligands organiques ne peut s'expliquer que sur la base d'une liaison hydrogène forte entre les oxygènes basiques de  $V_{10}O_{28}^{-x}$  et les protons acides de la salicylaldoxime et de ses formes dérivées.

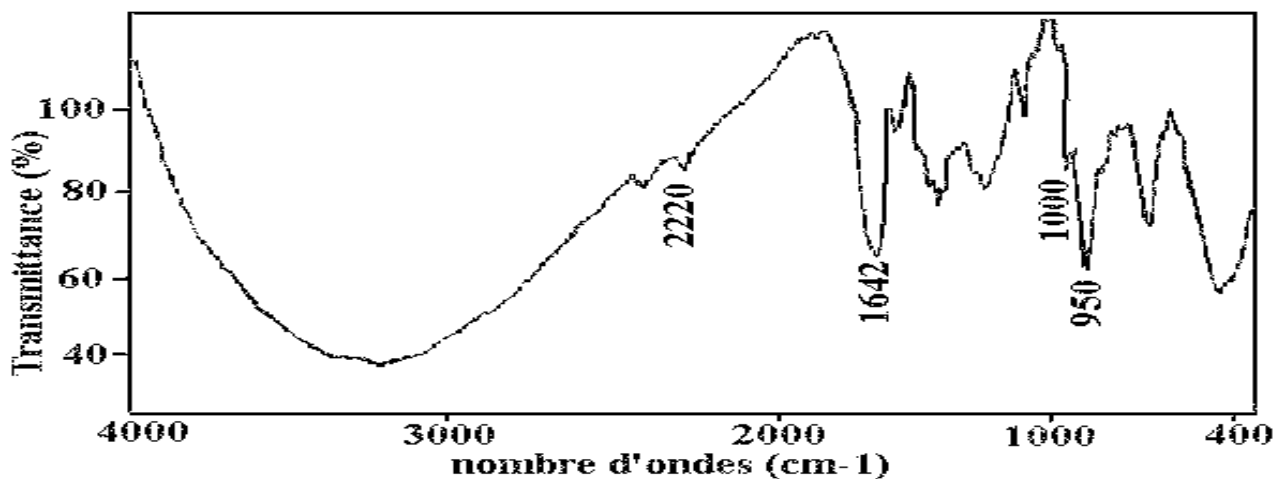


Fig.54 : Spectre IR de l'adduit A<sub>2</sub> en pastille de KBr.

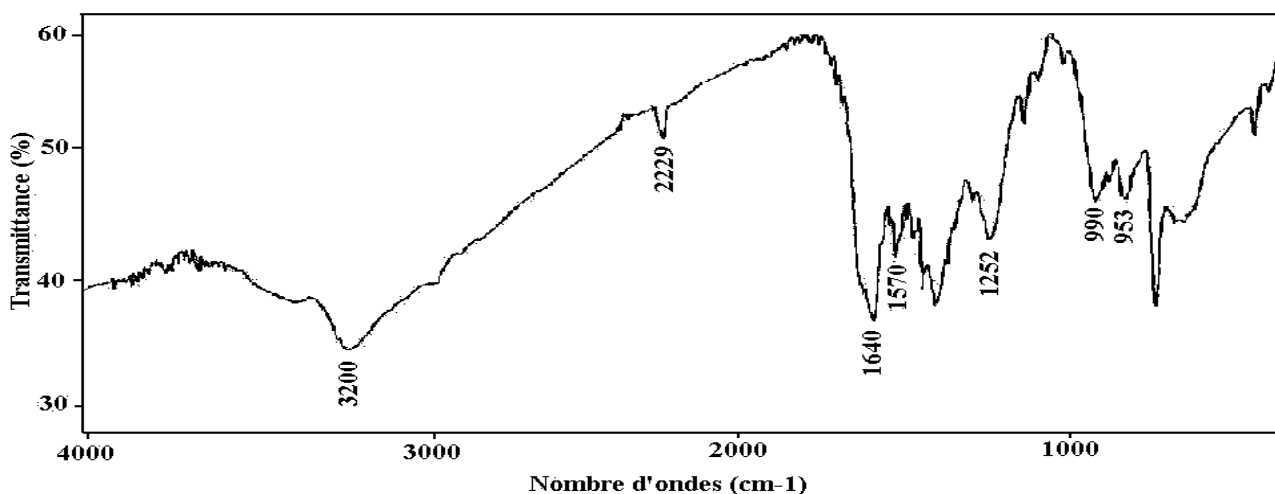


Fig. 55 : Spectre IR de l'adduit A<sub>3</sub> en pastille de KBr.

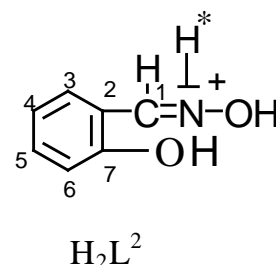
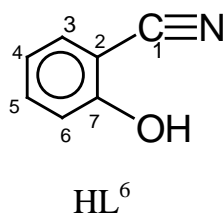
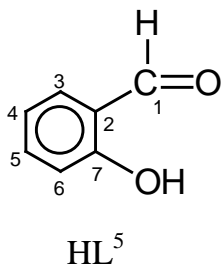
### IV-2-2-3-2 Etude spectroscopie de RMN du $^1\text{H}$






Nous avons porté sur la figure 56 les spectres protoniques de  $A_2$  et  $A_3$  enregistrés dans le DMSO. Ceci montre qu'il est possible de discriminer et de localiser les différents types de protons.

