

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE

**THESE**

Présentée par

**Mme GRONI Sihem**

Pour l'obtention du grade de:

**MAGISTER**

Spécialité:

**Chimie et physique des matériaux inorganiques**

Option:

**Chimie de coordination**

***COMPLEXES DU VANADIUM ET DU TUNGSTENE MIMANT  
DES SITES BIOLOGIQUES:  
STABILITE, SYNTHESE ET CARACTERISATION DE  
COMPLEXES D'OXOVANADIUM (IV), (V) ET  
D'OXOTUNGSTENE (VI) AVEC DES LIGANDS  
TETRADENTATES DE TYPE N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DERIVES DE BASES DE  
SCHIFF.***

Soutenue le: 22/01/2002

Devant le jury composé de:

Mr. O. BENALI-BAITICH	Professeur,	U. S. T. H. B	Président
Mme S. DJEBBAR	Maître de conférences,	U. S. T. H. B	Directrice de Thèse
Mme S. GUERMOUCHE	Professeur,	U. S. T. H. B	Examinatrice
Mlle F. BALEGROUNE	Professeur,	U. S. T. H. B	Examinatrice
Mr. S. CHAFAA,	Professeur,	U. F. A. Sétif	Examineur

---

	<b>Pages</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	01
<b>CHAPITRE I: Partie expérimentale</b> .....	07
I-1 Préparation des réactifs et des solutions mères.....	08
I-2 Solutions de mesures.....	09
I-3 Description des techniques expérimentales utilisées.....	10
I-4 Méthode d'interprétation numérique.....	12
I-5 Description des conditions opératoires.....	15
I-6 Appareillage spectroscopique.....	17
<b>CHAPITRE II: Synthèse et caractérisation des ligands</b> .....	21
II-1 Synthèse et analyse des ligands.....	22
II-2 Caractérisation des ligands.....	22
<b>CHAPITRE III: Etude de la complexation du vanadium (IV), (V) et du tungstène (VI) en solution par pH-métrie</b> .....	31
III-1 Interprétation des courbes de titrage des ligands $H_2L^{1-3}$ .....	32

---

---

III-2 Calcul des constantes de protonation des ligands par la méthode d'Irving et Rossotti.....	32
III-3 Evaluation des constantes de formation des complexes.....	37
III-4 Calcul des constantes de protonation des ligands et les constantes de formation des complexes par le programme Sirko.....	37
III-5 Les complexes du vanadium (IV).....	39
III-5-a Comportement du vanadium (IV) en solution.....	39
III-5-b Interprétation des courbes de titrage des complexes du vanadium (IV) avec les ligands $H_2L^{1-3}$ .....	39
III-6 Les complexes du vanadium (V).....	44
III-6-a Comportement du vanadium (V) en solution.....	44
III-6-b Interprétation des courbes de titrages des complexes du vanadium (V) avec les ligands $H_2L^{1-3}$ .....	44
III-7 Les complexes du tungstène (VI).....	49
III-7-a Comportement du tungstène (VI) en solution.....	49
III-7-b Interprétation des courbes de titrage des complexes du tungstène (VI) avec les ligands $H_2L^{1-3}$ .....	49
III-8 Calcul des constantes globales de formation des complexes.....	53

---

III-9	Interprétation des résultats potentiométriques.....	58	
III-10	Conclusion.....	60	
 <b>CHAPITRE IV: Synthèse et caractérisation des complexes</b>			
<b>à l'état solide.....</b>			<b>62</b>
IV-1	Synthèse, analyse élémentaire, propriétés physiques et caractérisation des complexes d'oxovanadium (IV) .....	63	
IV-2	Synthèse, analyse élémentaire, propriétés physiques et caractérisation des complexes d'oxovanadium (V) .....	78	
IV-3	Synthèse, analyse élémentaire, propriétés physiques et caractérisation des complexes d'oxotungstène (VI) .....	95	
 <b>Conclusion générale.....</b>			<b>106</b>
 <b>Références bibliographiques.....</b>			<b>110</b>

---

Les complexes sont des édifices polyatomiques dans lesquels un cation métallique qui est le centre coordinateur se lie de façon covalente à des molécules neutres ou anions, qui représentent les ligands. Ils participent de manière importante à un grand nombre de réactions biologiques, et font l'objet de recherches qui visent à déterminer leurs structures et leurs propriétés.

Le corps humain contient environ 3 % en masse d'ions métalliques. Malgré cette faible teneur, ces ions jouent un rôle extrêmement important dans les divers mécanismes du métabolisme des organismes vivants [1] pour lesquels les métaux sont indispensables. Bien que ces effets dépendent de la concentration locale de l'ion, il est possible de citer deux caractéristiques importantes communes à l'ensemble des ions [2].

- le maintien de l'équilibre osmotique.
- la création d'un environnement généralement cationique.

Parmi les ions métalliques nécessaires aux organismes vivants, certains possèdent des propriétés chimiques particulières qui leur confèrent des rôles uniques.

De plus, les sites biologiques par lesquels s'effectuent les interactions entre les métaux et les organes présentent souvent une sélectivité particulièrement élevée pour certains ions. Ceci nous amène à constater que ces sites peuvent réagir avec certains métaux, mais non avec d'autres.

Par exemple, les métaux de transition apparaissent généralement dans les sites actifs des enzymes, bien que certains d'entre eux soient présents seulement sous forme de traces.

Le rôle des ions métalliques dans les systèmes biologiques a fait l'objet de discussion dans de nombreux travaux [3-5]. Il a été montré que la majeure partie

des fonctions biologiques de ces ions s'exercent par l'intermédiaire des complexes formés avec des ligands présents dans le milieu étudié [6].

Dans les macromolécules biologiques, les principaux sites de chélation sont des atomes d'azote ou d'oxygène et le plus rarement l'atome de soufre. Parmi les groupes donneurs oxygénés, les groupements carboxyliques et phénoliques sont les plus importants, et dans le cas des groupes donneurs azotés, ce sont les groupes imidazoles.

Le rôle joué par l'ion métallique dans une réaction biologique peut être renforcé comme il peut être affaibli par un petit changement dans la structure du ligand. Ce changement influe sur l'activité rédox de l'ion métallique, où son potentiel peut être modifié par l'effet stérique et électronique engendrée par la variation des substituants sur le ligand, par la taille, par le nombre et par la nature des atomes donneurs des ligands [7, 8].

Les bases de Schiff de part leur intérêt biologique et leur pouvoir chélatant important, constituent une classe de ligands intéressante, car en se coordonnant aux ions métalliques, elles forment des complexes stables qui peuvent servir comme modèle pour mimer les réactions biologiques [9, 10].

Le vanadium a le pouvoir exceptionnel de réagir avec les biomolécules sous forme anionique ou cationique avec ses divers états d'oxydation. Parmi ses fonctions biologiques, plusieurs effets thérapeutiques importants ont été décrits, y compris, les activités hormonales, cardio-vasculaires et anticarcinogéniques [11]. Il a été établi depuis 1985 que les composés du vanadium exercent des propriétés insulino-mimétiques à la fois in vivo et in vitro [12].

Cet élément est présent dans les systèmes enzymatiques, tels que l'halopyroxidase et la nitrogénase [13-16].

L'application des complexes d'oxovanadium est d'une très grande importance dans les traitements médicaux de certains diabète I (déficience en insuline) et II (résistance à l'insuline) [13].

Tout récemment, un intérêt considérable a été porté à la chimie de coordination du vanadium, à ses structures spéciales et à ses effets biologiques. Les sphères de coordination contenant l'azote et l'oxygène comme atomes donneurs sont trouvées dans le site actif du vanadium haloperoxydase et nitrogénase [14 -18].

Pour mieux comprendre ses propriétés fonctionnelles et ses structures, il est nécessaire d'étudier la coordinence du vanadium avec ses divers degrés d'oxydation [14, 19], et son comportement lors de sa complexation avec des ligands organiques en se coordinant aux fonctions contenant des atomes donneurs O, N, S, et particulièrement ce qui sont chargés négativement, tel que les carboxylates, phénolates et alcoholates [13].

Le tungstène est un élément de la troisième série de transition, de structure électronique externe  $5d^4 6s^2$ . Cet élément peut avoir plusieurs états d'oxydation allant de -2 à +6, les états les plus élevés sont les plus stables [20].

D'après Greenwood et Ernschaw, le tungstène présente des propriétés chimiques très similaires à celles du molybdène [21].

Les caractères communs, entre la nature et la fonction de ces deux éléments dans les centres enzymatiques, ont été remarquablement établis [22]. Le tungstène et le molybdène se centrent dans les enzymes telles que l'oxotransférase et l'hydroxidase et catalysent la réaction générale  $X + H_2O \leftrightarrow XO + 2H^+ + 2e^-$ , mettant en jeu le substrat et le produit [23].

En fait, pour la majeure partie connue des tungstoenzymes, il existe des molybdoenzymes plus ou moins analogues dans les mêmes organismes, ou dans des espèces très apparentées [24].

Des travaux antérieurs au niveau du laboratoire ont montré que par un choix adéquat du ligand, on peut obtenir des informations meilleures sur les facteurs qui modifient la sphère de coordination et les propriétés électroniques de l'atome central, dans le but de faire correspondre certaines caractéristiques avec le comportement du produit naturel [25-29].

Ce mémoire comporte quatre chapitres.

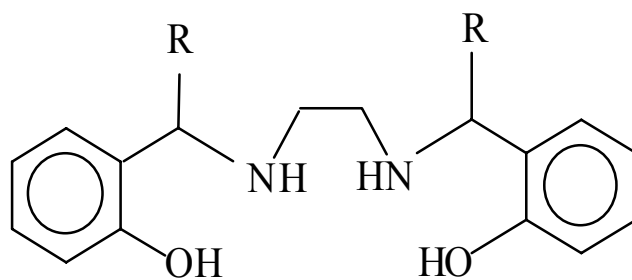
Dans le premier chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales utilisées. La potentiométrie, les spectroscopies UV-Visible, Infra-Rouge, Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du métal et Résonance Paramagnétique Electronique ont été retenues pour cette étude. Le programme informatique SIRKO [30] a été utilisé et a permis la détermination des constantes d'ionisation des ligands libres et les constantes de formation des complexes.

Dans le deuxième chapitre, nous avons abordé la synthèse et l'analyse des ligands.

Le troisième chapitre a été consacré à l'étude potentiométrique de la complexation des ions vanadyles, vanadates et tungstates avec les ligands tétradentates dérivés de bases de Schiff (**Fig. 1**).

Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse, l'analyse élémentaire et la caractérisation des complexes d'oxovanadium (IV), (V) et d'oxotungstène (VI) isolés à l'état solide. Une étude spectroscopique (IR, RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>51</sup>V, RPE et UV-Visible) a été menée sur les complexes formés, ce qui nous a permis de mettre en évidence certains effets pouvant influencer leur stabilité. Sur la base de ces données, des modèles structuraux ont été proposés pour tous les complexes isolés.

Une conclusion générale terminera cette étude.



**Fig. 1.** Structure des ligands tétradentates

R=H: H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, R=CH<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>

## **I. 1. Préparation des réactifs et des solutions mères**

Tous les réactifs sont des produits FLUKA purs pour analyse, sauf les ligands qui ont été synthétisés au Laboratoire de Chimie de Coordination de la Faculté de Chimie, U. S. T. H. B [31].

### **I. 1. a. Solution du ligand**

Du fait de la solubilité partielle des ligands dans l'eau, des solutions à  $10^{-3}$ M ont été préparées par dissolution de quantités appropriées de ces derniers dans un mélange eau-éthanol à 90% en volume.

### **I. 1. b. Solution du métal**

Des solutions à  $10^{-3}$ M de vanadium (IV), vanadium (V) et tungstène (VI) ont été préparées en dissolvant les quantités nécessaires de leurs sels correspondants ( $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'eau bidistillée.

### **I. 1. c. Solution de sel de fond**

Le sel de fond est un électrolyte support qui doit avoir les propriétés suivantes:

- Il doit être totalement soluble et dissocié dans le solvant d'étude, de façon à assurer une bonne conductivité à une concentration de 50 à 100 fois plus grande que celles des réactifs.
- Il doit être inerte chimiquement.

Pour pouvoir maintenir les coefficients d'activité constants, on doit travailler à force ionique constante.

$$I = 1/2 \sum_i C_i Z_i^2$$

Où  $C_i$  et  $Z_i$  symbolisent respectivement la molarité et la charge de l'espèce  $i$  présente en solution.

Pour l'étude par pH-métrie des complexes du vanadium (IV), (V) et tungstène (VI), nous avons choisi le chlorure de sodium NaCl comme sel de fond, caractérisé par sa grande solubilité dans l'eau et par son faible pouvoir de coordination vis à vis des ions métalliques étudiés.

Des quantités adéquates de NaCl ont été dissoutes dans l'eau bidistillée pour préparer une solution mère à 0,5M.

#### **I. 1. d. Solution titrante**

Une solution de soude à  $10^{-1}$ M préparée par pesée de pastilles de NaOH dissoutes dans l'eau bidistillée, a été utilisée pour tous les titrages potentiométriques.

#### **I. 1. e. Solution d'acide**

Afin de réaliser notre étude dans un large domaine de pH, nous avons préalablement acidifié la solution de mesure par ajout d'acide chlorhydrique.

Une solution à 0,1M a été préparée par dilution d'un volume adéquat d'acide HCl concentré (à 35 %) dans une fiole jaugée de 500 ml.

#### **I. 2. Solutions de mesure**

Les solutions de mesure ont été préparées par dilution et mélanges des différentes solutions mères dans des fioles jaugées .

Pour l'étude de la complexation par pH-métrie, l'ion métallique est introduit dans le mélange comme dernier réactif.

### I. 3. Description des techniques expérimentales utilisées

#### I. 3. a. Méthode de pH-métrie

La pH-métrie est une méthode basée sur la réaction entre le potentiel de l'électrode et la composition de la solution de mesure, elle a pour but de mesurer la concentration ou l'activité du proton  $[H^+]$  libre à laquelle on accède le plus facilement, car la plupart des concentrations libres des autres constituants sont inaccessibles directement.

Cette technique est largement applicable à l'étude des équilibres ioniques en solution, car non seulement elle est la plus utilisée mais aussi la plus précise [32]. La pH-métrie n'impose pas un excès de coordinat ou d'ion métallique, les dosages peuvent être faits sur une assez large gamme de rapport coordinat/ion métallique.

La précipitation d'un hydroxyle métallique ou complexe (espèce solide) entraîne l'arrêt immédiat de la manipulation, puisque la concentration des espèces ne peut plus être mesurée lors d'une précipitation, il suffit d'utiliser des concentrations de l'ordre de quelques millimoles par  $dm^3$  pour avoir une bonne précision et limiter au maximum les risques d'oligomérisation des espèces formées.

Cette méthode est couplée à un programme informatique qui nous permet l'analyse numérique des données potentiométriques.

#### I. 3. b. La conductimétrie

La conductimétrie est une méthode électrique basée sur la mesure de la variation de la résistance électrique d'un milieu ionique .

La nature (cationique, anionique ou neutre) des complexes solides est élucidée grâce aux mesures de conductivité molaire dans les solvants adéquats à température ambiante.

### I. 3. c. La spectroscopie Infrarouge

Toutes les molécules subissent des mouvements de vibration interne quelque soit la température, y compris au zéro absolu. Les longueurs de liaisons et les angles de valences varient périodiquement par rapport à leur valeur d'équilibre, sans pour autant produire un mouvement de translation ou de rotation de la molécule [33].

Des études ont montré que la spectroscopie Infrarouge est une méthode importante pour l'identification des complexes ainsi que leurs structures [34].

Les bandes de vibration des ligands n'apparaissent pas aux mêmes fréquences dans les spectres Infrarouge des complexes.

### 1. 3. d. Résonance nucléaire du proton

La résonance magnétique du noyau hydrogène (proton) a une application très vaste dans le domaine de la chimie organique. Cette méthode est en mesure de confirmer:

- Quel type d'atome d'hydrogène contient un composé.
- Le nombre d'atomes d'hydrogène identiques dans une molécule.
- Quel type d'atome d'hydrogène se trouve au voisinage d'un proton.

Le noyau est protégé par ses électrons dont la densité est variable avec l'environnement. Cette variation de la densité électronique donne lieu à des déplacements chimiques  $\delta$  (en ppm).

Dans notre étude ces déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane  $(\text{CH}_3)_4$  noté TMS qui est utilisé comme référence et dont le signal est pris comme origine des déplacements  $\delta$ .

### **I. 3. e. Spectroscopie électronique d'absorption**

La spectroscopie UV-Visible est provoquée par l'excitation et la migration des électrons d'un niveau énergétique à un autre, cependant de nombreux composés de structure électronique particulière présentent une absorption caractéristique. Cette absorption peut être utile dans la détermination d'une structure.

### **I. 3. f. Résonance paramagnétique électronique**

la spectroscopie RPE permet d'étudier le champ de ligand autour de l'atome central et donc de préciser la structure du complexe formé, la disposition des sites chélatants du ligand autour du métal ainsi que la géométrie des complexes formés restent inaccessibles par d'autres techniques.

La RPE concerne les composés contenant un ou plusieurs électrons célibataires (ions paramagnétiques de métaux de transition).

## **I. 4. Méthode d'interprétation numérique**

Dans l'étude de la complexation par pH-métrie, les données expérimentales (l'ensemble des valeurs de pH en fonction du volume de la base ajoutée) sont interprétées à l'aide d'un programme de calcul SIRKO.

### **I. 4. a. Programme SIRKO pour les mesures potentiométriques**

Ce programme a été développé en 1994 par Vetrogen [30] pour le traitement des données obtenues en utilisant différentes méthodes physico-chimiques. La particularité de ce programme est l'utilisation d'une fonction universelle applicable dans différentes techniques expérimentales. Il permet l'inclusion de plusieurs variables indépendantes et l'affinement des paramètres supplémentaires.

L'avantage de ce programme est qu'il aide à éliminer les erreurs systématiques et permet d'accéder à une représentation graphique des données avec un contrôle visuel pendant l'optimisation.

#### I. 4. b. Procédure d'optimisation

Une expérience typique pour une étude d'un processus d'équilibre, par exemple la complexation, consiste à maintenir constant un groupe de variables indépendantes et faire varier un autre groupe de constantes dépendantes mesurées.

Pour déterminer la relation entre les variables dépendantes et indépendantes, il est nécessaire de construire un modèle mathématique pour les systèmes chimiques en équilibre. Les constantes de stabilité des complexes forment les paramètres de ce système.

Ces paramètres peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés, pour laquelle le calcul correspond à la plus faible somme des déviations carrés entre les valeurs dépendantes calculées et celles mesurées:

$$U = \sum_i \sum_j W_{ij} (F_{ij}^{\text{exp}} - F_{ij}^{\text{cal}})^2$$

$i$  est le nombre de séries expérimentales.

$j$  est le nombre des point expérimentaux dans chaque série.

$F_{ij}$  est la fonction des paramètres.

$W_{ij}$  est le facteur massique.

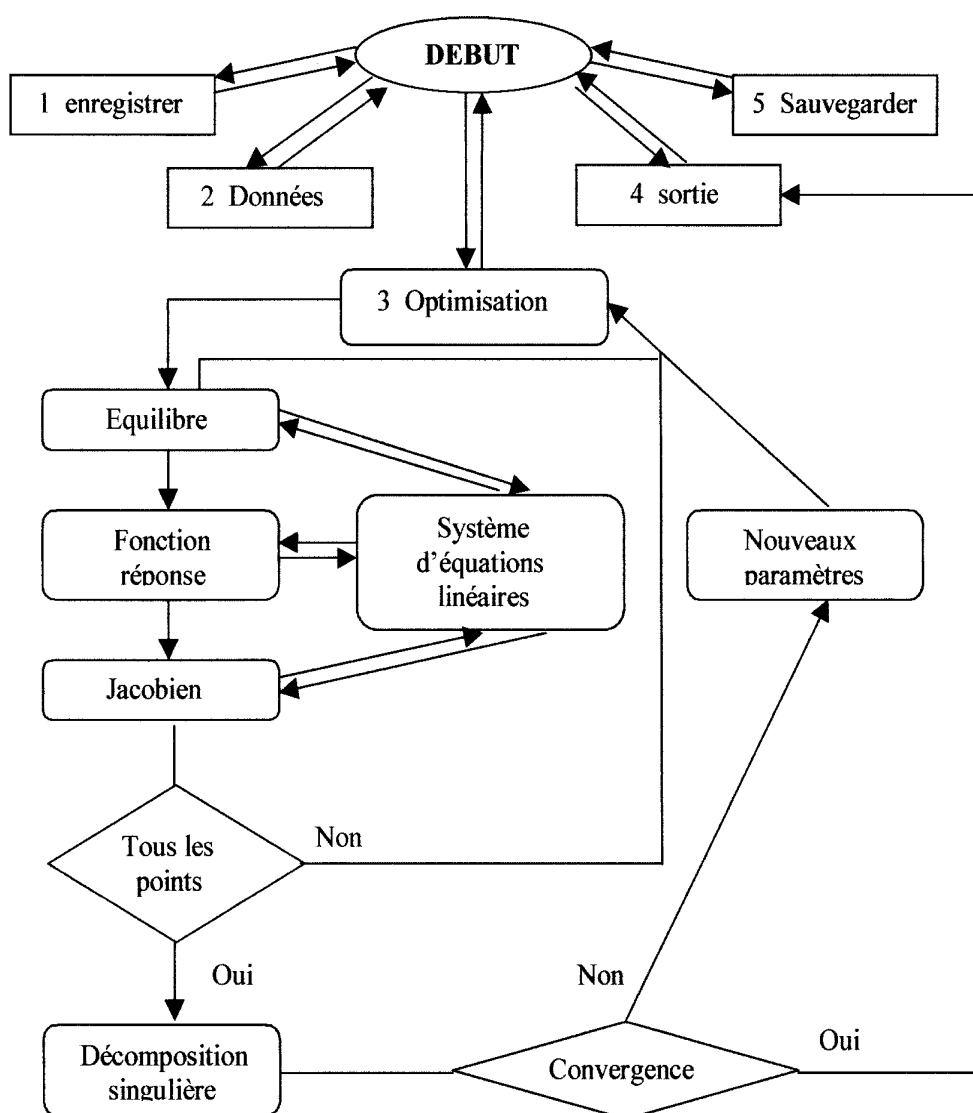
La convergence de la fonction  $U$  est vérifiée, lorsque la valeur du facteur Hamiltonien (ou facteur de reliabilité)  $R$  est inférieur à 10.

$$R = [ U / \sum_i W_i (F_i^{\text{exp}})^2 ]^{1/2}$$

Nous imposons un nombre d'itération pour que le programme minimise  $R$ .

Ainsi ce programme nous permet de calculer le nombre moyen  $p_n$  de protons fixés au ligand, et le nombre moyen  $n_p$  du ligand fixé au centre de coordination, il est souvent utilisé pour le calcul des constantes de formation des complexes de composés macrocycliques avec les cations métalliques par les données spectrophotométriques et les titrages par pH-métrie.

L'organigramme suivant résume les différentes étapes d'utilisation du programme SIRKO.



## I. 5. Description des conditions opératoires

Toutes les mesures ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote) pour éliminer le dioxyde de carbone et à température constante de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

La solution de mesure est de volume initial  $V_0 = 50$  ml et de force ionique  $I = 0,2$  M dans NaCl.