On remarque que les signaux des protons dans le domaine 6.5-8ppm, consistant en trois massifs pour  $A_3$  et deux massifs pour  $A_2$  avec plusieurs raies venant de la non équivalence des hydrogènes, sont bien résolus, mais qu'il n'existe pas de simple signaux lorentziens comme le montre les spectres simulés.

Les autres pics, à champ plus faible, sont des singulets.

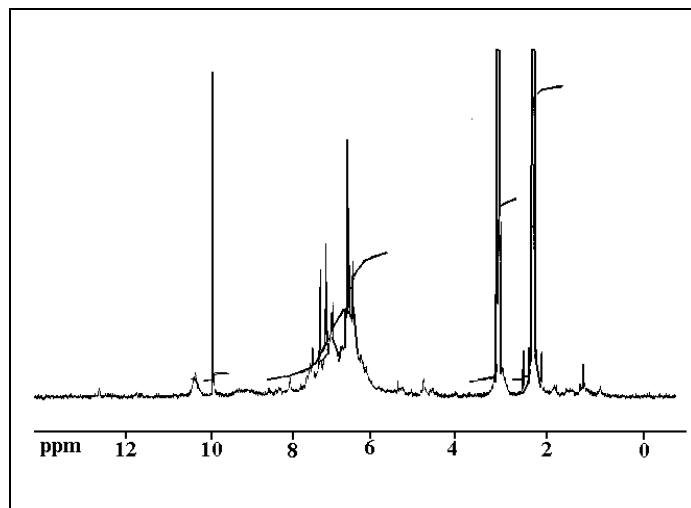
Les déplacements chimiques et leurs attributions, conformes aux structures données ci- après sont consignés dans le tableau XXX.



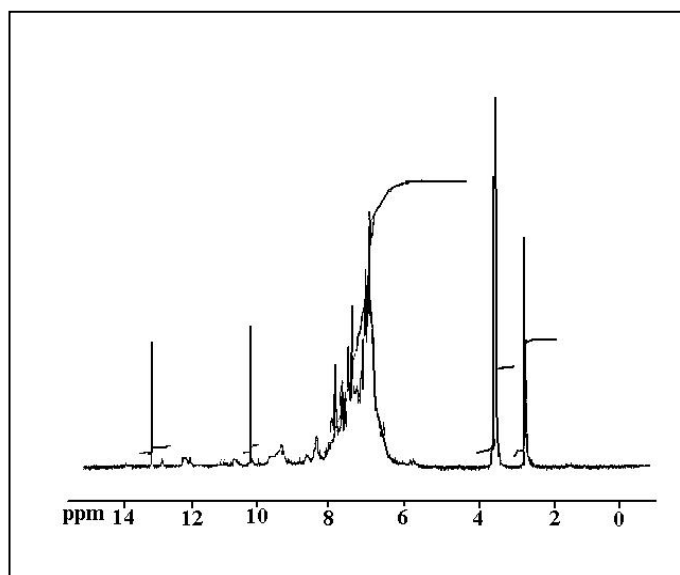
Composés	Déplacements chimiques (ppm) (Intégration)	Attribution
Adduit A <sub>2</sub>	8-7.5 (8 protons ) 7.5-6 (4 protons ) 10.2 (1 proton )	 (HL <sup>5</sup> )  (HL <sup>6</sup> ) H <sub>1</sub> (HL <sup>5</sup> )
Adduit A <sub>3</sub>	13 (1 proton) 10.2 (1 proton) 8.3 (1proton)  8-7.5 (8 protons )  7.5-7 (4 protons )  7-6.5 (4 protons )	H <sub>1</sub> (HL <sup>6</sup> ) H <sub>1</sub> (HL <sup>5</sup> ) H <sub>1</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> )   (HL <sup>6</sup> )   (HL <sup>5</sup> )   (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> )

**Tableau XXX : Résultats RMN <sup>1</sup>H de A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>.**

En allant des champs faibles vers les champs forts, le spectre de A<sub>2</sub> (**Fig.56**) comporte 6 principaux déplacements chimiques avec la répartition 1 :1 :1 :4 :4 :8. La structure de l'adduit A<sub>3</sub> peut être expliquée si l'on admet que la proportion du ligand nitrilé (HL<sup>6</sup>) est 2 fois plus grande que celle de l'oxime et de la salicylaldéhyde (HL<sup>5</sup>) respectivement. Quant au spectre RMN de A<sub>3</sub> (**Fig.57**), le rapport des intensités mentionnée dans le tableau XXVIII montre que la forme nitrilée et hydrolysée de l'oxime se forment en proportions égales.



**Fig.56** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'adduit  $\text{A}_2$  dans le DMSO.



**Fig.57** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'adduit  $\text{A}_3$  dans le DMSO.

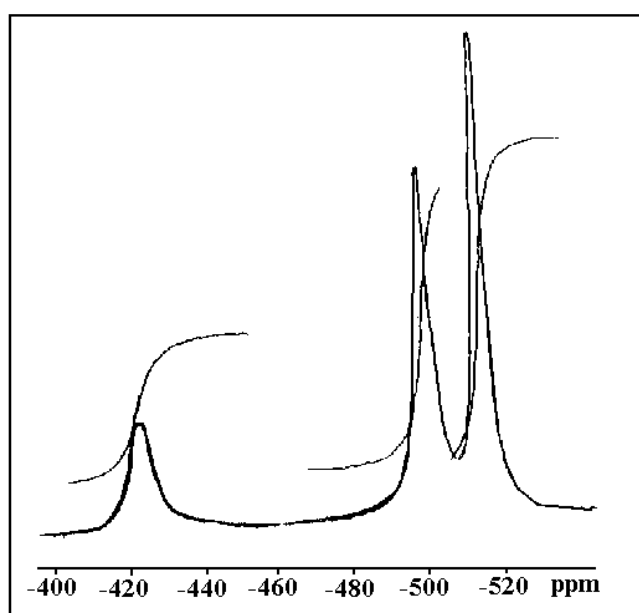
#### IV-2-2-3-3 Etude par spectroscopie RMN du $^{51}\text{V}$

Après l'étude détaillée en résonance magnétique nucléaire du  $^{51}\text{V}$ , menée sur les composés décanucléaires, nous allons brièvement examiner le cas des adduits  $\text{A}_2$  et  $\text{A}_3$ , analogues à  $\text{A}_1$ .