Les dosages ont été effectuées avec une solution de NaOH à 0,1 M au moyen d'une burette qui nous permet des ajouts de 0,02 ml.

### I. 5. a. Montage de la pH-métrie

Le montage qui a servi dans l'étude potentiométrique comporte essentiellement:

- Une cellule à double paroi, reliée à un thermostat permettant de maintenir constante la température de l'eau en circulation.
- Une électrode en verre combinée plongée dans la solution de mesure et reliée à un pH-mètre type TACUSSEL CHN 81.
- Une burette graduée qui permet le titrage manuel des solutions de mesure avec un ajout de 0,02 ml de base NaOH.
- Un barreau aimanté actionné par un agitateur magnétique Gallenkamp, pour assurer une agitation homogène.
- Une entrée et une sortie d'azote permettant d'effectuer les mesures en milieu inerte.

L'étalonnage du pH-mètre est effectué au moyen de trois solutions tampons de pH 4, 7 et 10 respectivement.

## **I. 5. b. Mode opératoire**

### **1. Titrage des ligands**

Dans la cellule de mesure, on introduit 5 ml d'acide HCl ( $10^{-1}$  M), 5 ml de la solution du ligand ( $10^{-3}$  M), 20 ml de l'électrolyte NaCl et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 50 ml.

Les points de mesure nous permettent de calculer les constantes de protonation des ligands.

### **2. Titrage des complexes**

Dans la cellule de mesure, on introduit 5 ml d'acide HCl ( $10^{-1}$  M), 5 ml de la solution du ligand ( $10^{-3}$  M), 20 ml de l'électrolyte NaCl, 5 ml de la solution métallique à  $10^{-3}$  M, et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 50 ml.

Les points de mesure nous permettent de calculer les constantes de formation des complexes.

### **3. Titrage de l'acide HCl**

Pour pouvoir calculer les constantes de protonation des ligands par la méthode d'Irving et Rossotti [35], il est nécessaire de tracer la courbe de titrage de l'acide seul. Nous avons donc procédé au titrage de l'acide HCl ( $10^{-2}$  M) dans les mêmes conditions que lors du titrage des ligands et des complexes.

### **4. Titrage du mélange eau –éthanol (90/10 % vol./vol.)**

Le programme SIRKO [31] exige l'introduction dans le modèle choisi, du produit ionique du solvant pour pouvoir calculer les constantes de formation des complexes et les constantes de protonation des ligands. La détermination de ce

paramètre pour le solvant mixte utilisé est réalisée grâce aux données de titrage d'un mélange eau-éthanol (90/10 % vol./vol.) [36, 37].

On introduit dans la cellule 20 ml de l'électrolyte support NaCl ( $5 \cdot 10^{-1}$  M), 5 ml d'éthanol et on complète jusqu'à 50 ml avec de l'eau bidistillée.

Le titrage a été effectué avec une solution de NaOH ( $10^{-2}$  M).

## **I. 6. Appareillages spectroscopiques**

### **I. 6. a. Spectroscopie Infrarouge**

Les spectres Infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre IR à transformée de Fourier model Biorad FTS -7 dans le domaine allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Les composés étudiés ont été analysés sous forme de pastilles de KBr ( $\approx 5\%$ ).

L'appareil a été calibré au moyen d'un film de polystyrène.

### **I. 6. b. Spectroscopie électronique d'absorption**

Les spectres électroniques d'absorption ont été enregistrés en solution en utilisant des cuves en quartz de 1 cm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible 1601- SHIMADZU, connecté à un micro ordinateur.

### **1. 6. c. Résonance magnétique nucléaire du proton et du Vanadium 51**

L'étude de la RMN a été réalisée à l'université Claude Bernard de Lyon (France). Les spectres RMN des complexes dans le  $\text{d}_2$ -DMSO ont été obtenus à 22°C au moyen d'un spectromètre Bruker type AM 300.

Le tétraméthylsilane  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  (TMS) et le chlorure de vanadyle ont été utilisés comme référence.

### **1. 6. d. Résonance paramagnétique électronique**

Les spectres RPE des complexes ont été enregistrés à température ambiante, à l'état de poudre et en solution dans la DMF à l'aide d'un spectromètre Varian de type E 9, en bande-X, en utilisant le DPPH comme référence. La valeur du champ en Gauss a été mesurée à l'aide d'un Gauss-mètre de précision.

Pour déterminer les valeurs du facteur  $g$ , nous avons utilisé la relation suivante:

$$g = 0,714484 \cdot \nu / H$$

$\nu$ : étant la valeur de la fréquence en MHz.

$H$ : étant la valeur du champ magnétique en Gauss, correspondant au centre de la raie du complexe.

### **1. 6. e. Points de fusion**

Les points de fusion ont été mesurés en tubes capillaires à l'aide d'un appareil digital de type Buchi 512.

### **1. 6. f. Mesures magnétiques**

Les susceptibilités magnétiques ont été mesurées à 25°C par la méthode de Faraday, à l'aide d'une balance magnétique Bruker type BSU 10, en utilisant  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  comme référence paramagnétique dont la susceptibilité magnétique est égale à  $16,44 \cdot 10^{-6}$  uem CGS.

La valeur de la susceptibilité magnétique de l'échantillon est déterminée en utilisant l'expression suivante:

$$\chi = m_R \chi_R (F_E - F_N) / m_E (F_R - F_N)$$

$m_E$ : masse de l'échantillon.

$m_R$ : masse de la référence.

$\chi_R$ : susceptibilité magnétique de la référence.

$F_R$ : force magnétique totale appliquée sur la référence.

$F_E$ : force magnétique totale appliquée sur l'échantillon.

$F_N$ : force exercée sur la nacelle vide.

$F_E$  et  $F_R$  sont des valeurs mesurées par la balance magnétique pour une valeur donnée du champ.

A partir d'une tabulation empirique des données, Pascal propose que les susceptibilités diamagnétiques peuvent être représentées par l'équation suivante:

$$\chi_{\text{dia}} = \lambda + \sum n_i \chi_i .$$

$n_i$ : nombre d'atomes de chaque type.

$\chi_i$ : contribution à la susceptibilité de chaque atome constituant.

$\lambda$ : le terme de correction qui dépend du type de liaison dans la molécule.

Les moments magnétiques exprimés en magnéton de Bohr sont calculés en utilisant la relation suivante:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,48 ( \chi_M^{\text{corri}} \cdot T )^{1/2} .$$

### I. 6. g. Analyse conductimétrique

Les mesures de conductivité ont été effectuées avec un conductimètre Tacussel type CD 810 à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ . L'appareil est étalonné par une solution de KCl ( $10^{-2}\text{ M}$ ), la constante de la cellule est égale à 0,9.

Les valeurs des conductivités molaires des complexes ont été déterminées en appliquant la relation suivante:

$$\Lambda_M = \delta / C_M$$

Où  $\Lambda_M$ : conductivité molaire exprimée en  $\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mole}^{-1}$ .

$\delta$ : conductivité spécifique exprimée en  $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

$C_M$ : concentration molaire exprimée en  $\text{mole}.\text{cm}^{-3}$ .

### I. 6. h. Analyse élémentaire

**a.** La microanalyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène et de l'azote a été réalisée au service central d'analyse de CNRS du Vernaison (France).

#### **b.** Dosage des éléments métalliques

La teneur en métal central dans les complexes a été déterminée par analyse gravimétrique sous forme de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{WO}_3$  [38] pour les complexes du vanadium et du tungstène. La température de calcination pour chaque complexe est de  $600^{\circ}\text{C}$  et  $900^{\circ}\text{C}$  respectivement.

#### **c.** Dosage de l'eau

L'eau d'hydratation a été déterminée par gravimétrie à l'aide de la méthode de la différence de masse [38].

## II. 1. Synthèse et analyse des ligands

### II. 1. a. Synthèse des ligands

Les ligands N, N'-Bis (2-hydroxybenzyle)-1, 2-diaminoéthane ( $H_2L^1$ ); N, N'-Bis (2-hydroxyacétophényle)-1, 2-diaminoéthane ( $H_2L^2$ ); N, N'- Bis (2-hydroxypropiphényle) 1, 2 aminoéthane ( $H_2L^3$ ) ont été préparés par réduction de leurs bases de Schiff correspondantes et synthétisés par condensation de l'éthylène diamine-aldehyde ou cétone [39].

### II. 1. b. Analyse des ligands

Les résultats expérimentaux de l'analyse élémentaire, les valeurs calculées et les propriétés physiques des ligands sont données dans le **tableau I**.

Les résultats des produits synthétisés correspondent bien aux formules des ligands qui peuvent être considérés comme purs.

Les ligands obtenus sont peu solubles dans l'eau et dans les solvants organiques usuels tels que le méthanol, l'éthanol, le chloroforme, le DMSO et la DMF.

Ils ont été également caractérisés par spectrométrie IR, RMN et UV-Visible.

## II. 2. Caractérisation des ligands

### II. 2. a. Spectres Infrarouges

Les spectres IR des ligands tétradentates  $H_2L^{1-3}$  sont représentés sur les **figures 2-4**.

Nous observons principalement les vibrations suivantes:

**Tableau. I.** Résultats analytiques des ligands H<sub>2</sub>L<sup>1-3</sup>

Composés	couleur	R (%)	P.F (°C)	Exp.(cal.) (%)		
				C	H	N
H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	blanc-sale	80	109	70,2 (70,6)	6,9 (7,3)	9,9 (10,3)
H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	blanc-sale	74	152	71,7 (72,0)	7,9 (8,0)	9,5 (9,3)
H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	blanc-sale	70	156	72,7 (73,2)	8,2 (8,5)	9,0 (8,5)

Dans la zone 3500-3000 cm<sup>-1</sup>, apparaissent les bandes se rapportant à la vibration d'élongation des groupements N-H et O-H [40].

Celles assignées aux groupement NH figurent sous formes de bandes intenses (ou sous forme d'épaulement pour le ligand H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>) localisées entre 3300 et 3200 cm<sup>-1</sup> [41, 42].

Le domaine entre 3200 et 3100 cm<sup>-1</sup> est le siège de vibration des groupements OH phénoliques [41].

Les bandes de faibles intensités, dues aux vibrations de la liaison C-H dans les groupements CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>, apparaissent dans la région 3000–2500 cm<sup>-1</sup> [43, 44].

Les signaux situés vers 1700 et 1500 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations de déformation des groupements NH et OH [45].

Les bandes enregistrées dans la région 1300-1000 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-N, C-O et aux vibrations dans le plan pour un cycle benzénique disubstitué [40, 46, 47].

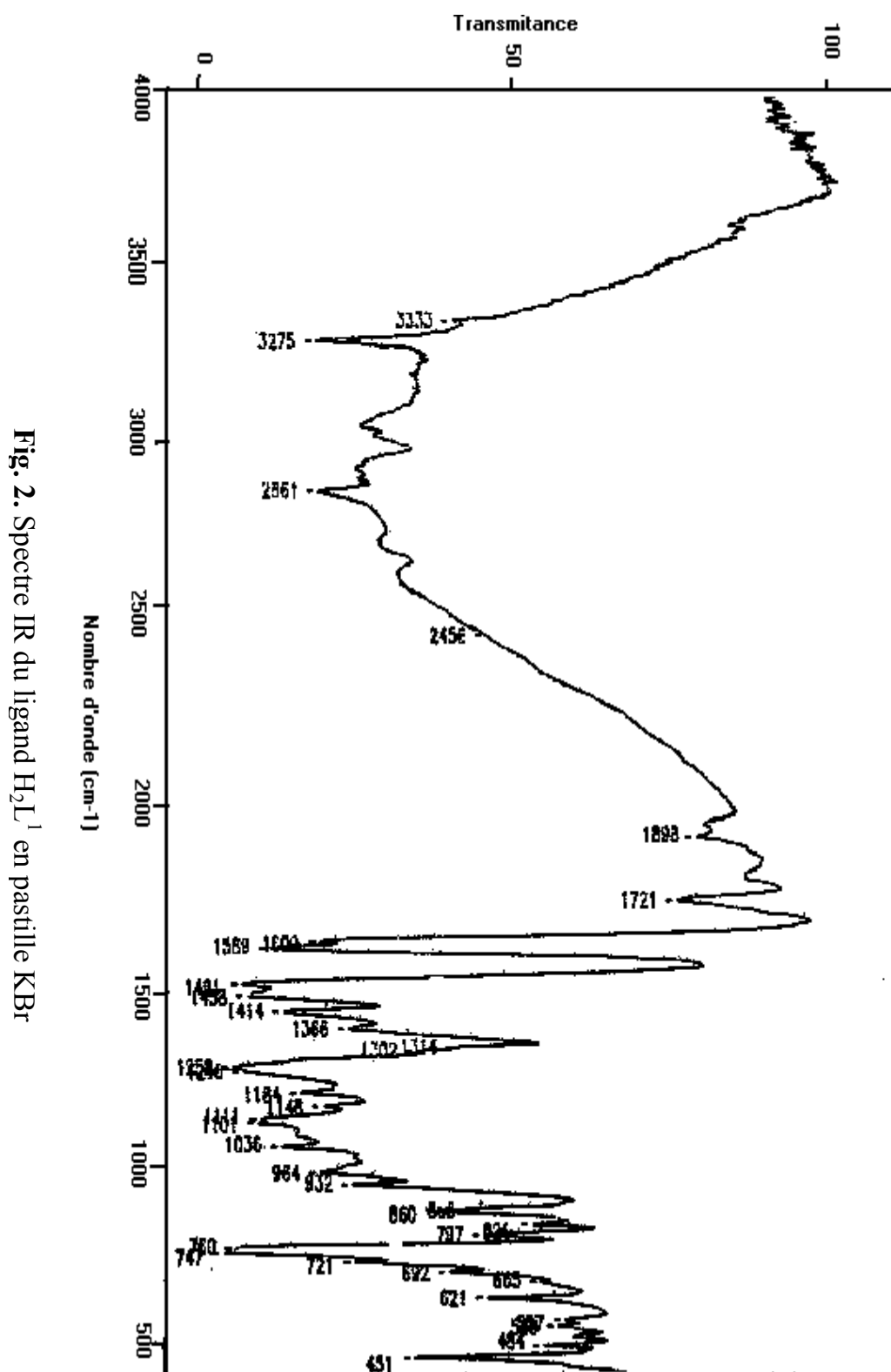


Fig. 2. Spectre IR du ligand H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> en pastille KBr

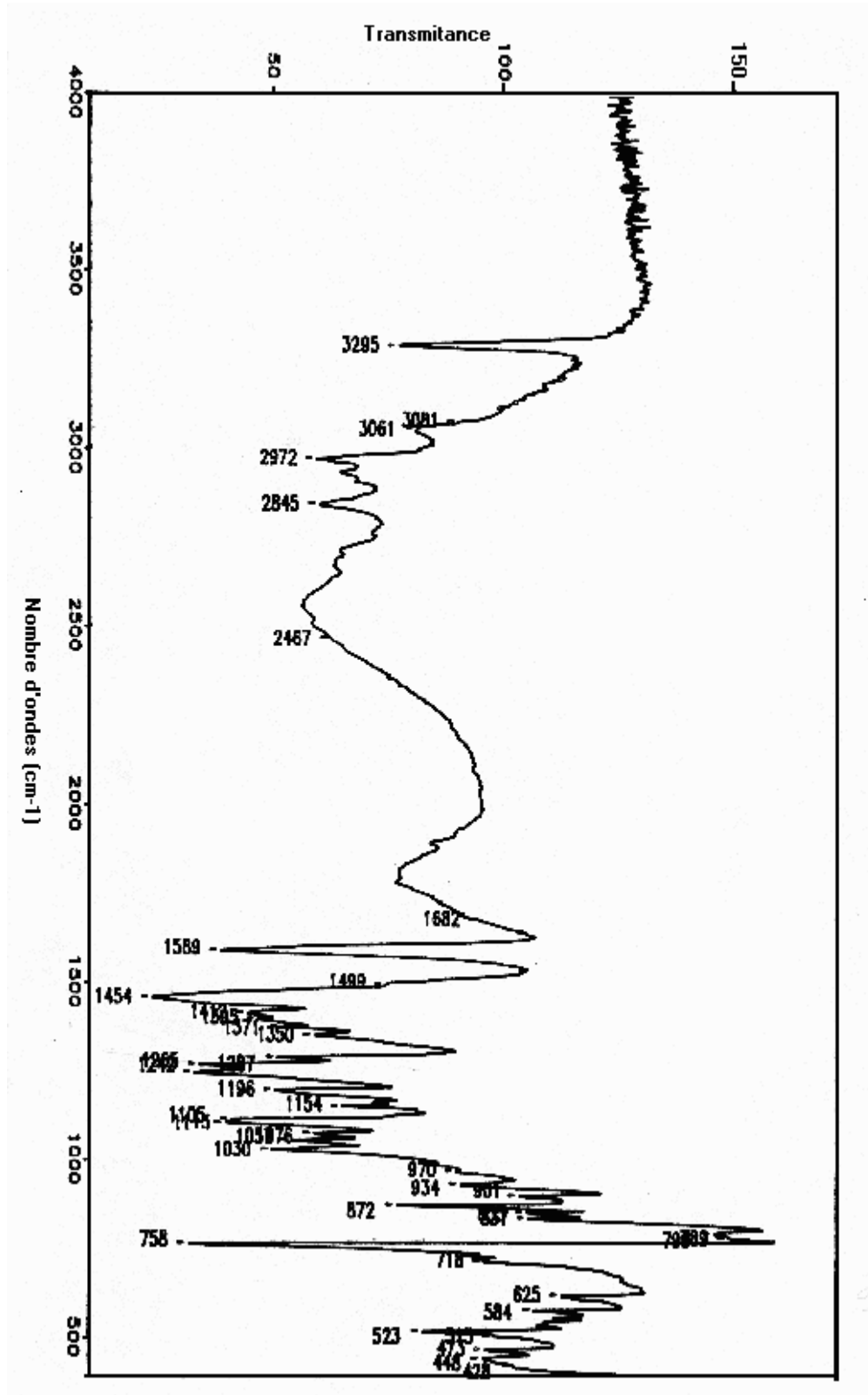
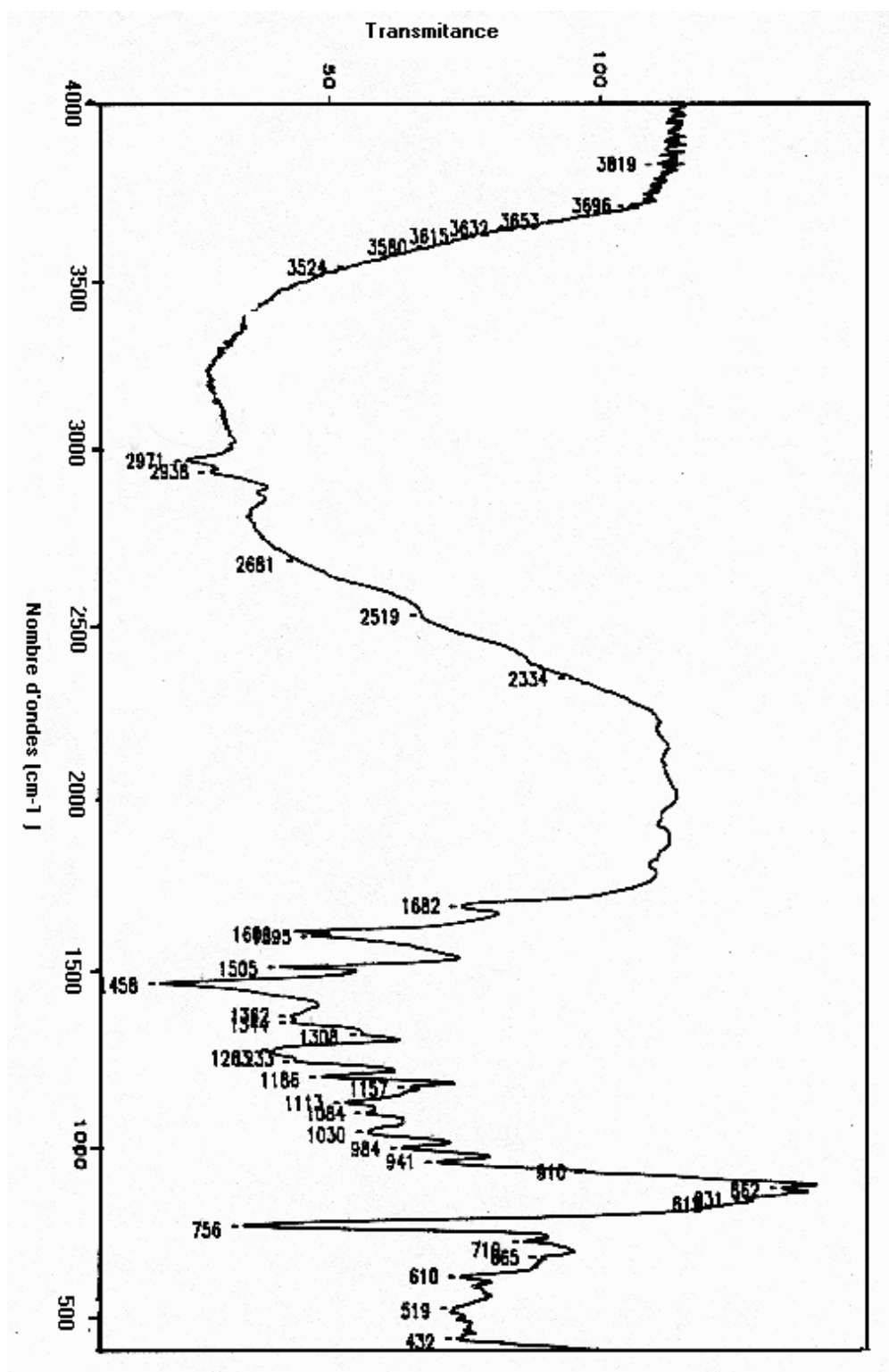


Fig. 3. Spectre IR du ligand H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> en pastille KBr

Fig. 4. Spectre IR du ligand  $H_2L_3$  en pastille KBr

Les vibrations en phase des hydrogènes hors du plan d'un cycle ortho disubstitué apparaissent entre 900 et 670  $\text{cm}^{-1}$ .

Le **tableau II.** regroupe les nombres d'ondes des bandes de vibration caractéristiques des ligands.

**Tableau. II.** Principales bandes d'absorption IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) des ligands  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$

Composé	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$
$\text{H}_2\text{L}^1$	3275 i	3114 f	1258 i	1036 i
$\text{H}_2\text{L}^2$	3295 i	3061 m	1256 i	1030 i
$\text{H}_2\text{L}^3$	3200 é	3100 i	1263 i	1030 i

é = épaulement; f = faible; i = intense; m = moyenne

## II. 2. b. Spectres RMN

La spectroscopie RMN du proton a permis d'identifier les différents groupements dans les ligands.

Dans le **tableau III**, sont représentés pour chaque ligand les déplacements chimiques des différents types de protons.

Sur les spectres RMN des ligands (p. ex. **Fig. 5**), nous observons les déplacements suivants:

Dans le domaine 1,5 et 1,4 ppm apparaissent les signaux correspondants à la résonance du proton du groupement méthyl  $\text{CH}_3$  [48, 49].