Nous présentons sur la figure 58, le spectre RMN du  $^{51}\text{V}$  à l'état solide, très similaire à celui de  $\text{A}_3$ , en indiquant les valeurs des trois déplacements chimiques enregistrés et leurs intégrations respectives, que nous signalons entre parenthèses.

Un tel spectre est une preuve substantielle de la nature décanucléaire des systèmes sujets à discussion. Cette polynucléarité a effectivement pu être précisée par spectrométrie de masse qui nous a permis de repérer les pics pseudo-moléculaires à "M+1" = 1530 gr/mole pour  $\text{A}_2$  et 1526 g/mole pour  $\text{A}_3$ .

Les spectres RMN de ces mêmes systèmes, réalisés en solution dans le  $\text{CDCl}_3$  et le DMSO, ont révélé également la présence de trois raies de résonance spécifiques à l'ion décavanadate qui suggère le maintien d'un tel édifice en solution.



**Fig. 58:** Spectre RMN  $^{51}\text{V}$  de l'adduit  $\text{A}_3$ .

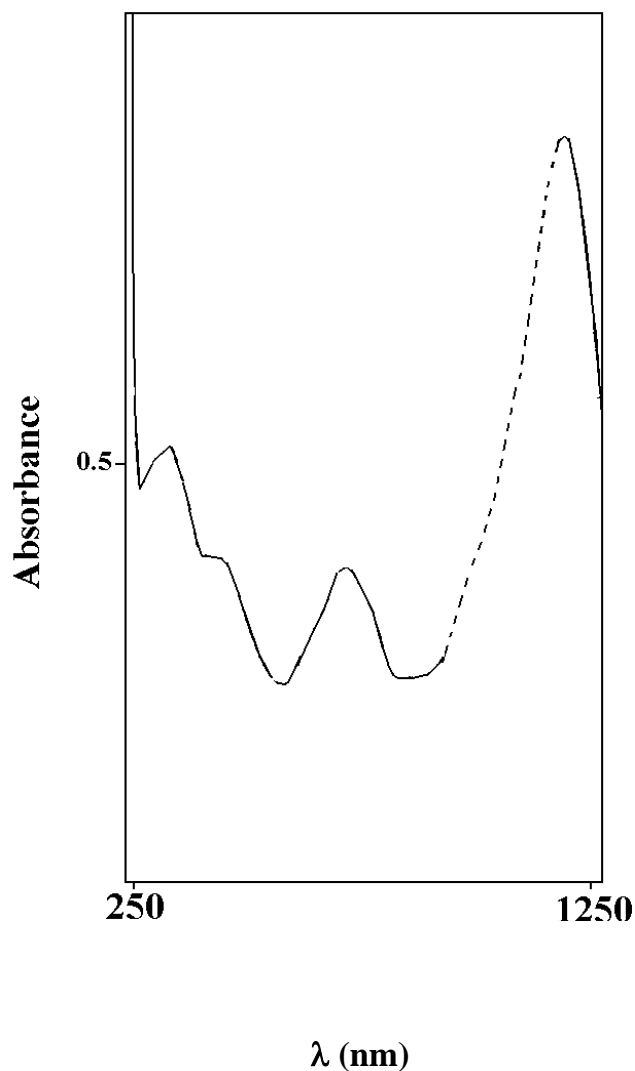
( $\delta = -420$  ppm, 2V;  $\delta = -500$  ppm, 4V;  $\delta = -515$  ppm, 4V).

#### IV-2-2-3-4 Etude par UV-visible

Les composés  $\text{A}_2$  et  $\text{A}_3$  sont des adduits à valence mixte V(IV)-V(V) comme le confirme le spectre électronique d'absorption de  $\text{A}_2$  donné à titre d'exemple (**Fig.59**).

Comme son homologue  $A_1$ ,  $A_2$  présente deux transitions d-d situées vers 450 nm ( $\epsilon = 262 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 750 nm ( $\epsilon = 401 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et d'une bande d'intervalle à  $1075 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 580 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

La montée vers 250 nm relève de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  propre au ligand.



**Fig.59** : Spectre spectrophotométrique **UV-visible** des **adduits** dans La **DMF**.

$$C_M = 2.62 \text{ M}, l = 5 \text{ cm}.$$

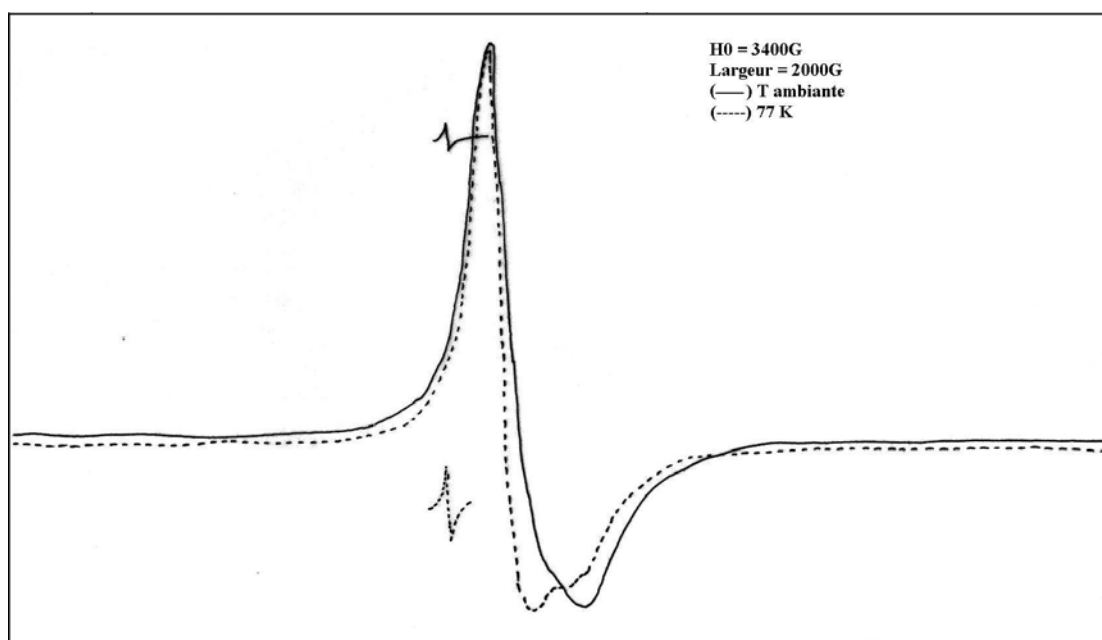
#### IV-2-2-3-5 Etude par spectroscopie de RPE

L'expérience de RPE, effectuée à 300K sur des échantillons polycristallins de  $A_2$  et  $A_3$ , de moments magnétiques respectifs  $1.67$  et  $2.5 \mu\text{B}$ , valeurs consiliables

avec un couplage antiferromagnétique puissant entre les sites  $d^1$  [25], a montré une seule raie isotropique avec une distance pic à pic de 162G.

L'analyse des courbes de résonance de  $A_2$  et  $A_3$  isotypiques (**Fig.60**), de paramètres spectroscopiques  $g=1.940$ , confirme l'idée d'une puissante interaction d'échange ; celles-ci ont dans leur portion centrale une forme lorentzienne et conservent aux extrémités une forme gaussienne, une telle situation est spécifique de l'interaction d'échange.

A la température de l'azote liquide et toujours à l'état solide, l'allure de la courbe est conservée avec une légère augmentation du facteur de Landé  $g$  de 0,01. Dans les deux cas, l'écart de  $g$  par rapport à  $g$  de l'électron libre (2,0023), souligne l'importance du couplage spin-orbite.



**Fig.60** : Spectre RPE des adduits à l'état solide.

### III-2-2-3-6 Etude par voltammétrie cyclique

L'électroréduction de  $A_2$  et  $A_3$  s'est traduit par 3 vagues successives caractérisant la réduction de 3 atomes de vanadium (IV) autour de -0.45, -0.7 et -0.98 V/ECS avec mise en jeu d'un seul électron [25] et un seul signal anodique vers -0,9 V/ESC.

### IV-3 Conclusion

En définitive, des conclusions intéressantes ont pu être obtenues par corrélation des données structurales et de composition au moyen de la spectroscopie IR, UV-visible, RMN du  $^1\text{H}$  et  $^{51}\text{V}$ , et de l'analyse élémentaire. La relation structure-conditions opératoires, montre que la stabilité des complexes polynucléaire a été favorisée par l'utilisation de la voie hydrothermale. Ceux ci sont suffisamment stables pour avoir été isolés à l'état solide et caractérisés par de multitechniques.

D'une utilité réelle, s'est avéré la comparaison des résultats expérimentaux accessibles, avec des études antérieures obtenues par application de la diffraction RX. Tout le long de cette thèse, nous avons montré que les méthodes spectroscopiques, utilisées, sont compétitives avec la DRX, pour ce qui est de la résolution structurale.

# **Conclusion Générale**

## Conclusion générale

Les trois voies de synthèse décrites dans cette thèse, en l'occurrence, classique, électrochimique et hydrothermale ont mis en évidence l'effet des paramètres d'influence tels que la concentration, le pH, le temps de réaction et la température, sur la structure des produits obtenus.

### ➤ *En synthèse classique :*

Deux complexes oxopontés  $C_1$  et  $C_2$  et un adduit de décavanadate  $A_1$  à ligands mixtes ont été isolés par réaction directe entre la salicylaldoxime et les degrés d'oxydation II, III et IV respectivement.

Les résultats obtenus ont montré des perturbations structurales de l'oxime, révélatrices des propriétés réductrices des états d'oxydation II et III du vanadium et catalytique du degré IV de ce même métal.

### ➤ *En électrosynthèse :*

Deux composés de coordination radicalaires d'ions vanadiques et un complexe à valence mixte  $V^V/V^{IV}$ , ont été isolés par électro-oxydation, à potentiel constant.

Un des principaux facteurs, qui a concouru à la rupture hétérolytique de la liaison V-O pontante, est probablement la polarité de l'acétonitrile.

Une confirmation de l'état radicalaire de nos systèmes a été vérifiée dans un processus de polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle.

### ➤ *En synthèse hydrothermale :*

Nous avons réussi, notamment, à préparer les termes d'une famille de nouveaux complexes decanucléaires de type clusters avec des rendements satisfaisants.

La particularité de ces composés est due à la présence exclusive de centres paramagnétiques  $d^1$  du vanadium.

Les réactions d'hydratation et d'hydrolyse de l'oxime ont été identifiées, conduisant à la formation de ligands nitrilés et carbonylés dans l'environnement immédiat des ions vanadyles.