Les signaux caractéristiques de la résonance du proton du groupement  $\text{CH}_2$  apparaissent entre 2,8 et 2 ppm [50, 51].

Les déplacements chimiques du proton du groupement CH sont entre 3,9 et 3,4 ppm [52, 53].

Le massif situé entre 7,1 et 6,6 ppm résulte de la résonance du groupement phenyl [54, 55].

Les signaux des groupements NH et OH se trouvent entre 7,4 et 7,1 ppm [52].

Le pic qui apparaît à 2,5 ppm dans le spectre RMN du proton de  $\text{H}_2\text{L}^2$  est relatif au proton du DMSO.

**Tableau. III.** Résultats RMN-  $^1\text{H}$  des ligands  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$

Composé	$\text{H}_2\text{L}^1$	$\text{H}_2\text{L}^2$	$\text{H}_2\text{L}^3$
$\text{CH}_3$	-	1,5	1,4
$\text{CH}_2$ 1	2,8	2,8	2
2	3,9	-	-
3	-	-	2,2
CH	-	3,9	3,4
$\text{C}_6\text{H}_4$	6,7 - 7	6,6 – 7,1	6,7 - 7
NH	7,1	-	7,1
OH	7,4	-	7,3
Solvant	$\text{CDCl}_3$	DMSO	$\text{CDCl}_3$

1:  $\text{NCH}_2$ ; 2: CHR (R=H); 3:  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

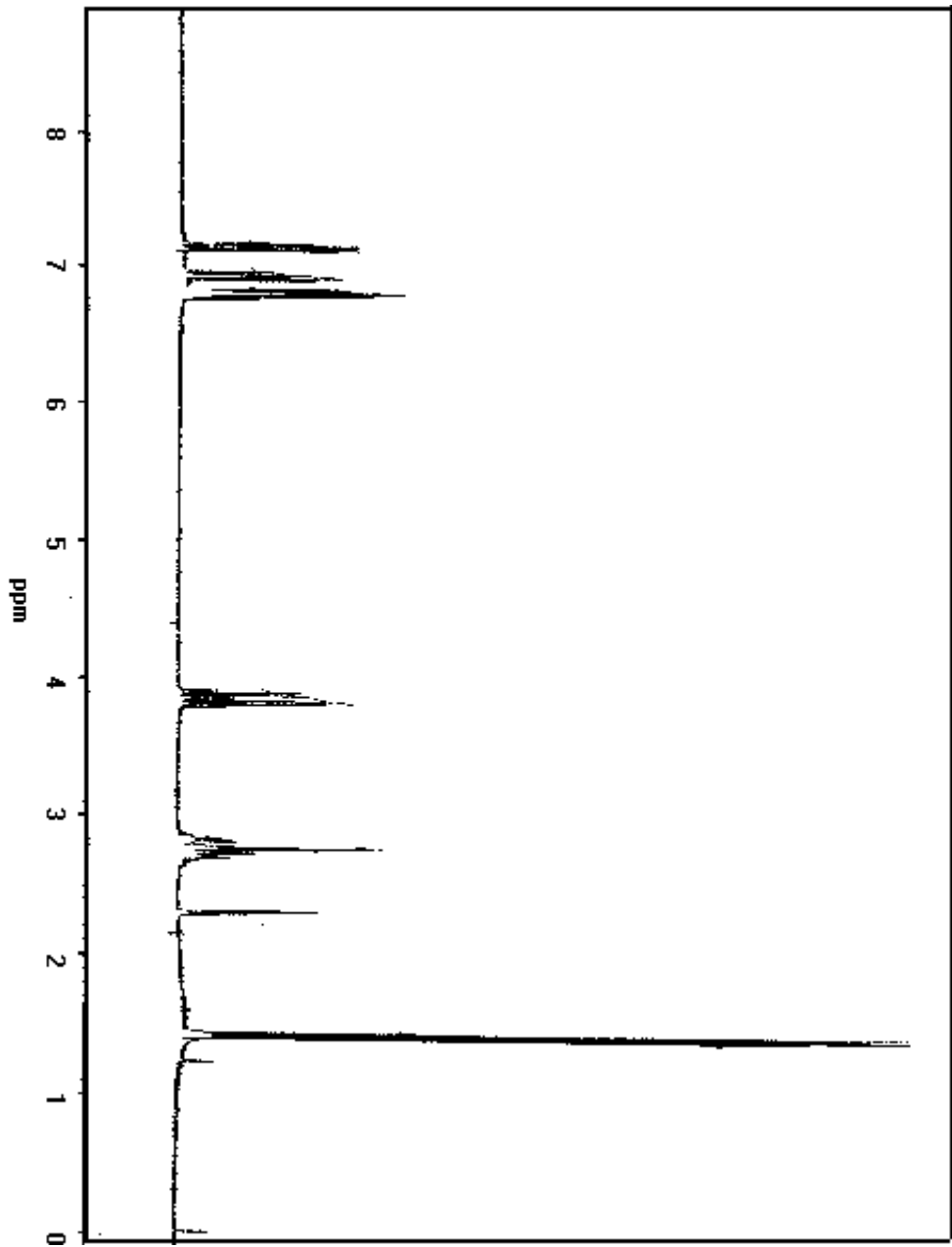
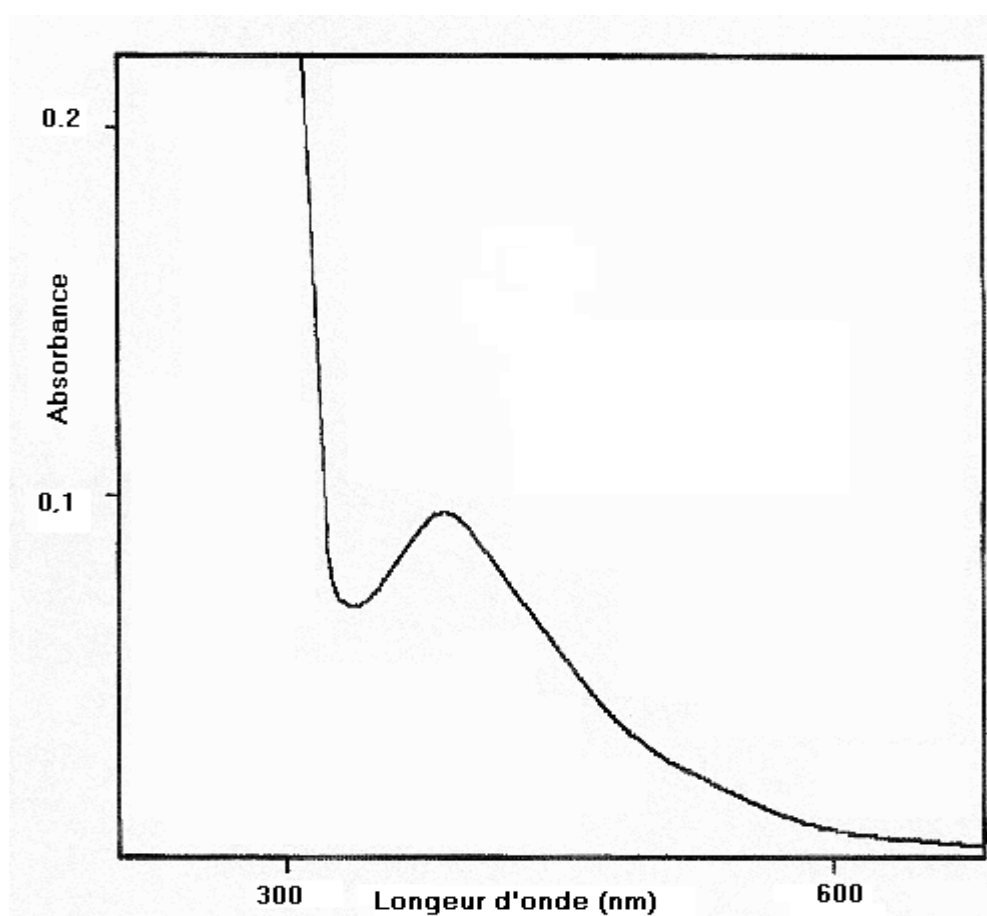


Fig. 5. Spectre RMN- $^1\text{H}$  du ligand  $\text{H}_2\text{L}^2$  dans  $d_6$ -DMSO.

### II. 2. c. Spectrophotométrie d'absorption

Les spectres UV-Visible des ligands (p. ex. **Fig. 6**) font apparaître une bande d'absorption électronique autour de  $27000\text{ cm}^{-1}$  (370 nm). Cette bande est attribuée aux transitions électroniques permises  $\pi \rightarrow \pi^*$  [56, 57].



**Fig. 6.** Spectre UV-Visible du ligand  $\text{H}_2\text{L}^1$  en solution dans la DMF

Cuve = 1 cm,  $C = 10^{-3}\text{ M}$

### III. 1. Interprétation des courbes de titrage des ligands $H_2L^{1-3}$

Les courbes de titrages  $pH = f(V_{NaOH})$  des solutions à  $10^{-4}M$  de  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  et  $H_2L^3$ , montrent deux points d'inflexion apparents à pH 5 et 8, correspondant à la neutralisation des groupements amines protonés  $-NH_3^+$  et à la déprotonation des groupements OH phénoliques.

### III. 2. Calcul des constantes de protonation des ligands par la méthode d'Irving et Rossotti

Les constantes de protonation  $pK_i$  des ligands  $H_2L^{1-3}$  ont été déterminées par la méthode d'IRVING et ROSSOTTI [35], qui a pour but de déterminer le degré de formation du complexe proton-ligand, noté  $n_a$ .

Selon les valeurs de  $n_a$  on peut déterminer les valeurs approximatives des  $pK_i$  aux points de demi-neutralisation.

Lorsque:	$n_a = 0,5$	alors	$pH = pK_4$
	$n_a = 1,5$	alors	$pH = pK_3$
	$n_a = 2,5$	alors	$pH = pK_2$
	$n_a = 3,5$	alors	$pH = pK_1$

Ces valeurs sont ensuite calculées et affinées par le programme SIRKO [30].

Soit  $T_L$  et  $T_H$ , les concentrations totales en ligand et en proton respectivement.

Le degré de formation du complexe ligand – proton  $n_a$  est donné par la relation:

$$n_a = \frac{\text{concentration totale en protons liés au ligand}}{\text{concentration totale du ligand}}$$

$$n_a = (T_H - [H]) / T_L \quad (I)$$

[H] représente la concentration en protons non liés.

Considérons maintenant la valeur de  $T_H$ :

Si à une concentration  $E$  en acide HCl est ajoutée une quantité suffisante du ligand  $H_2L$  susceptible de se déprotoner pour donner une concentration totale en ligand égale à  $T_L$ , alors la concentration totale initiale en protons dissociables sera:  $E + 2T_L$

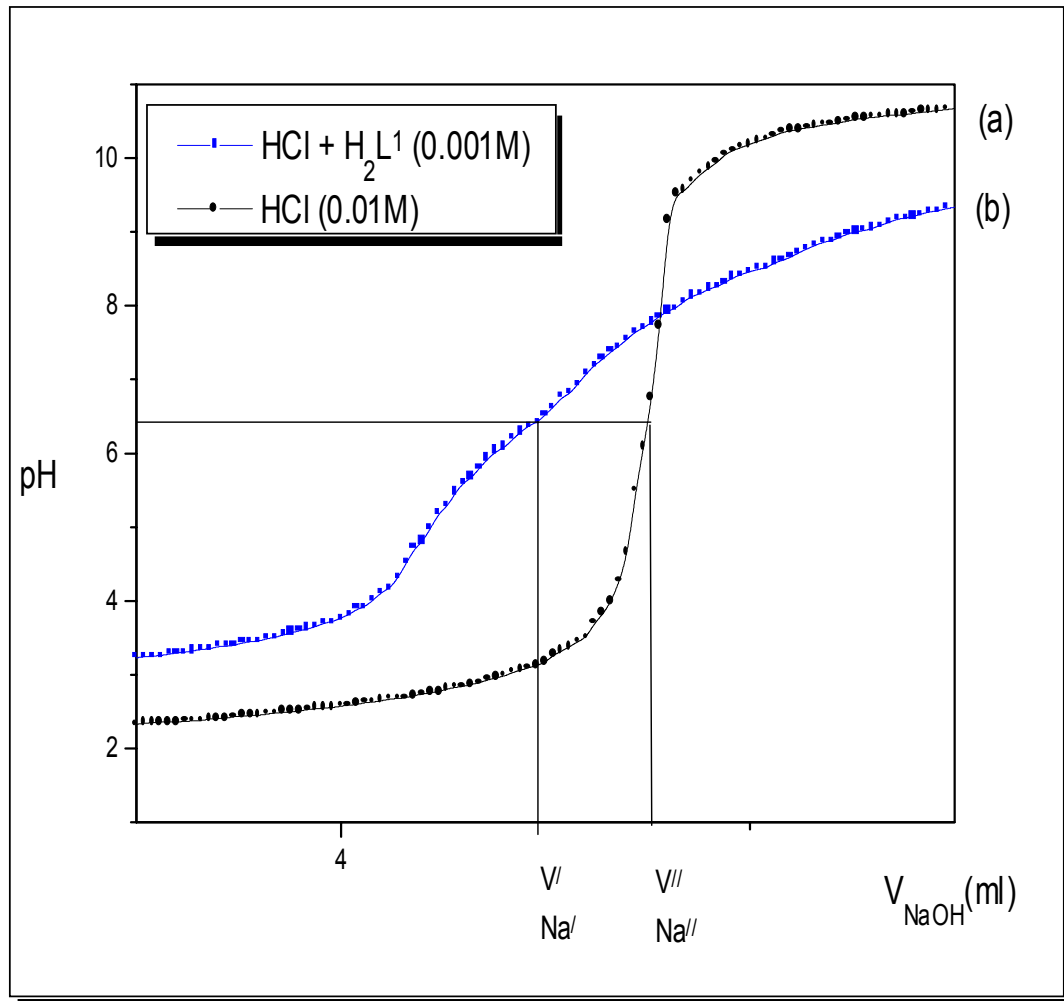
L'addition d'une solution de soude de concentration  $N_a$  en ions de sodium dans la solution de mesure, réduira l'acidité totale à:

$$T_H = E + 2T_L - N_a + [OH] \quad (II)$$

La concentration en OH est souvent négligeable par rapport aux autres termes de l'équation.

Dans une solution acide où  $N_a$  et OH sont négligeables, et  $E \gg T_L$ , on a  $[H] \approx E$ .

La **figure 7** représente la courbe de titrage de l'acide HCl seul et la courbe de titrage de l'acide en présence du ligand  $H_2L$ <sup>1</sup>.



**Fig. 7.** Courbes de titrage de l'acide HCl et du ligand  $H_2L^1$ .

a. Courbe de titrage de l'acide HCl.

b. Courbe de titrage du ligand  $HCl + H_2L^1$ .

Les points de la courbe (a) sont donnés par:

$$[H]^\prime = E^\prime + [OH]^\prime - N_a^\prime \quad (\text{III})$$

A partir de cette équation, les points de la courbe (b) sont donnés par:

$$[H]^\prime = E^\prime + [OH]^\prime - N_a^\prime + yT_L^\prime - n_a^\prime T_L^\prime \quad (\text{IV})$$

à pH identique pour les deux solutions, nous aurons:

$$[H]^\prime = [H]^\prime \quad \text{et} \quad [OH]^\prime = [OH]^\prime$$

donc:

$$n_a = [(E'' - E') - (N_a'' - N_a')] + 2 T_L'' ] / T_L'' \quad (V)$$

En supposant que les volumes  $V'$  et  $V''$  de NaOH de concentration  $N$  sont ajoutés pour atteindre les points  $N_a'$  et  $N_a''$ , et sachant que le volume initial  $V_0$  de la solution et la concentration totale  $T_L^0$  en ligand sont les mêmes pour chaque titrage, nous aurons:

$$E'' = V_0 \cdot E_0 / (V_0 + V'')$$

$$N_a'' = V' \cdot N / (V_0 + V'')$$

$$T_L'' = V_0 \cdot T_L^0 / (V_0 + V'')$$

Les équations obtenues pour  $E'$  et  $N_a'$  seront similaires.

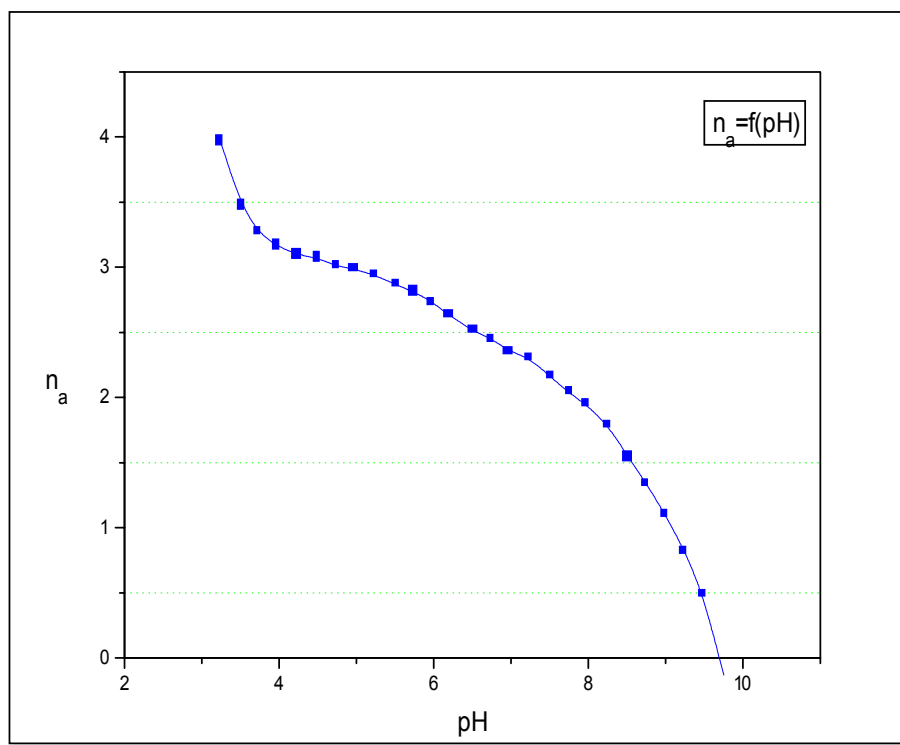
A partir de l'équation (V) nous obtenons:

$$n_a = [2 \cdot T_L^0 + (V' - V'') \cdot N / V_0] / T_L^0 \quad (VI)$$

Enfin, nous pouvons tracer  $n_a$  en fonction du pH .

Selon les valeurs de  $n_a$ , on peut déterminer les valeurs approximatives des  $pk_i$  aux points de demi-neutralisation.

La **figure. 8.** représente la courbe de  $n_a = f(\text{pH})$  pour le ligand  $H_2L^1$ .



**Fig. 8.** Courbe de degré de protonation du ligand  $H_2L^1$  en fonction du pH

Les résultats obtenus après calcul sont reportés dans le **tableau IV**.

**Tableau. IV.** constantes de protonation des ligands  $H_2L^{1-3}$  calculées par la méthode d'Irving et Rossotti dans le mélange eau-éthanol (90/10 % vol./vol.),  $I = 0,2M$  dans NaCl à  $T = 25^\circ C$ ,

Equilibres	$H_3L^+/H_4L^{2+}$ $\log K_4$	$H_2L/H_3L^+$ $\log K_3$	$HL^-/H_2L$ $\log K_2$	$L^{2-}/HL^-$ $\log K_1$
$H_2L^1$	3,48	6,18	8,34	9,52
$H_2L^2$	6,10	7,9	9,3	10,12
$H_2L^3$	3,01	5,39	10,12	9,59

### III. 3. Evaluation des constantes de formation des complexes

Plusieurs méthodes ont été développées pour le calcul des constantes de formation des complexes, telles que la méthode d'Irving et Rossotti [35] et Osterberg [58], mais il s'est avéré qu'elles ne sont applicables qu'à des systèmes relativement simples, contrairement à nos complexes où plusieurs espèces monomères et dimères se forment en solution. Par conséquent, les calculs sont très compliqués et ne sont réalisables qu'à travers des programmes informatiques.

Le programme SIRKO [30] utilisé nécessite une introduction préliminaire des constantes de stabilité des complexes; pour estimer approximativement ces constantes, il faut chercher dans la littérature les complexes qui se rapprochent le plus des nôtres.

### III. 4. Calcul des constantes de protonation des ligands et les constantes de formation des complexes par le programme SIRKO

Pour le calcul des constantes globales de formation des espèces formées, il faut introduire dans le programme l'équilibre se rapportant au solvant utilisé avec la valeur de son produit ionique.

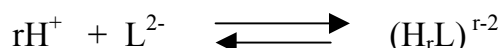
Nous avons pris la valeur du produit ionique de l'eau pure ( $pK_w = 13,78$ ) comme valeur initiale introduite dans le programme.

Après affinement, la valeur la plus exacte du solvant mixte utilisée est  $pK_s = 13,96$ . Cette valeur a été maintenue constante dans tous les calculs qui ont suivi.

### III. 4. 1. Détermination des constantes de protonation des ligands

Nous avons introduit dans le programme un système à quatre équilibres correspondant aux protonations successives des ligands totalement déprotonés.

Nos ligands sont susceptibles de se protoner selon l'équilibre globale suivant:



Pour chaque système, nous avons introduit en log les constantes globales de protonation préalablement calculées par la méthode d'Irving et Rossotti [35] pour un meilleur affinement statique qui est chimiquement compatible avec les données expérimentales.

Les constantes de protonation des ligands sont reportées dans le **tableau V** avec leur écart type et leur facteur de reliabilité R [30].

**Tableau. V.** Constantes de protonation des ligands  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$  calculées par le programme SIRKO dans le mélange eau-éthanol ( 90/10 %vol./vol. ), I = 0,2M dans NaCl à T = 25°C.

Equilibres	$\text{H}_3\text{L}^+/\text{H}_4\text{L}^{2+}$	$\text{H}_2\text{L}/\text{H}_3\text{L}^+$	$\text{HL}^-/\text{H}_2\text{L}$	$\text{L}^{2-}/\text{HL}^-$	
	logK <sub>4</sub>	logK <sub>3</sub>	logK <sub>2</sub>	logK <sub>1</sub>	R(%)
$\text{H}_2\text{L}^1$	4,48±0,02	7,10±0,03	8,91±0,03	9,92±0,04	1,57
$\text{H}_2\text{L}^2$	6,08±0,01	7,14±0,01	9,25±0,01	10,82±0,03	0,73
$\text{H}_2\text{L}^3$	3,01±0,01	6,41±0,01	8,69±0,01	10,58±0,03	0,66

### III. 5. Les complexes du vanadium (IV)

#### III. 5. a. Comportement du vanadium (IV) en solution

Le vanadium (IV) existe en solution sous forme d'oxocation  $\text{VO}^{2+}$  [59], c'est l'espèce la plus stable du vanadium tétravalent [60]. Elle forme des complexes mononucléaires qui prédominent à pH acide [61].

Il a été montré que l'oxovanadium (IV) se caractérise par sa grande tendance à l'hydrolyse qui est due à la forte affinité du métal envers les ions hydroxo [62].