➤ *En plan structurale :*

### **En I.R**

Selon la voie de synthèse empruntée des réactions de réarrangement, d'hydrolyse, de déshydratation de la salicylaldoxime et de transfert électronique dirigé du vanadium vers l'oxime ont été caractérisés par un ensemble de vibrations fondamentales.

La nature polynucléaire oxo-pontée des espèces métalliques a été observée .

La disponibilité des spectres de référence a confirmé les interprétations avancées.

### **En spectrophotométrie UV-visible**

Les déformations des états fondamentaux dues à la dégénérescence des orbitales  $d$  se sont confirmées par l'apparition de trois transitions  $d-d$  situées dans la fourchette 450-850nm (effet Jahn-Teller). Les spectres électroniques d'absorption des composés à valence mixte sont dominés par une forte absorption dans le PIR ( $\epsilon > 1000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

### **En RPE**

Les études RPE ont précisé un nombre de traits importants permettant de formuler certaines conclusions compte aux différentes interactions vanadium-vanadium, à travers les ligands oxo-pontants, et ont montré la dépendance des

spectres vis-à-vis des modifications structurales au premier lieu et de la polarité des solvants en second lieu.

### **En RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$**

Les transformations de l'oxime, à l'état nitro, amino, nitrile et carbonyle, ont été formellement identifiées. Les proportions des différents ligands, présents dans la sphère de coordination de l'ion métallique ou liés par interaction électrostatique au polyanion  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{-x}$ , ont été évaluées.

Une optimisation de l'interprétation des spectres expérimentaux de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , a été obtenue par simulation des spectres.

### **En RMN $^{51}\text{V}$**

La RMN du  $^{51}\text{V}$ , à l'état solide et en solution, s'est avérée un outil structural sûr pour l'identification des espèces métalliques. Non seulement les positions relatives du vanadium dans les composés ont pu être indiquées, mais encore nous avons pu obtenir une bonne image de la répartition des ligands autour de chaque centre métallique.

### **En voltamétrie cyclique**

Tous les composés du vanadium mis en œuvre dans cette thèse sont électroactifs sur électrode à goutte de mercure ou à cupule de mercure.

De nouvelles études sont envisagées dans notre équipe visant à tester et à optimiser l'aptitude catalytique de ces nouveaux produits, relativement compliqués, qui ont montré, s'il en est encore besoin toute l'importance de méthodes spectroscopiques et l'élégance de la spectrométrie de masse en ionisation electrospray pour la détermination des masses de ces molécules sans aucune fragmentation.

# **Bibliographie**

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Boutamine, Z. Hank, M.Meklati et O. Benali -Baitich, Synth.Réact Inorg.Met. - Org. Chem.,**9**, 1315 (1998).
- [2] S. Boutamine, Z. Hank, M. Meklati et O. Benali-Baitich, J. Radional Nucl.chem.**185**,347(1994).
- [3] S. Boutamine, Z. Hank, M.Meklati,J.Soc.Alger, Chim.**2**,83(1992).
- [4] S.Boutamine, Z.Hank, M.Meklati et O.Vittori,Quimica Analytica, **16**, 1997.
- [5] O.Zekri, S.Boutamine, Z.Hank,H.Slaouti, M.Meklati et O.Vittori, Synth React Inorg. Met.- Org. Chem.,**30** (10),2009(2000).
- [6] O.Zekri, S.Boutamine, Z.Hank,H.Slaouti, M.Meklati et O.Vittori, Synth React Inorg. Met.- Org. Chem.,**31** (5),795(2001).
- [7] O.Zekri, S.Boutamine, Z.Hank, H.Slaouti, M.Meklati et O.Vittori, Synth React Inorg. Met.- Org. Chem.,**32** (8),1471(2002).
- [8] H.Slaouti, S.Boutamine, Z.Hank, O.Zekri, M.Meklati et O.Vittori, Synth React Inorg. Met.- Org. Chem.,; **29** (3), 337(1999).
- [9] H. Slaouti, S. Boutamine, Z. Hank, M. Meklati et O. Vittori, Synth React Inorg. Met.- Org. Chem., sous presse.
- [10] O.Zekri, S. Boutamine, Z. Hank, H.Slaouti, M.Meklati et O.Vittori, Synth-Réact Inorg. Met.-Org. Chem.
- [11] H.Slaouti, Boutamine, Z,Hank, O.Zekri et M.Meklati 10<sup>èmes</sup> journées Nationales de la Société Chimique de Tunisie, 6 – 8 Novembre (1998).
- [12] Y.Azzoug, N.Kichou, S.Boutamine, Z.Hank et M.Meklati, 7 émes journées de catalyse, Tlemcen (2000).
- [13] O.Zekri, S.Boutamine, Z.Hank, H.Slaouti et M.Meklati, 6 èmes journées Algériennes de catalyse, Sétif 24 – 24 Novembre (1998).
- [14] S.Boutamine, Z. Hank, H.Slaouti et M.Meklati, 6<sup>èmes</sup> Journées Algériennes de catalyse, Sétif 24 – 25 Novembre (1998).
- [15] S.Boutamine, thèse de magister, (1990).
- [16] H.Slaouti, S.Boutamine Z.Hank, M.Meklati, F.Balgroune, N.S. Azzouz et L.Toupet(u.s.t.h.b).
- [17] H.Slaouti, S.Boutamine Z.Hank, M.Meklati, F.Balgroune, N.S. Azzouz et L.Toupet, 6<sup>th</sup>Figirs Meeting in Inorganic Chemistry, Barcelone (Espagne) 15-20 Juillet (2001)
- [18] Daniel W. J. Kwong, O.Y. Chan, Ricky N. S. Wong, Siegfried M. Musser, Luis Vaca, and Sunney I. Chan, Inorg, Chem, (1997), **36**, 1276-1277.
- [19] Brent J. Hamstra, Gerard J. Colpas, and Vincent L. Percoraro, Inorg, Chem, (1998), **37**, 949-955.
- [20] Karl Wieghardt, Ursula Bossek, Klaus Volukmar, Wolfgang Swiridoff. Inorg. Chem. (1984,) **23**,1387- 1389.
- [21] Frederick W.B. Einstein, Raymond J. Batchelor, Sarah J. Angus- Dunne, and Alan S. Tracey. Inorg. Chem.(1996),**35**, 1680-1684.
- [22] Cirila Djordjevic, Nikola Vuletic, Bradley A.Jacobs, Myunghi Lee-Renslo, and Ekk Sinn. Inorg.Chem. (1997), **36**, 1798-1805.
- [23] Valeria Conte, Fulvio Di Furia, Stefano Moro. Inorganica Chimica Acta **272**

- (1998) 62-67.
- [24] M.I.Khan,Q.Chen,D.P.Goshmn et J.Zubicta.,Inorg.Chem., **32**, 672 (1993).
- [25] Q.Chen,D.P.Goshmn,C.P.Shodes ,X.L.Tan et J.Zubicta,  
J.Am.Chem.Soc., **114**,4667 (1992).
- [26] G.Asgedom A.Shedhama, J.Kivikoski et G.P.Roo., Polyhedron ,**643**(1997).
- [27] D.C.Grams, M.M.Tahir, O.Pondirson et M.M.Miller,  
Inorg.Chem.**33**,5586(1994).
- [28] M.I.Khan,Q.Chen, P.Goshorn, H.Hope, S.Parkin et J.Zubicta, J.Am.Chem.Soc.,  
**114**, 5541(1992).
- [29] M.Mohan, M.R.Bond , T.Cheno et C.J.Carrano; Inorg.Chem **34**,1233(1995).
- [30] N.Choudhany, D.L.hughes,U.Kleinkes L.Flarkworthy,G.J.Leigh,Mmaiward,  
C.J.Marionion ,J.R.Sanders,G.W.smith et C.Sudbrake .Polyhedron,**16**(9),  
1577(1992).
- [31] D.L.Hughes, U..Kleinkes, G.J..Leigh, M.Maiwald, J.R.Sanders et C.Sudbrake,  
J.Chem.Soc.Dalton Trans, 2458(1994).
- [32] J.Lewis and R.G.Nilkins, Modern coordination chemistry, New York, (1960)
- [33] A.J.Band, L.R.Faulkner, Electrochimie, Ed Masson, New York,(1983),p.591.
- [34] C.K.Jongensen, Pergamon press, Oxford, (1964).
- [35] D.Sulton, McGraw-Hill, London, (1968).
- [36] William Henderson, J.Scott McIndoe, Brian K.Nicholson and Paul J.Dyson.  
J.Chem.Soc., Dalton Trans., (1998), Pages 519-525.
- [37] M.Bruce, Adv.Organomet.Chem., (1968), **6**, 273 ; J.Lewis and B.F.G. Johnson,  
Acc.Chem.Res, 1968,**1**,245 ; M.R.Litzow and T.R Soalding, Mass spectrometry  
of Inorganic and Organometallic compounds. Elsevier, Amsterdam, (1973).
- [38] J.B.Fenn, M.Mann, C.K.Meng, S.F.Wong and C.M.Whitehouse, Mass  
Spectrom.Rev1990 **9**, 37
- [39] J.B.Fenn, M.Mann, C.K,Meng, S.F.Wong and C.M whitehouse, Science (1989),  
246,64 ; M.Mann and M.Wilm, Trends Biochem.Sci, 1995, **20**.219
- [40] R. Fenn, A. D'Agostino and J.C. Traeger, Mass spectrom. Rev., **14**, 79  
(1995).
- [41] E.Leize, A.Jaffrezie, A.V.Dorsselaer, Journal of mass spectrometry, **31**,537-  
544(1996).
- [42] A.M.Rigault,A.D.Gervais, A.V. Dorsselaer, J.M.Lehn, Chem.Eur.J,**2**,1395-  
1398(1996).
- [43] N.Potier, P.Barth, .Trisch, J.F.Biellmann, V. Dorsselaer , Eur. J.Biochem,  
**243**,274- 282(1997).
- [44] S.Boutamine, Z.Hank, M..Meklati, O.Benali-Baitich. J.of Radiono. And Nuclear  
Chemistry, Vol.**185**, No.2 (1994) 347-353.
- [45] Winfried Plass. Inorg. Chem. (1997), **36**, 2200-2205.
- [46] David L.Hughes, Uwe Kleinkes, G.Jeffery Leigh, Michael Maiwald, J.Roger  
Sanders and Claas Sudbrake. J.Chem.Soc.Dalton Trans. (1994).
- [47] R.Lobrutto, B.J.Hamstra, G.J.Colpas, V.L.Pecoraro and W.D.Frasch.  
J.Am.Chem.Soc., (1998),**120**,4410-4416.
- [48] k,k,Narang and V.P.Singh, Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., **26**, 194 (1996).
- [49] Si-Wei Zhang, Dai-Zheng Liao, Zong Hui Jiang and geng-lin Wang,

- Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., **26**, 1109 (1996).
- [50] G.Socrate, *Infrared Characteristic group-Fréquencies*, editend by John Wiley and sons, London (1980).
- [51] A.Martin, U.Steinike, K.Malanoua et V.Zima ;  
J.Mater. Chem., 2526 (1999).
- [52] L.LiuX. Wang,R. Bontchev, K.Ross et A.J.Jacobson  
J.Mater. Chem., **9**, 1597 (1999).
- [53] Rachel Codd, Trevor W.Hambley, and Peter A.Lay. *Inorg. Chem.* (1995), **34**, 877-882.
- [54] Sumita N.Rao, D.D. =Mishra, R.C.Maurya and N.Nageswara Rao,  
*Polyhedron* Vol.16, N° **11**, pp.1825-1829, (1997).
- [55] Nosheen Choudhary, David L.Hughes, Uwe Kleinkers, Leslie F.Larkworthy, G.Jeffery Leigh, Michael Maiwald, Celine J.Marmion, J.Roger Sanders, Gallenius W.Smith and Claas Sudbrake. *Polyhedron*, Vol **16**, N° 9, pp 1519-1528; (1997).
- [56] H.Messaoudi, Thèse de magister, (1997 ).
- [57] O.W.Howarth, *Progress in NMR Spectroscopy*, **22** p 453(1990).
- [58] V.Conte, O.Borto lini, M.Carraro, S.Moro; *J.Inorg Chem*, **80**, 45 (2000).
- [59] Mann-Ho Lee,\* Nam Ho Hea and Shigenoubu Hayashi *Polyhedron* Vol.**17**, N° .1, pp.55-62,(1988).
- [60] V.O.Pokhodenko, V-A. Krylov, Y.I.Kurys et O.Y Posudievsky ;  
*Phy.chem.*, **1**. 906 (1999).
- [61] F.Chauveau, *Bulletin de la Société Chimique de France* N° **2**(1986).
- [62] A.B.P.Lever « *Inorg.Electronic Spectroscopy* ». Volume **33**, Second Edition, Elsevier,(1984).
- [63] Xiang Shi Tan and Wen Xia Tang, *Polyhedrom*, **15**, 2080 (1996).
- [64] R.A.Holwerda et B.R.Whittlesey, *Inorg. Chem.*, **37**,64-68(1998).
- [65] C.Madic, *Inorg.Chem.*,**23**(4), 55(1982).
- [66] S.K.Dutta, E.R.T. Tiekink and M. Chaudhury. *Polyhydron*. Vol.**16**. No.11.pp1863-1871 (1997).
- [67] D.C.Crans, F.Jiang, I.Boukhobsa, I. Bodi, and T.Kiss. *Inorganic Chemistry*, Vol38, No.14, 3275-3282.
- [68] S.N.Rao, D.D.Mishra, R.C.Maurya et N.R.Nageswara, *Polyhedron*, **16**(11), 1825- 1829(1997).
- [69] Henk Hagen, Antonio Barbon, Ernst E.van Faassen, Bert T.G.Lutz, Jaap Boersma, Anthony L.Spek, and Gerard van Koten. *Inorganic Chemistry*, Vol.**38**, N° 18, (1999).
- [70] S.Mondal, G.Prasanta et A.Chakrvorty, *Inorg. Chem.*,**36**, 59-63(1997).
- [71] T.S.Smith II, R.Lobrutto, V.L.Pecoraro, *Coordination Chemistry Reviews* **228**, 1-18(2002).
- [72] T.Kiss, P.Buglyo, D.Sanna, G.Micera, P.Decock, D.Dewaele, *Inorganica Chemica Acta*, **239**, 145-153(1995).
- [73] J.G.Reynolds, S.C.Sendlinger, A.M.Murray, J.C.Huffman et G.Christon, *Inorg. Chem.*,**34**,5745-5752(1995).
- [74] J.Auvray, *Traité mesures et contrôle* R 305, (1987).
- [75] R.A.Korowski, *Traité analyse et caractérisation*.P.1 000, (1995).