L'hydrolyse éventuel de  $\text{VO}^{2+}$  aboutit à la formation de l'espèce  $\text{VOOH}^+$ , où cette dernière forme des complexes binucléaires qui prédominent à pH basique avec l'entité  $(\text{VOOH})_2^{2+}$  [60].

#### III. 5. b. Interprétation des courbes de titrage de la complexation du vanadium (IV) avec les ligands $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$

L'examen des courbes de titrage des ligands  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$  en présence de l'ion métallique V(IV) (Fig. 9-11) montrent deux points d'inflexion situés autour de  $\text{pH} \approx 4$  et  $\text{pH} \approx 8$  respectivement.

La zone la plus acide indique que la nature de la solution de mesure en présence du métal n'a pas changé par rapport à celle du ligand seul. Cela s'explique par la non formation de complexes [63].

Le décalage de cette courbe par rapport à celle du ligand est observé, par conséquent, la formation des nouvelles espèces en solution est confirmée.

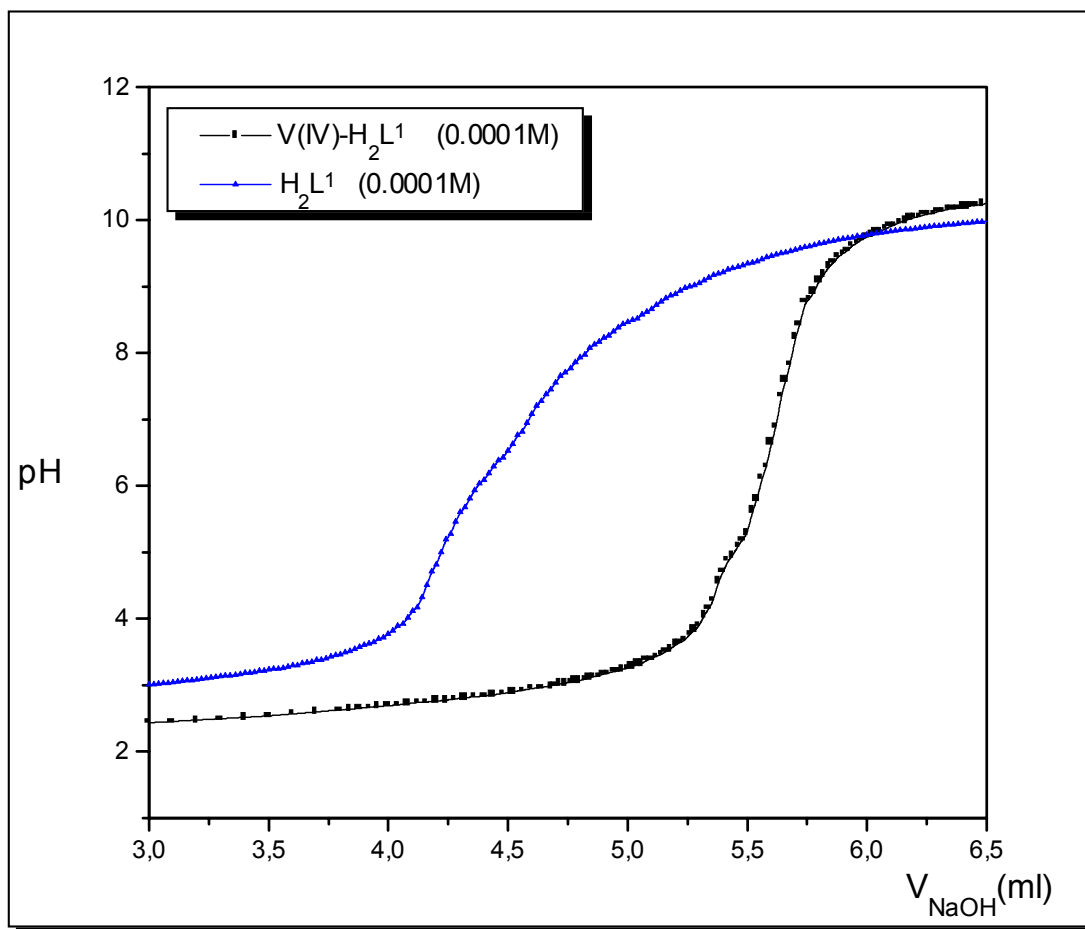
La convergence des courbes vers les valeurs de pH élevées peut être attribuée à l'absence de l'ion métallique libre, et à l'excès des ions  $\text{OH}^-$  libres provenant du titrant.

Les deux points d'inflexion correspondent à la formation de deux espèces qui prédominent dans deux domaines de pH différents [61].

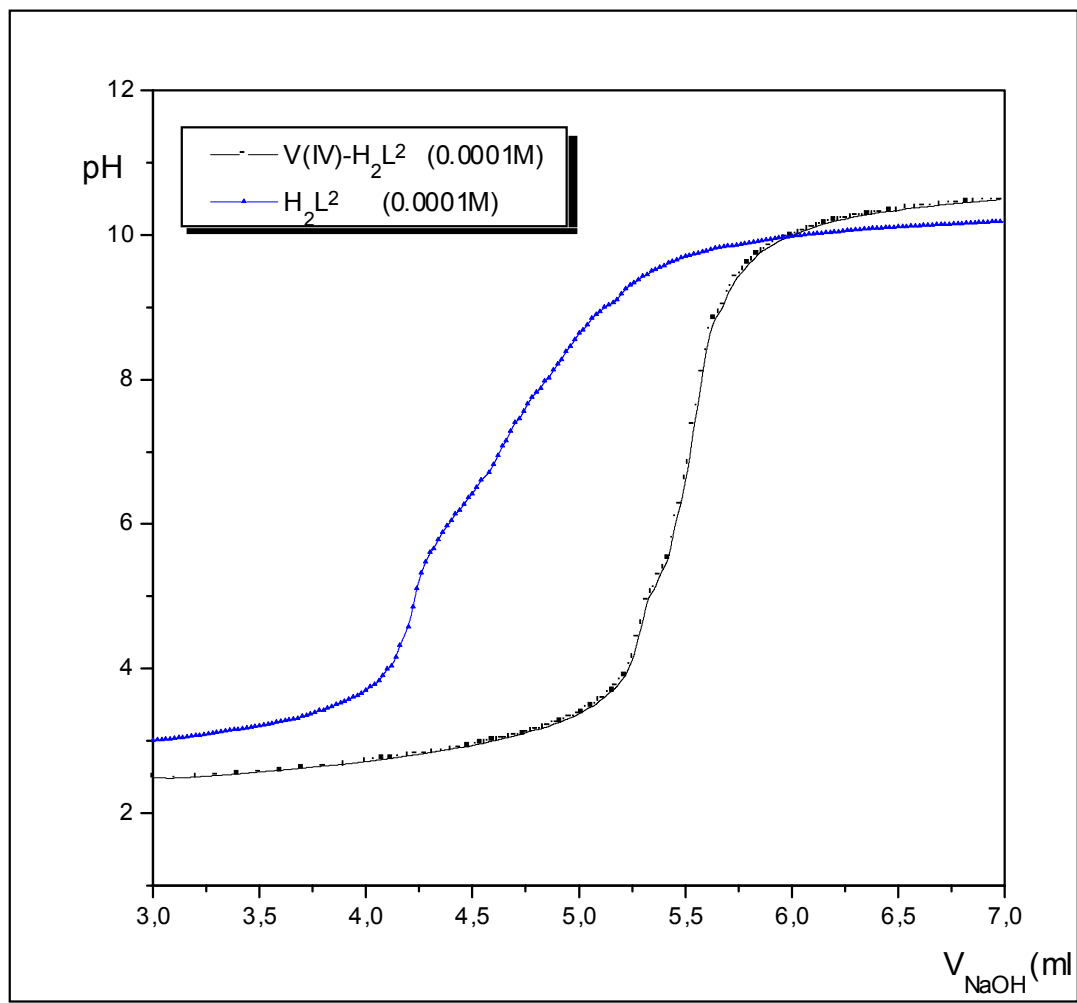
Aucun changement de couleur ou formation de précipité n'a été observé au cours du titrage, ce qui exclut la formation des espèces hydroxo [11].

Pour les complexes du  $\text{V(IV)-H}_2\text{L}^1$  et  $\text{V(IV)-H}_2\text{L}^2$ , nous remarquons que les points d'inflexion correspondant sont situés à pH inférieurs par rapport à ceux des ligands seuls, ce qui veut dire que l'espèce du ligand est plus acide que le complexe formé.

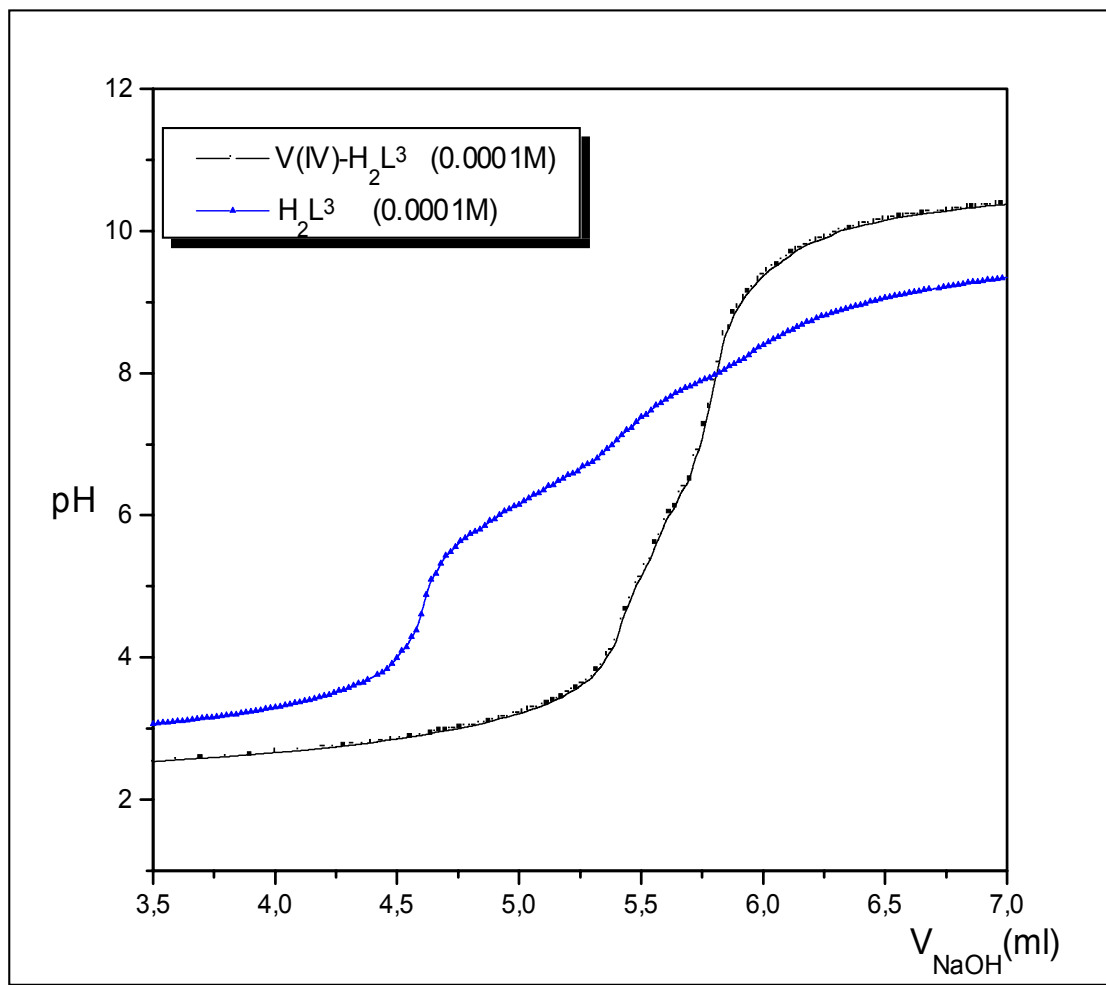
En ce qui concerne le complexe  $\text{V(IV)-H}_2\text{L}^3$ , les points d'inflexion du complexe sont situés à pH plus élevés que ceux du ligand, ceci indique que l'espèce complexée formée est plus basique que l'espèce du ligand.



**Fig. 9.** Courbes de titrage du système V(IV)-H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>  
dans eau-éthanol (90/10% vol./vol.)  
T = 25°C, I = 0,2 M dans NaCl  
[NaOH]<sub>Titrante</sub> = 0,1M.



**Fig. 10.** Courbes de titrage du système V(IV)-H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>  
dans eau-éthanol (90/10% vol./vol.)  
T = 25°C, I = 0,2 M dans NaCl  
[NaOH]<sub>Titrate</sub> = 0,1M.



**Fig. 11.** Courbes de titrage du système V(IV)-H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>  
dans eau-éthanol (90/10% vol./vol.)  
T = 25°C, I = 0,2 M dans NaCl  
[NaOH]<sub>Titrante</sub> = 0,1M.

### III. 6. Les complexes du vanadium (V)

#### III. 6. a. Comportement du vanadium (V) en solution

Vanadate est le nom commun utilisé pour décrire la forme du vanadium (V) en solution aqueuse. Les solutions contenant les vanadates sont compliquées du fait que plusieurs équilibres de protonation, d'oligomérisation et d'oxydo-réduction, peuvent avoir lieu [64].

Les oxovanadates monomères ( $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ) et polymériques ( $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ) se forment selon les conditions, notamment du pH. En solution fortement acide,  $\text{VO}_2^+$  se forme de façon majoritaire [65, 66] et se trouve comme unité centrale dans plusieurs complexes du vanadium (V).

L'espèce dimérique forme plusieurs dérivés avec les groupements hydroxyles [67, 68].

La caractérisation structurale de plusieurs dérivés d'oxovanadium (V) dimère avec des ligands organiques a été effectuée, en considérant les liaisons des atomes de vanadium à travers le pont V-O-V [69, 70].

La particularité de l'espèce dimérique ( $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4^{2+}$ ) et monomérique  $\text{VO}_2^+$  est qu'elles peuvent former des liaisons de coordination avec plusieurs ligands organiques en donnant des complexes très stables en solution aqueuse [71, 72].

#### III. 6. b. Interprétation des courbes de titrage de la complexation du vanadium (V) avec les ligands $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$

Les courbes de titrage des systèmes V(V)- $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$  au rapport molaire 1/1 (**Fig. 12-14**) présentent une nette divergence avec celles des ligands. Cette divergence augmente en fonction de la croissance des valeurs du pH, et elle devient beaucoup plus importante vers les pH élevés, puis diminue vers les pH basiques. La zone de divergence reflète la formation d'une ou de plusieurs nouvelles espèces en solution.

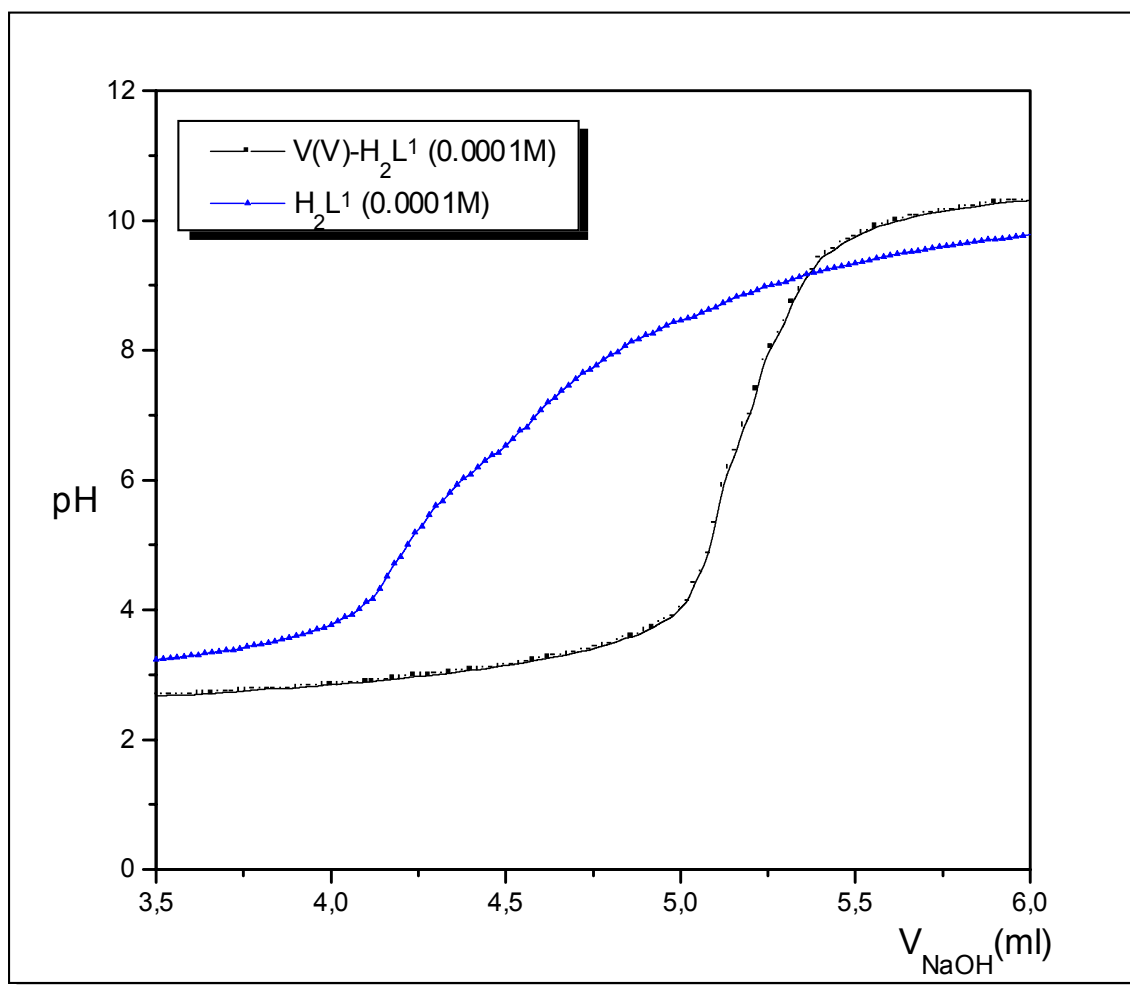
La convergence des courbes observée vers la zone la plus basique, peut être attribuée à l'absence du métal libre, donc la complexation peut être considérée comme totale.

La zone la plus acide indique que la nature de la solution de mesure en présence du métal n'a pas changé par rapport à celle du ligand, cela est expliqué par: soit la formation de complexe à la même acidité que le ligand protoné, soit par la non formation de complexe [63].

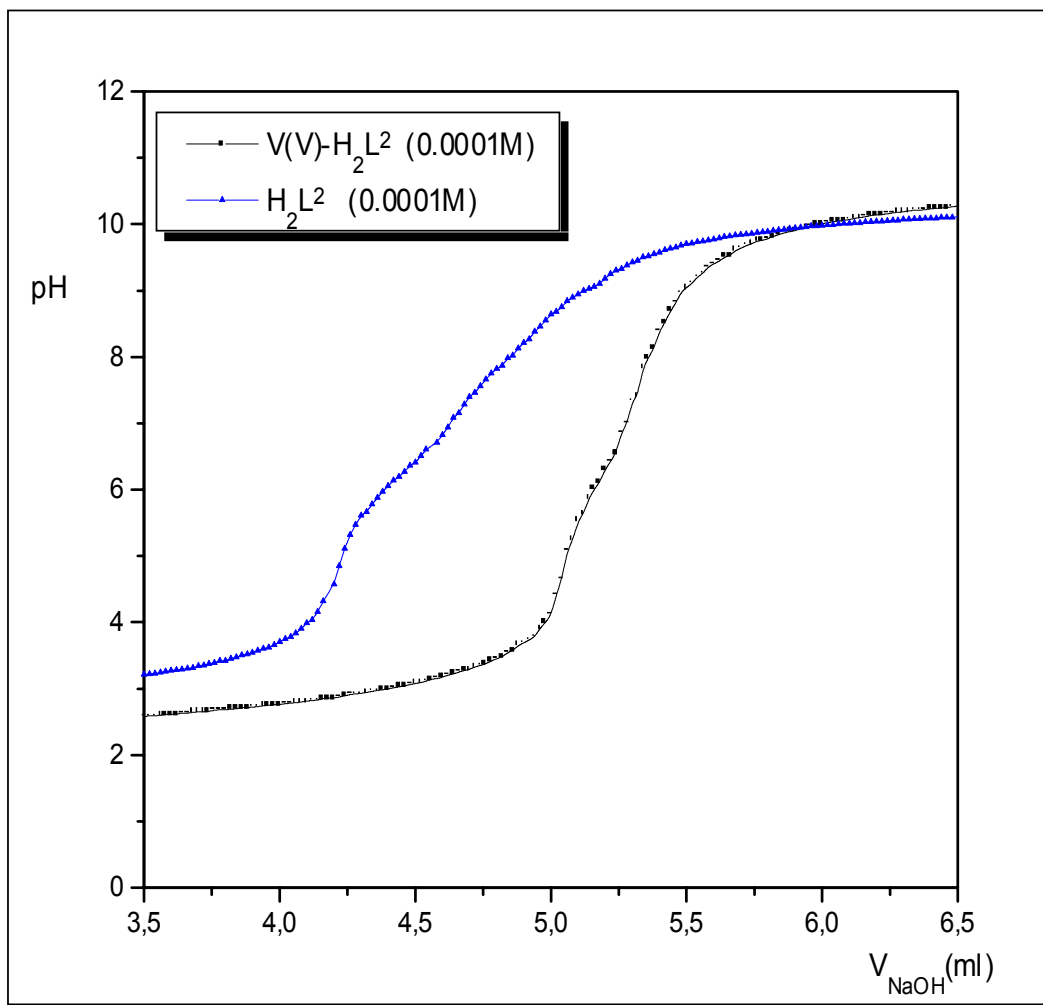
L'examen des courbes de titrage des complexes montre qu'il a eu formation de deux espèces qui prédominent dans des zones de pH différentes.

Signalons qu'au cours des dosages, aucun précipité n'a été observé.