- [76] A.Friendrich, H.H.efele, W.Mickler, A.Monner, E.Uhlemann and F.Scholz. *Electroanalysis* (1998), **10** N°4.
- [77] Madhumita Chatterjee, Saktiprosad Ghosh, Bo-Mu Wu and Thomas C. W. Mak, *Polyhedron* Vol.**17**, No.8, pp. 1369-1374, (1998).
- [78] Jie Day and Hanzang Wang and Masahiro Mikuriya, *Polyhedron* Vol.15 N° **11**, pp.1801-1806(1996).
- [79] Jennifer C.Dutton, Gary D. Fallon, and Keith S.Murray. *Inorg. Chem.*(1988),**27**, 34-38.
- [80] Norman S.Dean, Stuart L.Bartley, William E.Streib, Emil B.Lobkovsky, and George Christou. *Inorg.Chem.* (1995), **34**, 1608-1616.
- [81] Rex E.Shepherd, William E.Hatfield, Debashis Ghosh, C.David Stout, Frank J.Kristine, and J.R.Ruble. *J.Am.Chem.Soc.*, (1981), **103**, 5511-5517.
- [82] David G.McCollum, Glenn P.A. Yap, Louise Liable-Sands, Arnold L.Rheingold, and B.Bosnich. *Inorg. Chem.* (1997), **36**, 2230-2235.
- [83] Frank J.Kristine and Rex E. Shepherd. *Journal of the American Chemical Society*/99:20/ September 28, (1977).
- [84] V.W.Day, W.G. Klemperer, and D.J. Maltbie. *J.Am. Chem. Soc.* (1987), **109**, 2991-3002.
- [85] M.Shao, L.Wang, Z.Zhang, Y.Tang, Fenzi Kexue Yu Yanjius, **3**,1,(1983).
- [86] J.Beseker, W.G.Klemperer, D.J.Maltbie and D.A.Wright, *Inorg. Chem.*(1985), 1027-1032.
- [87] P.Blanc, C.Madic et J.P.Launay, *Inorg.Chem.*,**21**(8)2923-2928(1982).
- [88] S.H.Parrish, R.J.Van Zee, and W.Weltner, Jr., *J.Phys.Chem. A* (1999),**103**, 1025-1028
- [89] A.Abragam, Oxford, Clarendon Publishing, New York, (1970).
- [90] A.Bencini, D.Gatteschi, In: E.I.Solomon, A.B.P.Lever (Eds.).Vol. **1**, Wiley, New York,(1999),p.93.
- [91] Z.Hank, these de doctorat es science, U.S.T.H.B(1999).
- [92] M.Koppen, G.Fresen, K.Wieghardt, R.M.Ulusar, B.Nuber, et J.Weiss., *Inorg.Chem.*,**25**,2674(1986).
- [93] Georg Süß-FinK, Sandrine Stanislas, Georgiy B. Shul'pin, Galina V.Nizova, Helen Stoeckli-Evans, Antonia Neels, Christiane Bobillier and Saturnin Claude, *J, Chem, Soc., Dalton Trans.*, (1999), 3169-3175.
- [94]R.Lobrutto, B.J.Hamstra, G.J.Colpas, V.L.Pecoraro and W.D.Frasch. *J.Am.Chem.Soc.*, (1998),**120**,4410-4416.
- [95] Akinobu Kojima, Kenichi Okazaki, Shun'Ichiro Ooi, and Kazuo Saito. *Inorg. Chem.* (1983), **22**, 1168-1174.
- [96] Subhash P. Harmalker, Michele A. Leparulo, and Michael T.Pope, *J, Am, Chem, Soc*, (1983), **105**, 4286-4292.
- [97] R.C.Bell and A.W.Castlemen, Jr and D.L.Thorn. *Inorg.Chem.* (1999), **38**,

5709-5715.

- [98] Allinger, Cana, Johnson, De Jongh, Lebel and Stevens, *Chimie organique*, tome 2, **626**, Edité par M.C.Graw-Hill (1990).
- [99] Henk Hagen, Chris Bezemer, Jaap Boersma, Huub Kooijman, Martin Lutz, Anthony L.Spek, and Gerard van Koten. |
- [100] D.C.Crans, F.Jiang, I.Boukhobsa, I. Bodi, and T.Kiss. *Inorganic Chemistry*, Vol **38**, No.14, 3275-3282.
- [101] Y.Azzoug, S.Boutamine, Z.Hank, M.Meklati et O.Vittori, Fourter International Conference of Electro Catalysis( ECS 02) Como.Italie 23-25 septembre (2002) et soumise au journal *Electro.Chimica Acta*.
- [102] S.Boutamine, Z.Hank,H.Slaouti, M.Meklati et O.Vittori, Congrès de société française de chimie, 18-22 septembre (2000), Université Rennes 1.
- [103] S.Boutamine, Z.Hank, M.Meklati, MBCAC III, June 4-9, 2000 Antalya-Turkey.
- [104] J.P.Launay, Y.Jeannin et M.Daoudi, *Inorg.Chem.*,**24**,1052-1059(1985).
- [105] Peter J.Domaille. *J.Am.Chem.Soc.* (1984), **106**, 7677-7687.
- [106] Wolfgang Pribsch and Dieter Rehder, *Inorg.Chem.*,(1985),**24**,3058-3062.
- [107] Xu Yuanzhi, Chen Deyu, Wang Shuyuan, Feng Yafei, Zhou Chengming and Yuan Chengye, *Kexue Tongbao*, Vol. **33** No.2, 111-117,(1988).
- [108] Jerzy Zarebski, *Chem.Anal.(Warsaw)*,**44**, 893(1999).
- [109] Quaegebeur(J.P), Seguchi (T.), Le Bail (H.) et Chachaty (C.)- *J.Polym.Sci.Chem.***14**,2703(1976).
- [110] Fan Zhang, Peter Y.Zavalij and M.Stanley Whittingham.,*J.Mater.Chem.*,(1999);**9**, 3137-3140.
- [111] Guangsheng Pang , Shouhua Feng , Yongchun Tang. Chiheng Tan, and Ruren Xu.,*Chem.Mater.*(1998),**10**,2446-2449.
- [112] Yingjie Lu, Robert C.Hauchalter, Jon Zubieta, *Inorganica Chimica Acta* **268**(1998),257-261.
- [113] Gérard Demazeau, *J.Mater.Chem.*(1999) **9**,15-18.
- [114] Thomas Chirayil, Peter Y.Zavalij, and M.Stanley Whittingham.,*Chem.Mater.*(1998),**10**, 2629-2640.
- [115] Fan Zhang, Peter Y.Zavalij and M.Stanley Whittingham.,*Electrochemistry Communication* **1**,(1994) 564-567.
- [116] M.Achache, D.Nibou, A.Azzouz et V. Hulea, *B.I.P. DINIASI*, **60**(64), 1-4 (1998).
- [117] M. Achache, H. Kessler et A. Azzouz, *Advanced Materials Research*, **1** (2), 195-200 (1994)
- [118] Y.Azzoug, M.Achache, S.Boutamine et M.Meklati, 2ème congrès des sciences et génie des matériaux. Annaba 13-14 Novembre (2001).
- [119] C.J.Pouchert, *The Aldrich library of infrared spectra*.Second Edition, Aldrich Chemical Company, INC.(1975).
- [120] Sulekh Chandra, Poonam Pipil, and Sunil Dutta Sharma, Edited by Marcel Dekker, Inc, (2001).