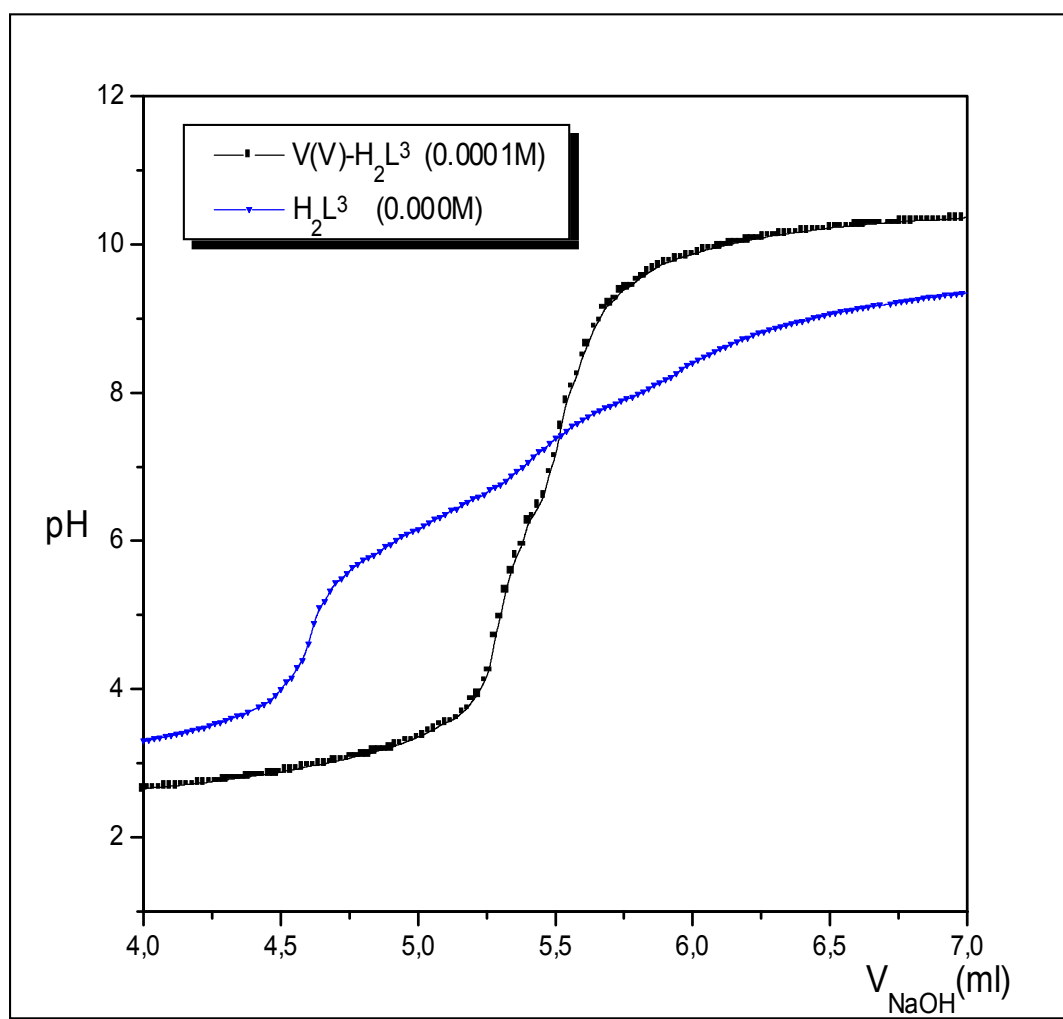
Le changement de couleur de la solution de mesure du transparent au jaune pâle clair est dû à la formation de ces espèces.



**Fig. 12.** Courbes de titrage du système  $V(V)-H_2L^1$   
dans eau-éthanol (90/10% vol./vol.)  
 $T = 25^\circ\text{C}$  ,  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl  
 $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1\text{M}$



**Fig. 13.** Courbes de titrage du système V(V)-H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>  
dans eau-éthanol (90/10% vol./vol.)  
T = 25°C, I = 0,2 M dans NaCl  
[NaOH]<sub>Titrate</sub> = 0,1M



**Fig. 14.** Courbes de titrage du système  $V(V)-H_2L^3$

dans eau-éthanol (90/10% vol./vol.)

$T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl

$[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1\text{M}$

### III. 7. Les complexes du tungstène (VI)

#### III. 7. a. Comportement du tungstène (VI) en solution

Le tungstène (VI) présente une tendance considérable à former des liaisons très fortes avec les atomes donneurs tels que le Se, S et N. Les oxocomplexes qui contiennent l'unité  $WO_2$  et  $WO_3$  sont les mieux caractérisés [73].

Plusieurs complexes mononucléaires, dinucléaires et tétranucléaires peuvent exister en solution aqueuse sous forme protonée à plusieurs degrés.

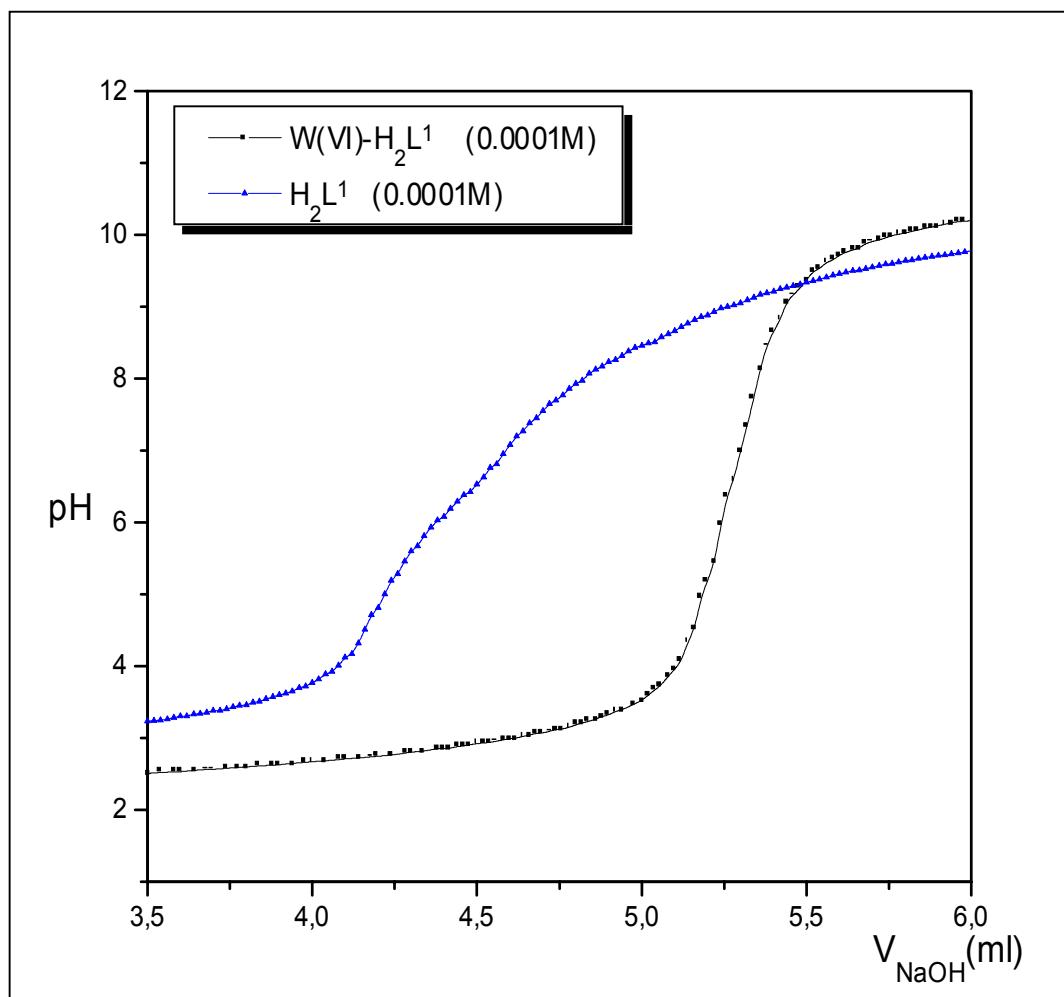
Cruwagen a consacré beaucoup de travaux pour l'étude des complexes d'oxotungstène (VI) en solution avec une série de ligands carboxylates (malate, citrate, lactate, aspartate et oxalate) [74, 75].

Des études antérieures ont montré qu'en présence d'agents chélatants, plusieurs complexes du tungstène (VI) peuvent exister en solution dans un domaine qui dépend du pH, de la concentration et de la nature du ligand. L'espèce susceptible de donner des chélates avec les ligands polydentates est l'espèce  $WO_2^{2+}$  qui n'existe qu'en milieu acide [60]. Elle donne des complexes monomères d'unité structurale  $WO_2$  et des complexes dimères d'unité structurale  $W_2O_5$  [74].

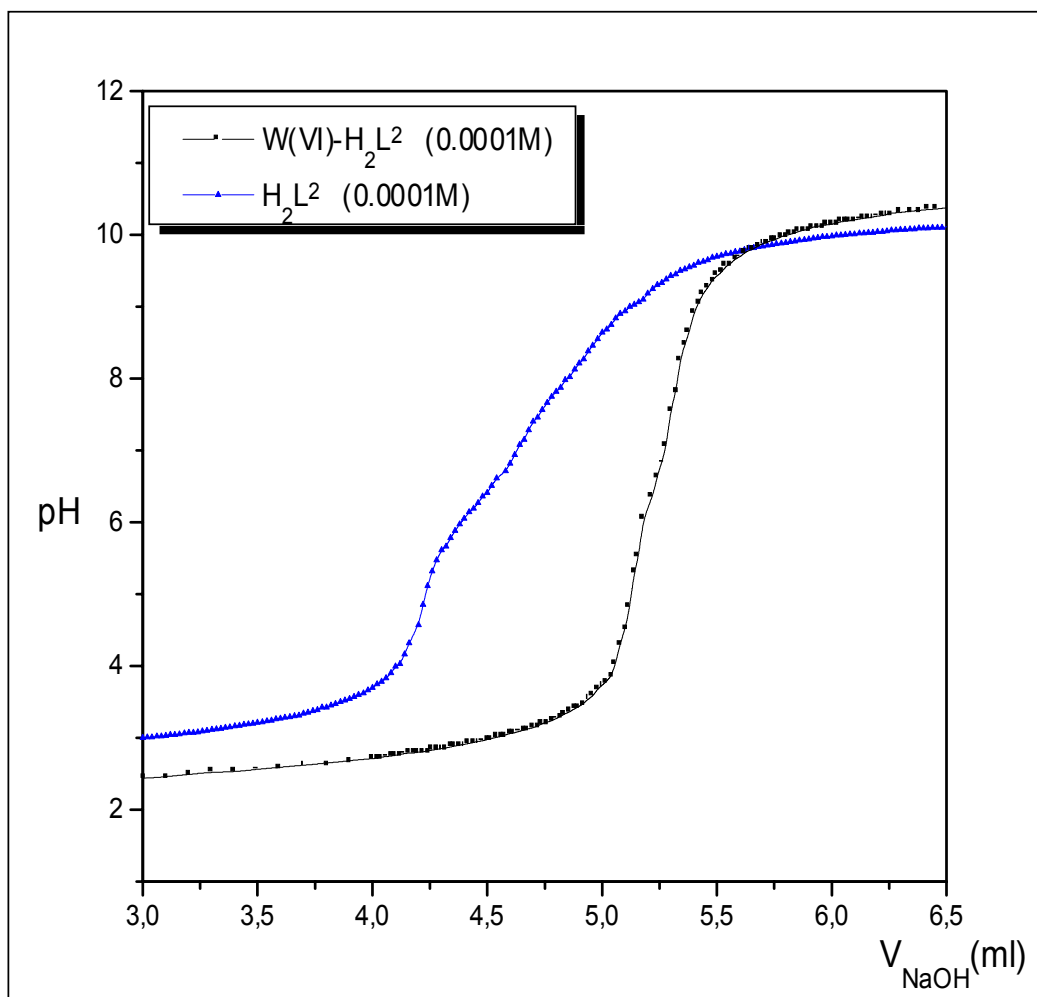
#### III. 7. b. Interprétation des courbes de titrage de la complexation du tungstène (VI) avec les ligands $H_2L^{1-3}$

L'examen des courbes de titrage des ligands  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  et  $H_2L^3$  en présence de l'ion métallique tungstène (VI) (Fig. 15-17), montrent deux points d'inflexion situés autour de  $pH \approx 4,5$  et  $pH \approx 8$ .

Les deux points d'inflexion correspondent à la formation de deux espèces qui prédominent dans deux zones de pH différentes.



**Fig. 15.** Courbes de titrage du système  $\text{W(VI)-H}_2\text{L}^1$   
dans eau-éthanol (90/10% vol./vol.)  
 $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl  
 $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1\text{M}$

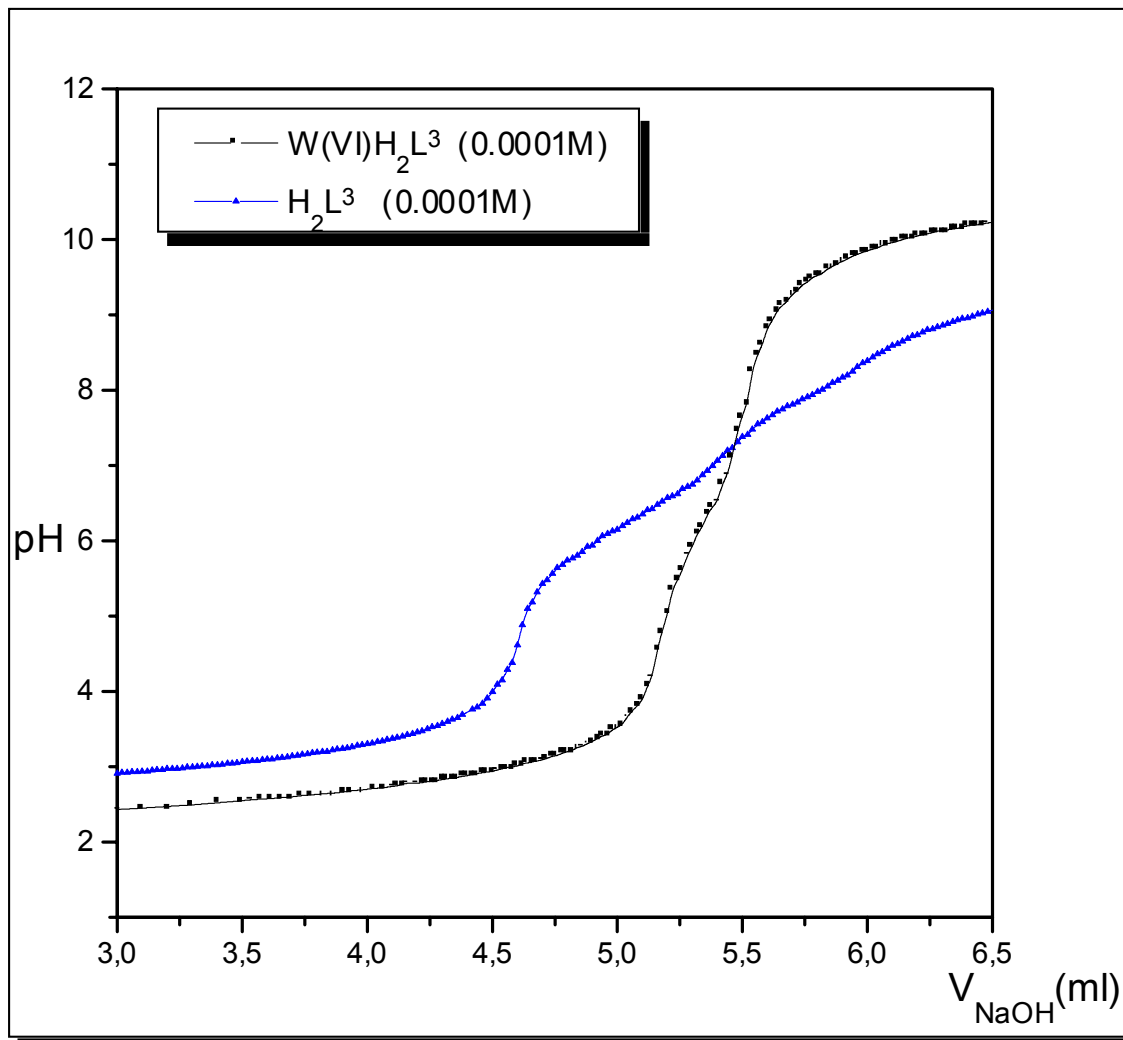


**Fig. 16.** Courbes de titrage du système  $W(VI)-H_2L_2$

dans eau-éthanol (90/10% vol./vol.)

$T = 25^\circ\text{C}$  ,  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl

$[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1\text{M}$



**Fig. 17.** Courbes de titrage du système W(VI)-H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>

dans eau-éthanol (90/10% vol./vol.)

T = 25°C, I = 0,2 M dans NaCl

[NaOH]<sub>Titrate</sub> = 0,1M

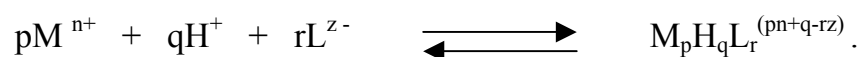
La superposition des deux courbes, celle du complexe et celle du ligand correspondant, laisse apparaître une zone de divergence qui commence à partir d'un pH  $\approx 2,5$ . Cette divergence révèle la formation d'une ou plusieurs nouvelles espèces en solution avec consommation du métal. La convergence des deux courbes vers la zone la plus basique, peut être attribuée à l'absence du métal libre, donc la complexation est totale.

Aucun changement de couleur ou de formation de précipité n'a été observé au cours du titrage, ce qui exclut la formation des espèces hydroxo [11].

### III. 8. Calcul des constantes globales de formation des complexes

La formation d'un complexe en solution à partir d'un ligand et d'un cation métallique se traduit par un équilibre chimique. On définit par  $\beta_{pqr}$  la constante de stabilité globale des espèces complexées formées de formule générale  $M_p H_q L_r$ , où M représente l'atome métallique central, H l'atome d'hydrogène et L le ligand susceptible de complexer le métal.

Cette formule est régit par l'équilibre:



Cet équilibre est caractérisé par la constante globale de stabilité  $\beta_{pqr}$ .

$$\beta_{pqr} = [M_p H_q L_r^{(pn+q-rz)}] / [M^{n+}]^p [H^+]^q [L^{z-}]^r$$

Lorsque q prend une valeur négative, cela indique une forme déprotonée ou hydroxylée de l'espèce considérée.  $L^-$  se rapporte à la base conjuguée du ligand et  $M^{n+}$  à l'ion métallique.

Lors du calcul des constantes globales de formation des complexes par le programme SIRKO [30], nous avons testé plusieurs possibilités en considérant toutes les espèces susceptibles de se former avec différentes combinaisons.

Beaucoup d'essais ont été nécessaires pour trouver les valeurs convenables des constantes de formation de ces complexes, car la difficulté est d'estimer les valeurs initiales.

Lors du calcul des constantes de stabilité des complexes par le programme SIRKO, les espèces métalliques formées en solution sont prises en considération en maintenant leurs constantes globales de formation constantes (i.e. sans affinement).

Il est nécessaire d'analyser les propriétés des systèmes et de consulter la bibliographie pour chercher les valeurs convenables à nos systèmes.

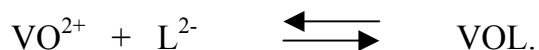
### **III. 8. a. Calcul des constantes globales de formation des complexes d'oxovanadium (IV)**

Il a été montré que la force ionique du milieu exerce une influence directe sur la nature des espèces du vanadium (IV) formées en solution [76]. Par conséquent, nous n'avons tenu compte que des espèces susceptibles d'exister dans nos conditions opératoires.

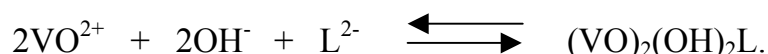
Nous avons donc pris trois espèces avec leurs constantes globales de formation,  $\log \beta_{r,p}$  où  $r$  et  $p$  sont les coefficients stœchiométriques d'oxovanadium (IV) et du proton  $H^+$  respectivement:  $[VO(OH)]^+$  ( $\log \beta_{1,-1} = -5,94$ ),  $[(VO)_2(OH)_2]^{2+}$  ( $\log \beta_{2,-2} = -6,95$ ), qui sont calculées à partir des données publiées par Enry et al en tenant compte des différentes forces ioniques, et  $[VO(OH)_3]^-$  ( $\log \beta_{1,-3} = -18$ ) [12].

Les modèles retenus pour la complexation du V(IV) avec les ligands  $H_2L^{1-3}$  sont:

L'espèce monomère est notée (1 0 1). Elle correspond au complexe [VOL] avec la constante de stabilité  $\beta_{101}$ , laquelle caractérise l'équilibre suivant:



L'espèce dimère notée (2 -2 1) correspondant au complexe  $[(\text{VO})_2(\text{OH})_2\text{L}]$  de constante de stabilité  $\beta_{2-21}$ , caractérise l'équilibre suivant:



Les valeurs des constantes de stabilité  $\log \beta_{pqr}$  des complexes sont reportées dans le **tableau VI**.

**Tableau. VI.** Constantes globales de stabilité des complexes d'oxovanadium (IV) calculées par le programme SIRKO avec les ligands  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$  dans le mélange eau-éthanol ( 90/10 %vol./vol.), I = 0,2M dans NaCl à T = 25°C.

$\log \beta_{pqr}$	$\text{H}_2\text{L}^1$	$\text{H}_2\text{L}^2$	$\text{H}_2\text{L}^3$
$\log \beta_{101}$	5,58±0,04	5,84±0,12	7,81±0,13
$\log \beta_{2-21}$	-5,95±0,05	1,12±0,05	8,72±0,04
R(%)	2,47	2,28	1,77

### III. 8. b. Calcul des constantes globales de formation des complexes d'oxovanadium (V)

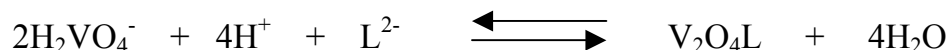
Dans le cas de l'oxovanadium (V), nous avons pris cinq espèces avec leurs constantes globales de formation  $\log \beta_{rp}$  ou  $r$  et  $p$  sont les coefficients stœchiométriques d'oxovanadium (V) et du proton  $H^+$  respectivement:  $[VO_2]^+$  ( $\log \beta_{13} = 14,93$ ),  $[H_2VO_4]^-$  ( $\log \beta_{11} = 8,17$ ),  $[V_2O_7]^{4-}$  ( $\log \beta_{20} = 0,15$ ),  $[HV_2O_7]^{3-}$  ( $\log \beta_{21} = 10,49$ ),  $[H_2V_2O_7]^{2-}$  ( $\log \beta_{21} = 18,99$ ) [77].

L'interprétation des données potentiométriques, dans la zone de pH comprise entre 2 et 10, conduit à retenir pour la complexation du vanadium (V) avec les ligands  $H_2L^{1-3}$ , les deux modèles suivants:

$[VO(OH)L]$  comme espèce monomère de constante globale de formation  $\log \beta_{131}$  et caractérisant l'équilibre suivant:



Une espèce dimères  $[V_2O_4L]$  de constante globale de formation  $\log \beta_{241}$ , caractérisant l'équilibre suivant:



Les résultats du calcul des constantes globales de formation des complexes sont consignés dans le **tableau VII**

**Tableau.VII.** Constantes globales de stabilité des complexes d'oxovanadium (V) calculées par le programme SIRKO avec les ligands  $H_2L^{1-3}$  dans le mélange eau-éthanol (90/10% vol./vol.),  $I = 0,2M$  dans NaCl à  $T = 25^\circ C$ .

$\log \beta_{pqr}$	$H_2L^1$	$H_2L^2$	$H_2L^3$
$\log \beta_{131}$	24,91±0,07	27,80±0,28	30,65±0,41
$\log \beta_{241}$	35,32±0,02	37,20±0,05	39,62±0,01
<b>R(%)</b>	2,17	3,22	2,93

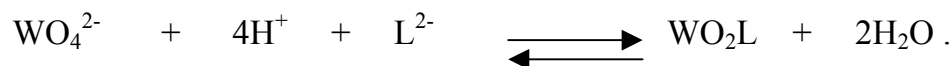
### III. 8. c. Calcul des constantes globales de formation des complexes d'oxotungstène (VI)

Pour l'étude du tungstène (VI) nous avons pris trois espèces avec leurs constantes globales de formation  $\log \beta_{rp}$  où  $r$  et  $p$  sont les coefficients stœchiométriques du tungstène (VI) et du proton  $H^+$  respectivement:

$[W_{12}O_{39}]^{6-}$  ( $\log \beta_{12\ 18} = 132,51$ ),  $[W_{12}O_{41}]^{10-}$  ( $\log \beta_{12\ 14} = 110,03$ ) et  $[HW_6O_{21}]^{-5}$  ( $\log \beta_{6\ 7} = 35,98$ ) [60].

L'exploitation des données potentiométriques du titrage de  $H_2L^{1-3}$  en présence du tungstène (VI) a permis de retenir le modèle de complexation suivant:

L'espèce monomère notée (141) correspond au complexe  $[WO_2L]$  avec une constante globale de formation  $\beta_{141}$ , qui caractérise l'équilibre suivant :



L'espèce dimère notée (261) correspondant au complexe  $[\text{W}_2\text{O}_5\text{L}]$ , de constante globale de formation  $\beta_{261}$ , qui caractérise l'équilibre suivant:



Les meilleures valeurs des constantes de stabilité des complexes et leur intervalle d'incertitude sont données dans le **tableau VIII**.

**Tableau. VIII.** Constantes globales de stabilité des complexes d'oxotungstène (VI) calculées par le programme SIRKO avec les ligands  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$  dans le mélange eau-éthanol ( 90/10 % vol./vol. ) I = 0,2M dans NaCl à T = 25°C.

$\log \beta_{pqr}$	$\text{H}_2\text{L}^1$	$\text{H}_2\text{L}^2$	$\text{H}_2\text{L}^3$
$\log \beta_{141}$	15,10±0,18	16,09±0,10	21,11±0,08
$\log \beta_{261}$	21,69±0,19	22,41±0,15	27,39±0,12
<b>R(%)</b>	3,12	2,72	2,58

### III. 9. Interprétation des résultats potentiométriques

La structure de la molécule du ligand, la nature des chaînes latérales et la spécificité de l'ion chélatant présideront à la discussion de nos résultats. Un intérêt particulier sera porté à l'influence du radical R.

En effet, les effets les plus souvent invoqués pour l'interprétation de nos résultats sont:

L'effet hydrophobe

L'effet stérique

L'effet électrodonneur du groupement R .

### III. 9. a. Interprétation des résultats potentiométriques des ligands

Les valeurs des constantes de protonation des groupements amines dans les ligands varient proportionnellement avec l'effet électrodonneur R = H à

R = CH<sub>3</sub>. Cependant, nous remarquons que les constantes diminuent en passant de R = CH<sub>3</sub> à R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ce qui est probablement dû aux effets hydrophobes et stériques du groupement éthyl. Cette observation peut correspondre à une mauvaise solvation du cation NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, ce qui rend plus facile la déprotonation de cette fonction, ainsi que l'a expliqué BILLO [78].

Les valeurs de pK<sub>i</sub> les plus faibles correspondent à la basicité du groupement amine protoné lors du début du titrage en milieu acide, et les plus élevées correspondent au groupement OH phenolique [59].

Les valeurs des pK<sub>i</sub> calculées sont en bon accord avec celles énoncées dans la littérature [79-82].

### III. 9. b Interprétation des résultats potentiométriques des complexes

La complexation du vanadium (IV), (V) et tungstène (VI) avec les ligands tetradentates H<sub>2</sub>L<sup>1-3</sup> par étude potentiométrique a conduit à la formation de complexes monomères et dimères pour chaque métal.

Nous remarquons que les constantes de formation globales des complexes augmentent en passant du M-H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, M-H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> à M-H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>. Cela est dû à la substitution de l'hydrogène H par les groupements méthyle et éthyle; leur effet

inductif donneur particulièrement en solution [59] a enrichi le nuage électronique autour de l'atome d'azote. Ceci indique que seul l'effet inductif donneur des groupements du substituant R intervient pour faire augmenter l'affinité à la complexation .

### III. 10. Conclusion

L'étude en solution de la complexation du vanadium (IV), (V) et tungstène (VI) avec les ligands tétradentates dérivés de base de Schiff a conduit à la formation de monomères de composition 1:1 et de dimères de composition 2:1 pour chaque métal. Cela correspond à la composition la plus courante que donnent les oxocations de ces éléments avec cette catégorie de chélatants.

L'examen des courbes de titrage des complexes se fait toujours par comparaison à celles des courbes de titrage des ligands correspondants.

Les résultats potentiométriques cités précédemment permettent de conclure que:

- \* pour l'ion métallique vanadium (IV), il y a eu formation d'un complexe monomère noté (1 0 1) qui prédomine à pH acide, et un complexe dimère noté (2 -2 1) qui prédomine à pH basique.
- \* pour l'ion métallique vanadium (V), il a été mis en évidence la formation d'un complexe monomère noté (1 3 1) et une espèce dimère notée (2 4 1) qui existent dans le domaine de pH allant de 2 à 10.
- \* pour l'ion métallique tungstène (VI), on a obtenu la formation d'un complexe monomère noté (1 4 1) qui prédomine à pH acide, et un complexe dimère noté (2 6 1) qui prédomine à pH basique.

Le calcul des constantes globales de formation des complexes déterminées par pH-métrie a montré que le ligand  $H_2L^3$  donne lieu aux complexes les plus stables.

Ce résultat s'explique par l'influence du substituant R sur la liaison de coordination (métal-ligand) et sur la basicité des groupements amines, et par conséquent sur la stabilité du complexe.

Les constantes globales de formation des complexes suivent bien l'ordre croissant de l'effet électrodonneur des substituants R indirectement attachés à l'ion central.



Ces ligands n'ont pas causé une gêne stérique vu leur grande flexibilité, ils peuvent entourer le métal central sans aucune contrainte [83].

## **IV. 1. Synthèse, analyse élémentaire, propriétés physiques et caractérisation des complexes d'oxovanadium (IV)**

### **IV. 1. a. Synthèse, analyse élémentaire et propriétés physiques des complexes d'oxovanadium (IV)**

Les réactifs utilisés sont des produits FLUKA purs pour analyse.

Les complexes d'oxovanadium (IV) avec les ligands  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  et  $H_2L^3$  ont été isolés à l'état de poudre à  $pH \approx 5$  par réaction de précipitation après agitation à température ambiante et par ajout de quelques gouttes de soude concentrée, lors du mélange d'une quantité de 1,5 mmole de sel métallique dissoute dans l'eau avec 1,5 mmole de ligand dissous dans un minimum d'éthanol.

Les complexes ainsi obtenus sont filtrés après 24 heures de repos afin d'obtenir le maximum de précipité, ils sont ensuite lavés à l'eau-éthanol et finalement séchés à l'étuve à 50°C.

Tous les complexes sont stables à l'air et à température ambiante, ils sont peu solubles dans l'éthanol, méthanol, chloroforme et l'acétonitrile, insolubles dans l'eau, par contre solubles dans la DMF et le DMSO.

Les données conductimétriques de ces complexes dans la DMF à  $10^{-3}M$  indiquent qu'ils s'agit de non électrolytes [84].

Dans le **tableau IX** nous avons regroupé les données de l'analyse élémentaire et quelques propriétés physiques de ces complexes.

### **IV. 1. b. Caractérisation des complexes d'oxovanadium (IV)**

#### **IV. 1. b. 1. Spectres infrarouges des complexes d'oxovanadium (IV)**

Les spectres IR des complexes d'oxovanadium (IV) avec les ligands  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  et  $H_2L^3$  (**Fig. 18-20**) ont été étudiés par comparaison avec ceux des ligands correspondants.

Tableau. IX. Propriétés analytiques et physiques des complexes d'oxovanadium (IV)

Complexes Formule empirique	couleur	masse molaire	Temp. de décomp. (°C)	Exp(Calc) (%) C	H	N	M	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	A(DMF) (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
[VO(L <sup>1</sup> )].2H <sub>2</sub> O	noir		280	51,9	5	7,3	13,8	9,2	19,58
C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> V		355		(51,4)	(5,3)	(7,7)	(13,6)	(9,6)	
[VO(L <sup>2</sup> )].3H <sub>2</sub> O	bleu gris		210	52	5,4	6,1	12,2	11,4	27,16
C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> V		419		(51,5)	(5,2)	(6,6)	(12,1)	(12,8)	
[VO(L <sup>3</sup> )].5/2H <sub>2</sub> O	vert foncé		250	54	5,5	6,6	11,2	10,8	8,23
C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5,5</sub> V		438		(54,7)	(5,9)	(6,3)	(11,6)	(10,2)	

a: hydratation

Tous les complexes présentent dans leur spectres IR des bandes d'absorption autour de 3500 et 3200  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être assignées à la présence de l'eau d'hydratation, et du groupement amine [85].

Du fait de la complexation, la bande C-N subit un déplacement de 25 à 10  $\text{cm}^{-1}$  vers les grands nombres d'onde comparativement à celle du ligand non lié.

De même, la bande correspondant à la liaison C-O se trouve déplacée de 2 à 46  $\text{cm}^{-1}$  vers les grandes énergies après la coordination.

Par contre, la liaison N-H qui se trouve renforcée après coordination, verra sa bande de vibration se déplacer vers les faibles nombres d'ondes.

Sur les spectres des trois complexes, nous constatons l'absence de la bande OH, ce qui prouve que la coordination du ligand s'effectue par l'oxygène phénolique après déprotonation.

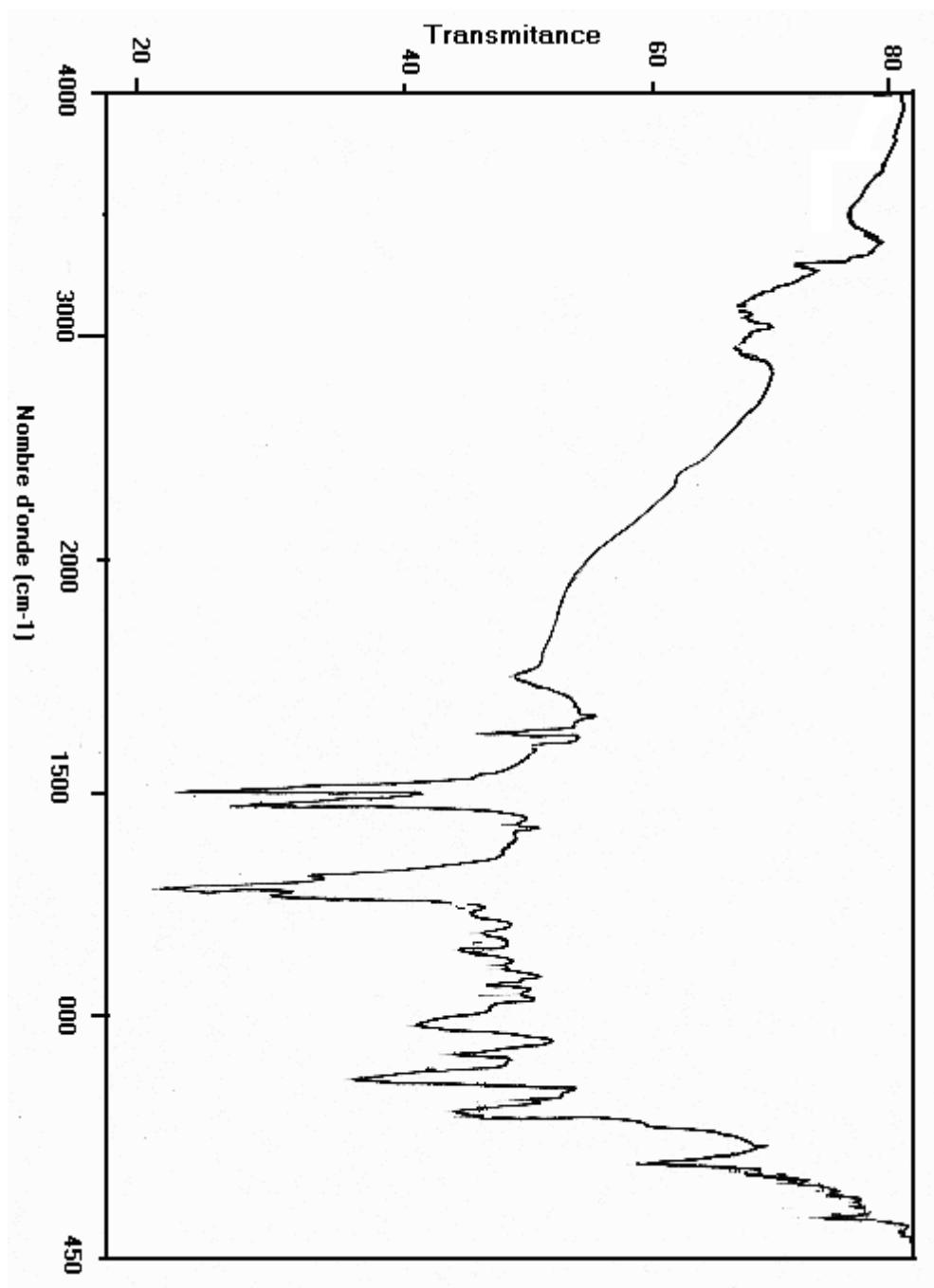
La coordination des ligands au métal central entraîne l'apparition de nouvelles bandes IR qui correspondent à la vibration du groupement  $\text{VO}^{2+}$  et à celle des liaisons métal-ligand.

Par analogie avec des attributions faites antérieurement [86-90], pour des complexes du vanadium (IV) formés avec des ligands de la même famille, nous attribuons la bande intense qui se situe entre 950 et 975  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres à la vibration V=O du groupement  $\text{VO}^{2+}$ .

La bande de faible intensité située entre 520 et 480  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison V-N. La liaison V-O est caractérisée par une bande de faible intensité qui se situe entre 600 et 640  $\text{cm}^{-1}$  [91].

La présence de ces bandes, nous permet de conclure que le ligand est coordonné à l'ion vanadyle d'une manière tétradentate par les atomes d'azote des groupements amines, et les oxygènes des groupements phénoliques.

Le **tableau X** regroupe les bandes de vibrations les plus significatives des spectres IR des complexes d'oxovanadium (IV).



**Fig. 18.** Spectre IR du complexe [VO(L<sup>1</sup>)]·2H<sub>2</sub>O en pastille KBr.

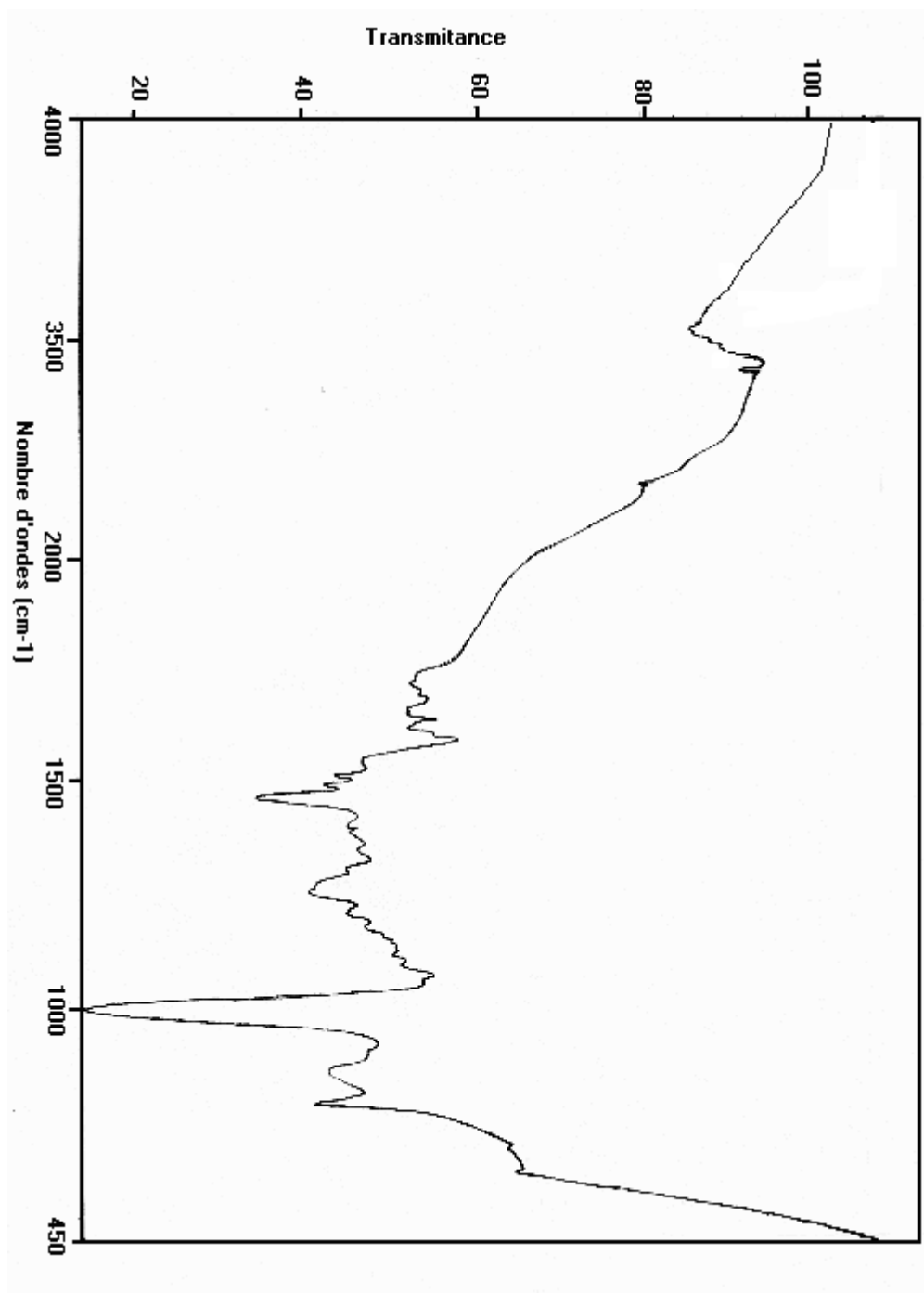


Fig. 19. Spectre IR du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en pastille KBr

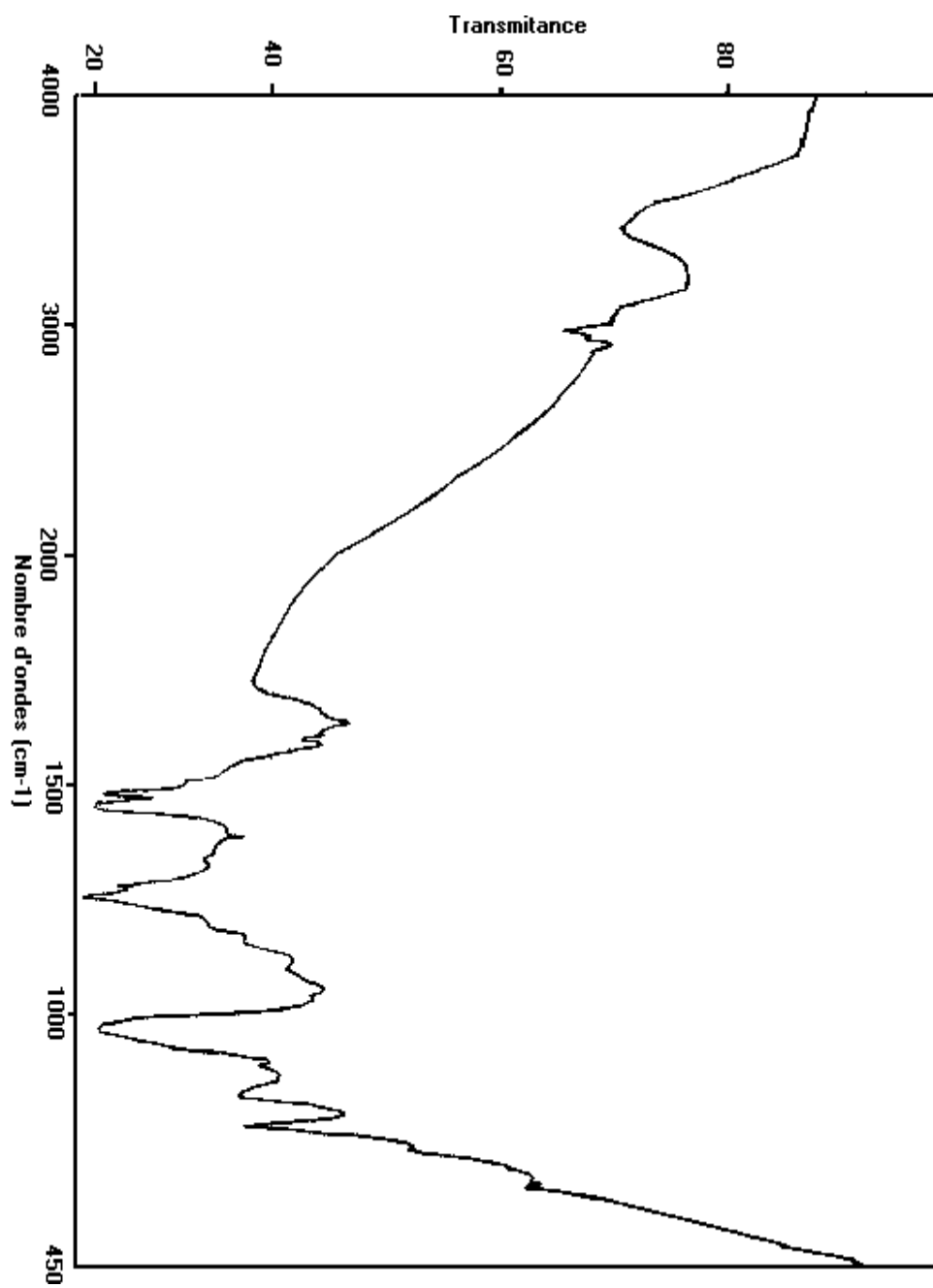


Fig. 20. Spectre IR du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^3)] \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$  en pastille KBr.

**Tableau. X.** Principales bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) des complexes d'oxovanadium (IV)

Composé	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{V-N})$	$\nu(\text{V-O})$	$\nu(\text{V=O})$
$[\text{VO}(\text{L}^1)].2\text{H}_2\text{O}$	3253 f	1266 i	1037 m	505 f	635 m	950 i
$[\text{VO}(\text{L}^2)].3\text{H}_2\text{O}$	3279 f	1288 é	1074 m	520 f	605 f	974 i
$[\text{VO}(\text{L}^3)].5/2\text{H}_2\text{O}$	3150 f	1278 i	1095 f	489 f	620 f	967 i

i = intense, f = faible, m = moyenne.

#### IV. 1. b. 2. Mesures magnétiques

Les valeurs du moment magnétique déterminées à température ambiante des chélates d'oxovanadium (IV) sont portées dans le **tableau XI**.

Les valeurs relatives aux complexes formés avec les ligands  $\text{H}_2\text{L}^1$ ,  $\text{H}_2\text{L}^2$  et  $\text{H}_2\text{L}^3$  sont proches du moment de spin seul (1,73 M.B), ceci confirme la nature monomérique de ces complexes. Pour un système  $d^1$ , ces résultats sont conformes à ceux rapportés dans la littérature [90, 92-94].

#### IV. 1. b. 3. Spectres électroniques

Les spectres électroniques des complexes d'oxovanadium (IV) sont discutés dans la littérature en symétrie  $\text{C}_{2v}$  et  $\text{C}_{4v}$  [95-98].

D'après Bellhausen et Gray [15, 99], de tels systèmes pourraient donner trois transitions d-d correspondant à des bandes qui se situent autour de 13000, 16000 et 25000  $\text{cm}^{-1}$ . La troisième bande est généralement masquée par les bandes de transfert de charges; les deux autres absorptions sont aussi quelques fois mal résolues et un seul pic apparaît sur le spectre.

Les spectres électroniques d'absorption des complexes  $[\text{VO}(\text{L}^1)].2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{VO}(\text{L}^2)].3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{VO}(\text{L}^3)].5/2\text{H}_2\text{O}$  (**Fig. 21, 22, 23**) font apparaître respectivement un épaulement autour de 700 nm, une bande autour de 550 nm, et un autre épaulement autour de 450 nm.

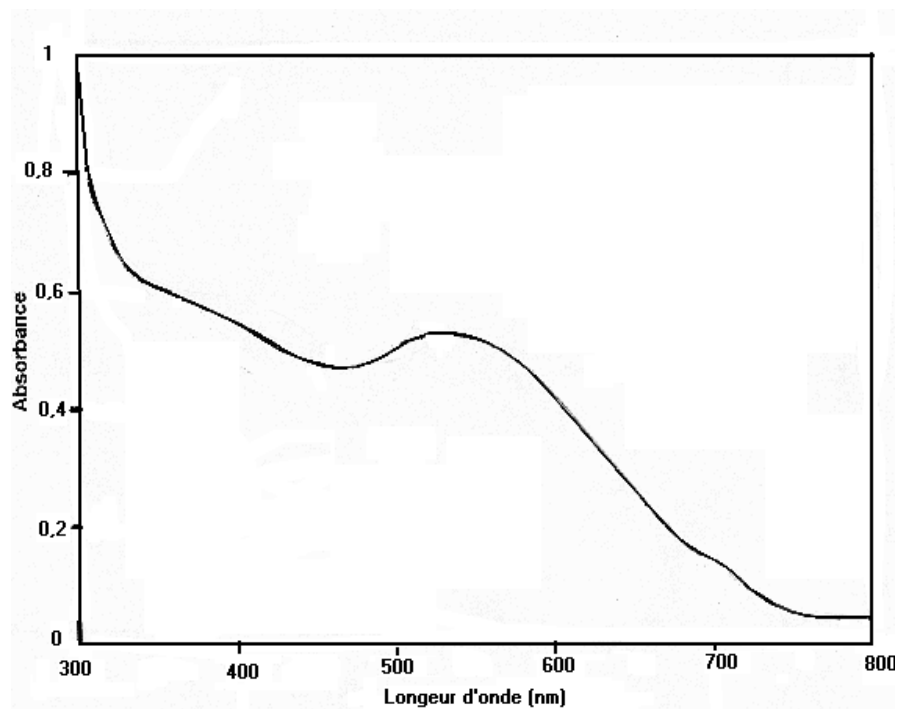
Nous attribuons ces absorptions aux transitions  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ ),  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ( ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ ) et  $d_{xy} \rightarrow d_z^2$  ( ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$ ) respectivement en considérant une symétrie  $\text{C}_{4v}$ .

Nous observons aussi dans le domaine 250-300 nm (**Fig. 24, 25**) une bande que nous attribuons à une transition intraligands  $\pi \rightarrow \pi^*$  [93, 94].

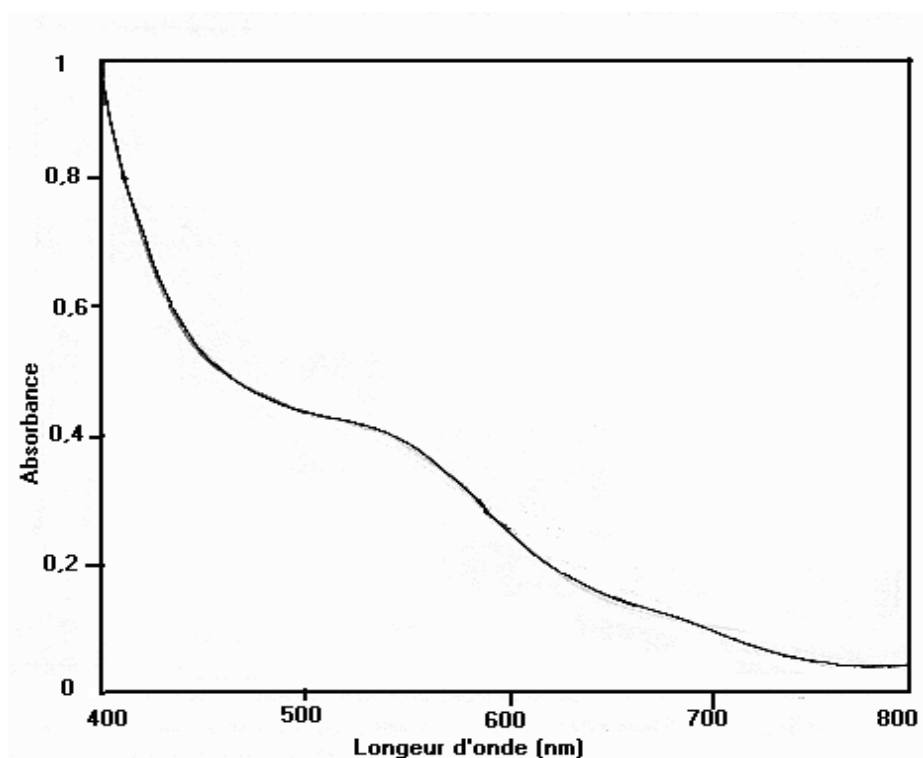
Le **tableau XI** regroupe les transitions électroniques dans les complexes d'oxovanadium (IV).

**Tableau. XI.** Propriétés magnétiques et électroniques des complexes d'oxovanadium (IV).

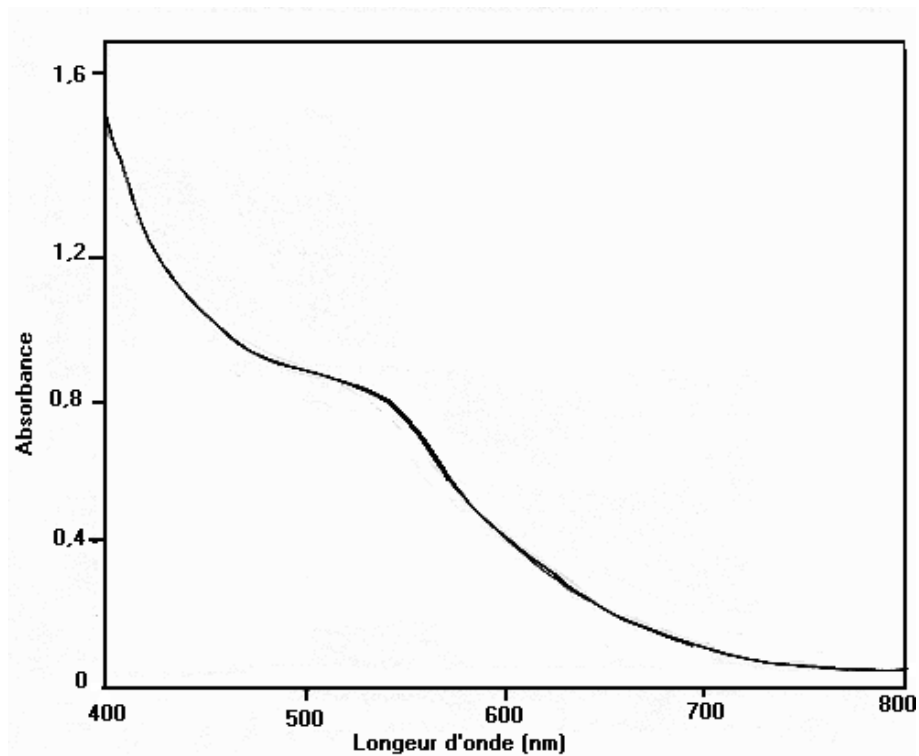
Complexe	$\mu_{\text{eff}}$ (M.B)	Transitions électroniques ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\epsilon$ : $\text{mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )				
$[\text{VO}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,73	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		14084(81)	18793(367)	26171(380)	36140(15959)	
$[\text{VO}(\text{L}^2)]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,73	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		14634(36)	18181(143)	22222(183)	35637(13051)	
$[\text{VO}(\text{L}^3)]_1.5/2\text{H}_2\text{O}$	1,75	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		15642(33)	18181(113)	21875(141)	35997(11947)	



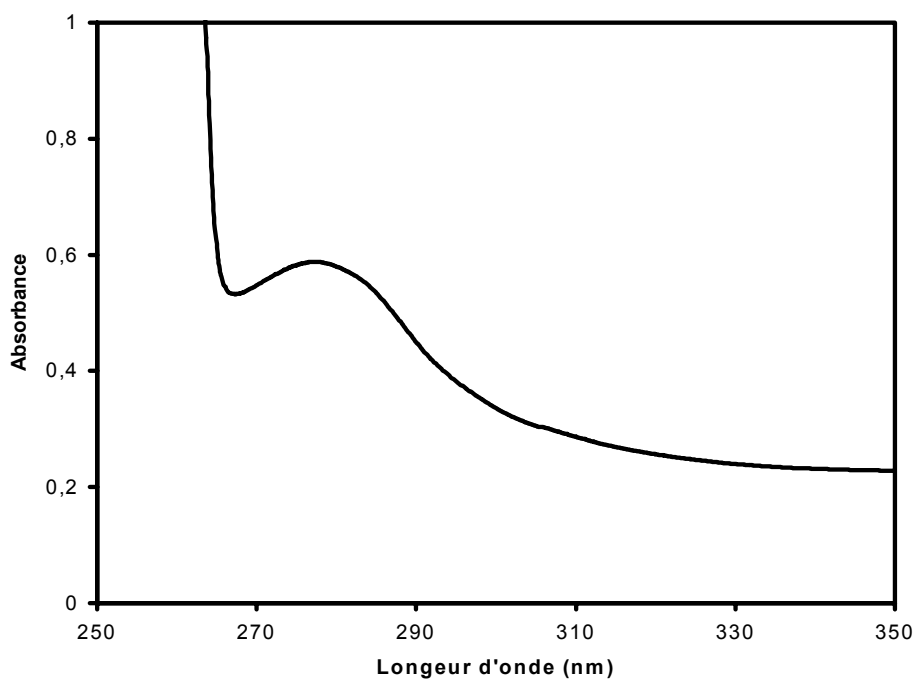
**Fig. 21.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^1)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$



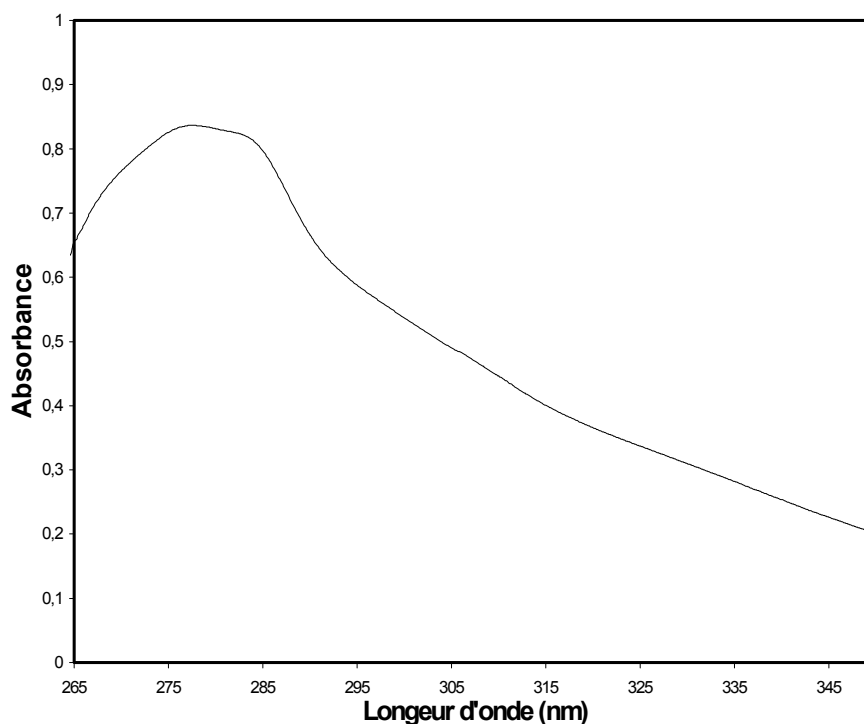
**Fig. 22.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$



**Fig. 23.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^3)].5/2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 7.10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$



**Fig. 24.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^1)].2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 3,68.10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$ .



**Fig. 25.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^3)]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$ .

#### IV. 1. b. 4. Spectres RPE

Les spectres RPE des complexes d'oxovanadium (IV) avec les ligands  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$  ont été enregistrés en solution dans la DMF et à l'état solide sous forme de poudre

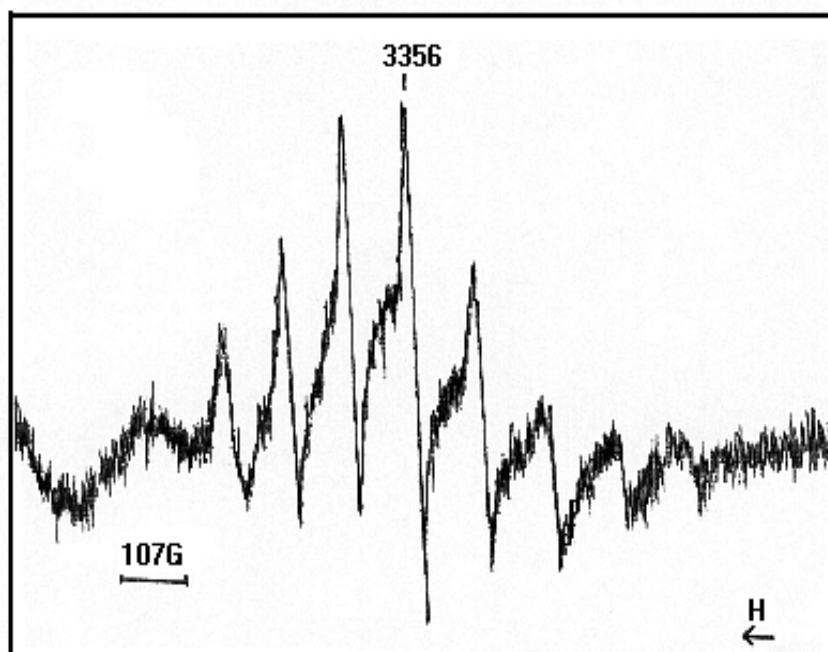
En solution et à température ambiante, nous avons obtenu un spectre isotrope (**Fig. 26**) constitué de huit raies hyperfines, résultant de l'interaction entre l'électron libre de spin  $1/2$  et le noyau du vanadium de spin  $7/2$ . Ceci montre qu'un seul vanadium est présent dans la molécule du complexe et que nous avons un monomère. Du fait du mouvement rapide des molécules à température ambiante, l'anisotropie n'est pas observée [19, 100].

Cette structure hyperfine donne lieu à des valeurs de  $g$  et de  $A$  égales à 1,978 et 102,67 respectivement. Elles sont déterminées à partir du spectre.

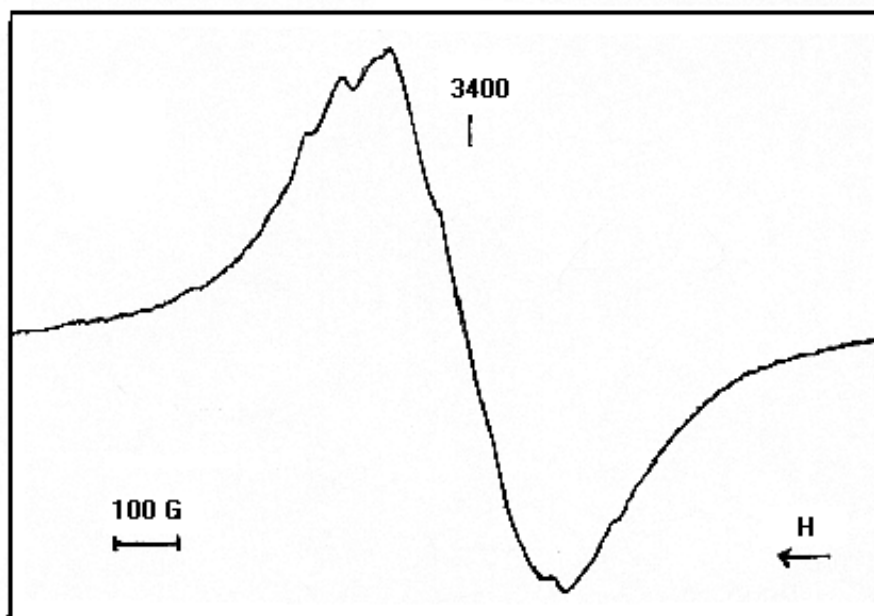
La valeur de  $g$  est plus faible que celle de l'électron libre (2,0023), ceci est dû à l'interaction spin-orbite de l'état fondamental.

Les valeurs de  $A$  et  $g$  trouvées sont conformes à celles données dans la littérature [101-104].

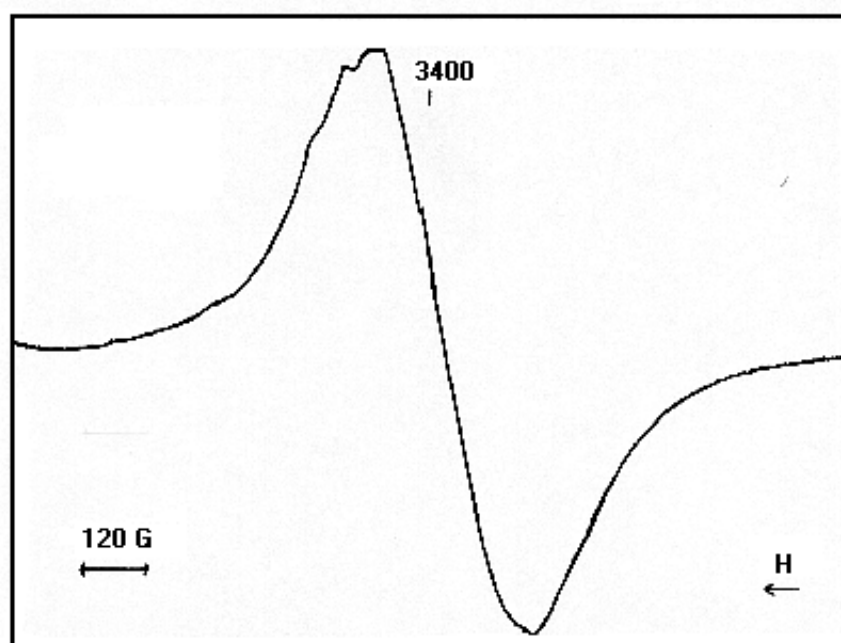
A l'état solide (**Fig. 27-29**), tous les complexes donnent un signal RPE qui révèle une structure isotropique et donne une seule raie. Les valeurs de  $g$  trouvées pour les complexes  $[\text{VO}(\text{L}^1)].2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{VO}(\text{L}^2)].3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{VO}(\text{L}^3)].5/2\text{H}_2\text{O}$  (1,9778; 1,9776; 1,9776) sont conformes à celles données dans la littérature [105].



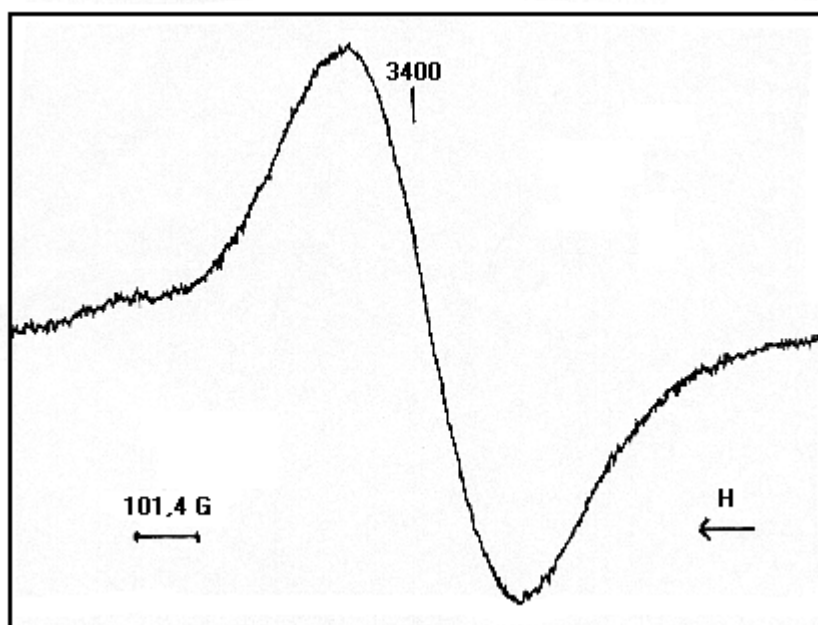
**Fig. 26.** Spectre RPE du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^1)].2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF.



**Fig. 27.** Spectre RPE du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^1)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide.



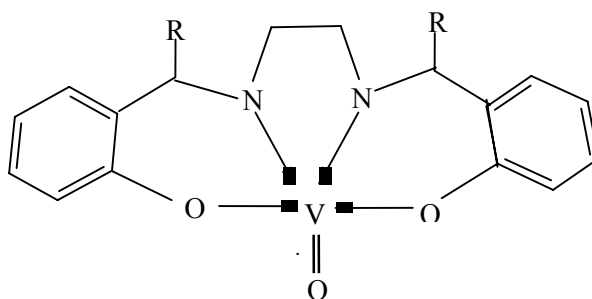
**Fig. 28.** Spectre RPE du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide.



**Fig. 29.** Spectre RPE du complexe  $[VO(L^3)].5/2H_2O$  à l'état solide

D'après la littérature [100-102, 106-108], les complexes d'oxovanadium (IV) adoptent une structure pyramidale à base carrée (**Fig. 30**) dont le sommet est l'atome d'oxygène du groupement vanadyle. La base carrée est occupée par les atomes donneurs N et O du ligand.

Nous proposons la structure suivante:



**Fig. 30.** Schéma structural proposé pour les complexes d'oxovanadium (IV).

## IV. 2. Synthèse, analyse élémentaire, propriétés physiques et caractérisation des complexes d'oxovanadium (V)

### VI. 2. a. Synthèse des complexes d'oxovanadium (V)

Les réactifs et les solvants utilisés sont des produits FLUKA purs pour analyse.

Les complexes d'oxovanadium (V) sont isolés à l'état solide par réaction de précipitation à  $\text{pH} \approx 4$  et à  $\text{pH} \approx 8$  dans un milieu eau-éthanol, tout en maintenant le rapport M/L égal à 1. Le procédé utilisé est comme suit:

A une solution contenant 1mmole de vanadate de sodium dihydraté et 1mmole du ligand, sont ajoutées quelques gouttes de NaOH concentrée afin d'ajuster le pH à 8 (il n'y a pas eu d'ajout de soude pour les complexes formés à  $\text{pH} \approx 4$ ).

Une précipitation instantanée des complexes formés avec tous les ligands a été observée à  $\text{pH} \approx 4$ , et à  $\text{pH} \approx 8$  le complexe formé avec le ligand  $\text{H}_2\text{L}^3$  a précipité.

Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant deux heures, puis laissé reposer pendant 24 heures.

Les précipités ont été récupérés après filtration, lavés à l'eau -éthanol et séchés à l'étuve à  $50^\circ\text{C}$ .

Les complexes obtenus sont stables à l'air et à température ambiante. Ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans les solvants organiques usuels tels que l'éthanol, méthanol, acétonitrile, chloroforme; par contre ils sont solubles dans la DMF et le DMSO.

Les données conductimétriques de ces complexes dans la DMF indiquent qu'il s'agit de non électrolytes [84].

Dans le **tableau XII**, on a regroupé les données de l'analyse élémentaire et quelques propriétés physiques de ces complexes.

Tableau. XII. Propriétés analytiques et physiques des complexes d'oxovanadium (V)

Complexes Formule empirique	couleur	masse molaire	Temp.de décomp. (°C)	Exp(Calc) (%)				H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	$\Lambda$ (DMF) ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )
				C	H	N	M		
$[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^1)]3/2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{5,5}\text{V}$	vert	381	230	51 (51,6)	5,5 (5,1)	8 (7,5)	13,9 (13,7)	5 (4,8)	6,39
$[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^2)]3/2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{5,5}\text{V}$	marron	409	190	52,7 (52,8)	5,9 (5,6)	7 (6,8)	12,8 (12,4)	5,9 (6,6)	9,95
$[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^3)]\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_5\text{V}$	violet foncé	428	195	55,9 (56)	7 (6,3)	5,9 (6,5)	12 (11,9)	4,5 (4,2)	20,55
$[\text{V}_2\text{O}_4(\text{L}^3)(2\text{H}_2\text{O})]$ $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8\text{V}_2$	marron clair	528	245	44,9 (44,6)	5,3 (5,5)	5,2 (5,2)	19 (18,9)	- -	12,34

a: hydratation

## IV. 2. b. Caractérisation des complexes d'oxovanadium (V)

### IV. 2. b. 1. Spectres infrarouges des complexes d'oxovanadium (V)

L'interprétation des données infrarouges révèle la formation des liaisons de coordination entre l'oxovanadium (V) et la molécule du ligand dérivée de base de Schiff.

Les spectres IR des complexes d'oxovanadium (V), formés avec les ligands  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  et  $H_2L^3$  (**Fig. 31-34**), ont été étudiés par comparaison avec ceux des ligands correspondants, et les vibrations caractéristiques sont regroupées dans le **tableau XIII**.

Les spectres IR de tous les complexes montrent une bande large entre 3400 et 3300  $cm^{-1}$  et autour de 3295  $cm^{-1}$  assignées respectivement à la présence d'eau d'hydratation et de coordination pour le complexe dimérique [25, 109, 110].

La disparition des bandes correspondantes aux vibrations d'élongation des groupements OH phénolique dans les spectres des complexes, indique que les ligands se lient à l'ion métallique sous forme déprotonée.

La coordination des ligands à travers les atomes d'azote est confirmée par un déplacement vers les faibles énergies des bandes correspondantes à  $\nu$  (N-H), qui apparaissent entre 3214 et 3042  $cm^{-1}$  [111].

La bande de vibration de la liaison (C-O) qui apparaît entre 1040 et 1030  $cm^{-1}$  s'est déplacée vers les grands nombres d'ondes dans le cas de tous les complexes.

De même, la bande de vibration de la liaison C-N subit un léger déplacement de 10 à 15  $\text{cm}^{-1}$  vers les faibles nombres d'ondes.

Ces résultats suggèrent la possibilité de la coordination des ligands  $\text{H}_2\text{L}^1$ ,  $\text{H}_2\text{L}^2$  et  $\text{H}_2\text{L}^3$  par l'oxygène phénolique, et l'azote de la fonction amine. Ce qui est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes d'intensité moyenne entre 600 et 400  $\text{cm}^{-1}$  dues aux vibrations métal – ligand [112].

Les bandes localisés entre 542 et 511  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de la liaison V-O (ligand) et celles situées entre 475 et 426  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration V-N [112, 113].

Dans les spectres des complexes d'oxovanadium (V), deux bandes de vibration d'élongation propre à l'oxocation  $\text{VO}(\text{OH})^{2+}$  sont apparues dans les domaines 602-633  $\text{cm}^{-1}$  pour V-OH [25], et 920-936  $\text{cm}^{-1}$  pour V=O [13, 16, 91].

Une bande de vibration supplémentaire de faible intensité est apparue entre 3280-3304  $\text{cm}^{-1}$ ; elle correspond à la vibration de la liaison OH de l'entité  $\text{VO}(\text{OH})^{2+}$  [112].

La nature dimérique du complexe formé avec le ligand  $\text{H}_2\text{L}^3$ , est confirmée par l'apparition d'une bande d'intensité moyenne vers 619  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspond au mode de vibration d'élongation du pont V-O-V [114, 115].

#### IV. 2. b. 2. Spectres RMN

Nous avons regroupé dans le **tableau XIV** les déplacements chimiques (mesurés par rapport au TMS ) des différents types de protons dans les molécules des complexes.

La présence des ligands dans les complexes est clairement identifiée par l'apparition de deux massifs vers 6 et 7,1 ppm qui résulte de la résonance des protons des noyaux aromatiques.

Fig. 31 . Spectre IR du complexe du [VO(OH)(L<sup>-1</sup>)]<sub>3</sub>/2H<sub>2</sub>O en pastille KBr

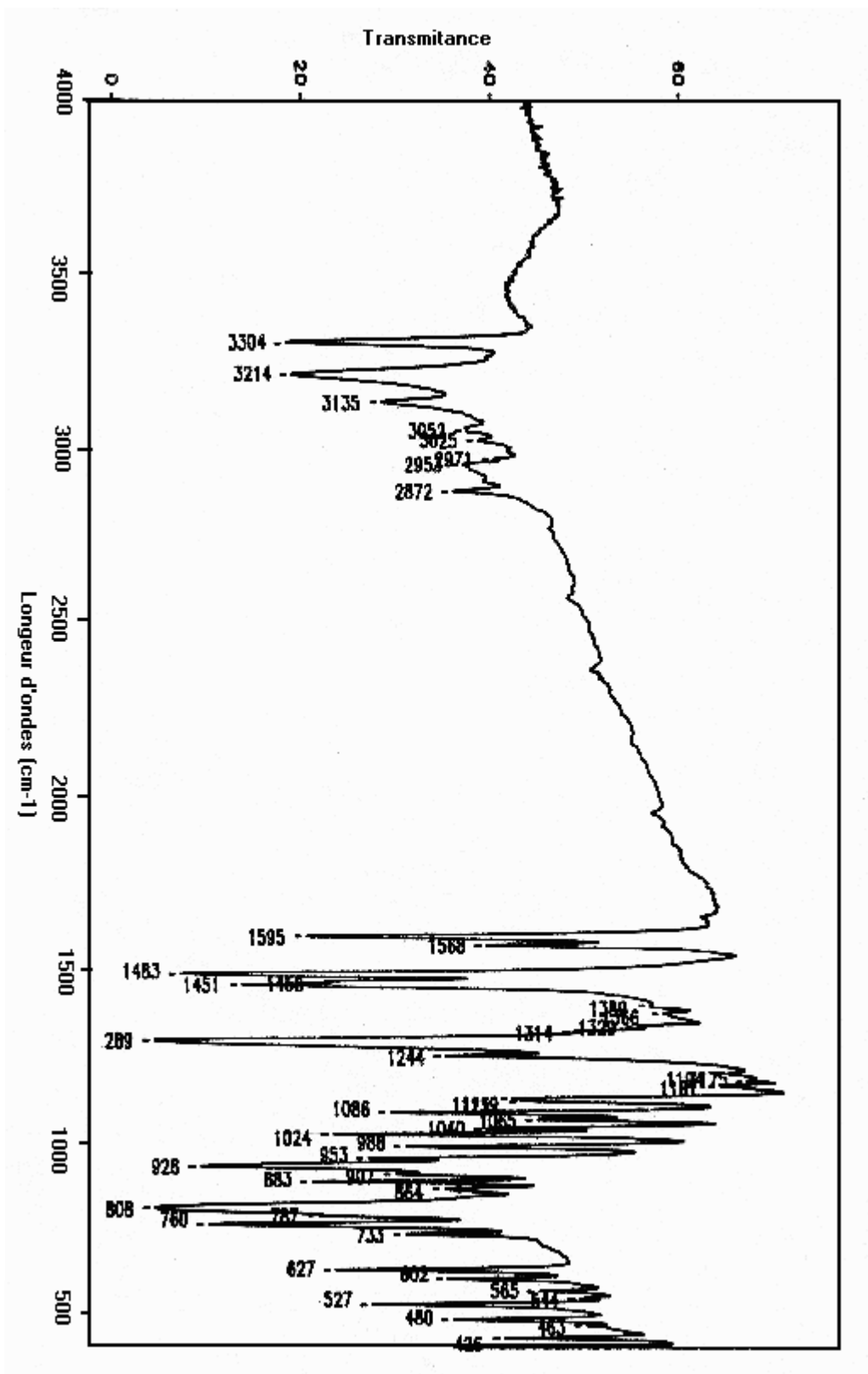
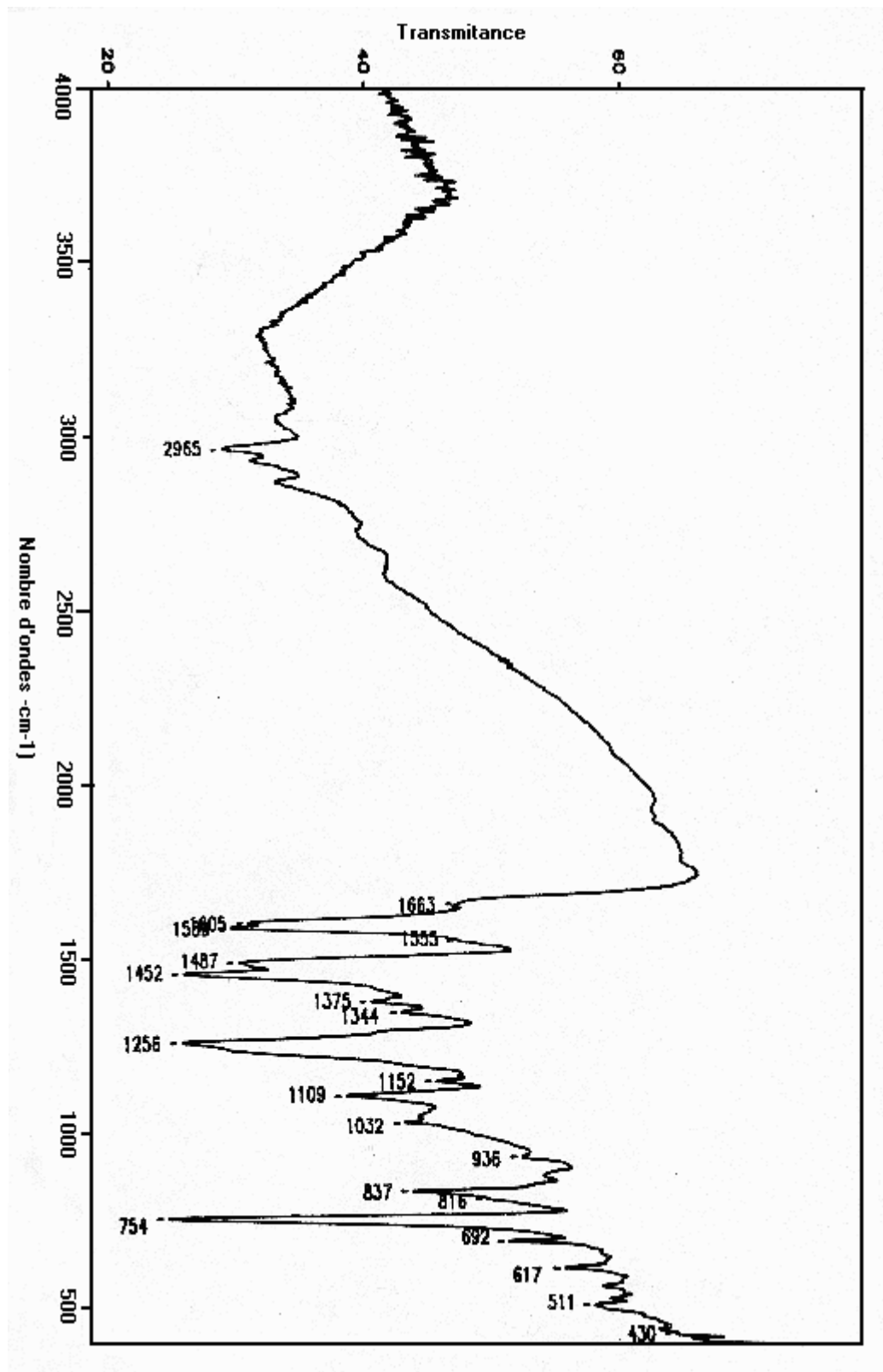


Fig. 32 . Spectre IR du complexe du  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^2)] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  en pastille KBr



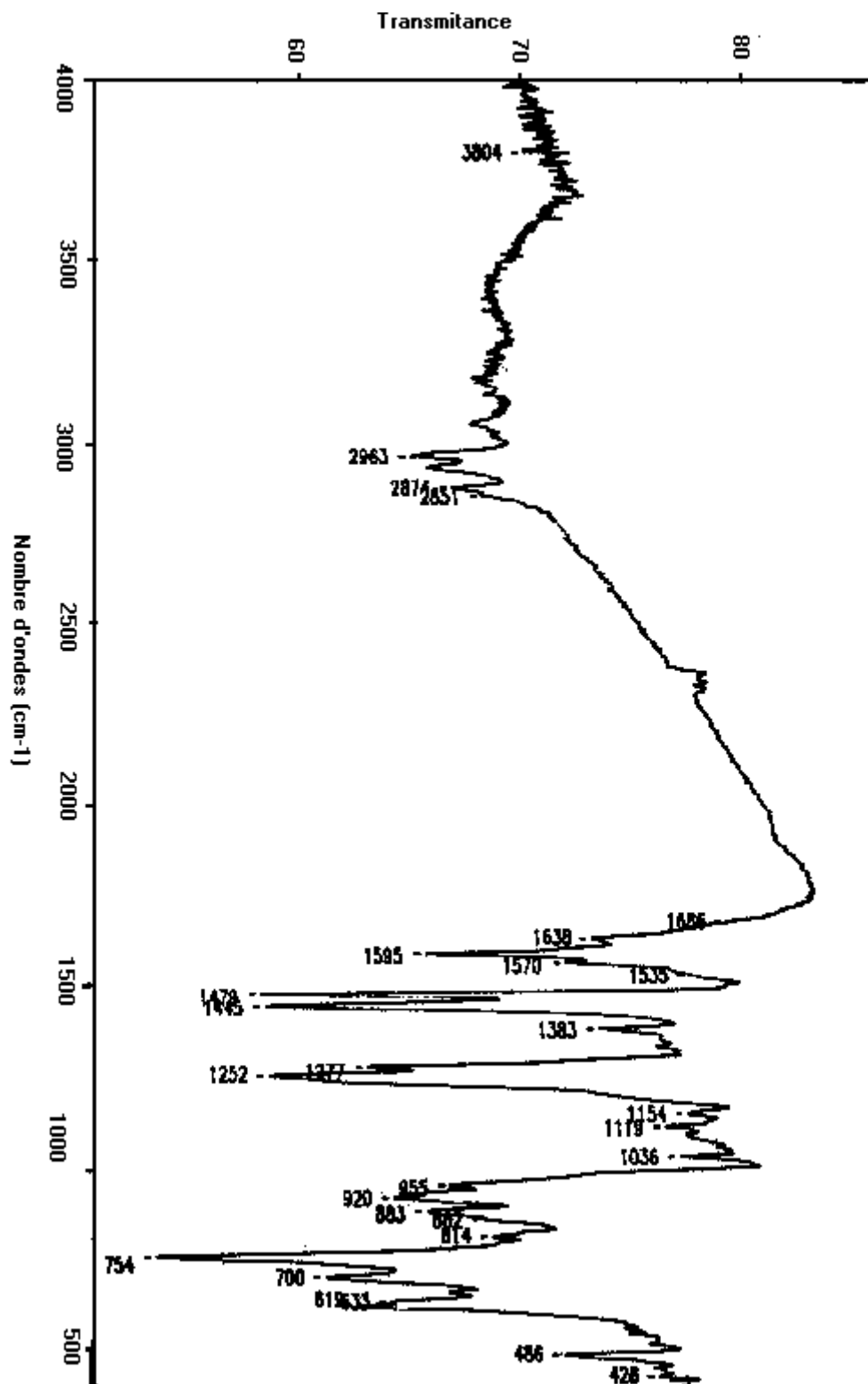


Fig. 33. Spectre IR du complexe  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^3)\cdot\text{H}_2\text{O}]$  en pastille KBr

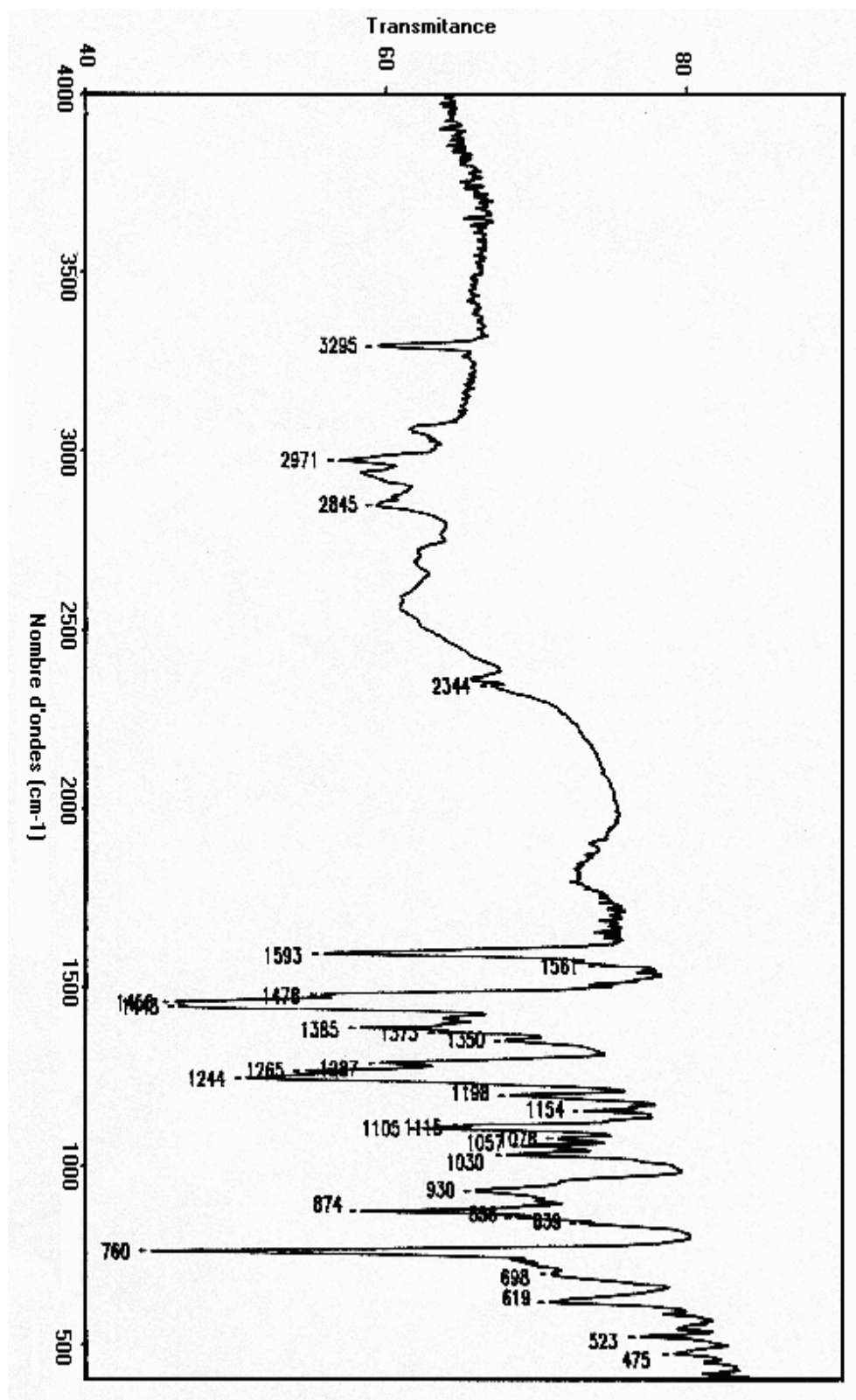


Fig. 34 . Spectre IR du complexe du [V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(L<sup>3</sup>). (2H<sub>2</sub>O)] en pastille KBr

**Tableau. XIII.** Principales bandes IR (cm<sup>-1</sup>) des complexes d'oxovanadium (V)

Composé	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{OH})^a$	$\nu(\text{OH})^b$	$\nu(\text{OH})^c$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{V-N})$	$\nu(\text{V-O})^d$	$\nu(\text{V-O})^e$	$\nu(\text{V=O})$	$\nu(\text{V-O})^c$	$\nu(\text{V-O-V})$
$[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^1)].3/2\text{H}_2\text{O}$	3214 é	3304 i	3428 l	-	1244 m	1040 m	426 m	602 m	527 f	928 i	-	-
$[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^2)].3/2\text{H}_2\text{O}$	3042 é	3300 i	3277 l	-	1256 i	1032 f	430 f	617 f	511 m	936 f	-	-
$[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^3)].\text{H}_2\text{O}$	3182 é	3280 i	3407 l	-	1252 i	1036 i	428 m	633 f	542 m	920 m	-	-
$[\text{V}_2\text{O}_4(\text{L}^3)(2\text{H}_2\text{O})]$	3128 m	-	-	3295 i	1265 m	1030 m	475 f	-	523 f	930 m	698 f	619 m

a:  $\text{VO}(\text{OH})^{2+}$ , b: hydratation, c: coordination, d: V-OH, e: phénolique, é: épaulement, i = intense, f = faible, l = large, m = moyen.

A la suite de l'engagement de l'atome d'azote dans une liaison métal-ligand, le signal du proton du groupement N-H se trouve déplacé vers les champs faibles.

Le signal situé à 3,4 ppm résulte de la résonance des protons de l'eau de coordination [10].

Les signaux caractéristiques des groupements CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> sont apparus dans les spectres des complexes avec des déplacements plus au moins significatifs, ce qui révèle un changement dans la structure du ligand lors de la complexation.

La coordination du ligand au métal central sous forme déprotonée est identifiée par la disparition du pic fourni par la résonance du groupement OH phénolique.

Le signal correspondant au proton du groupement VO(OH)<sup>2+</sup> apparaît entre 8 et 9 ppm [112].

#### IV. 2. b. 3. Spectre RMN-<sup>51</sup>V

La RMN du <sup>51</sup>V nous a permis d'élucider la nature du vanadium (V) dans les complexes formés avec les ligands H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> et H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>.

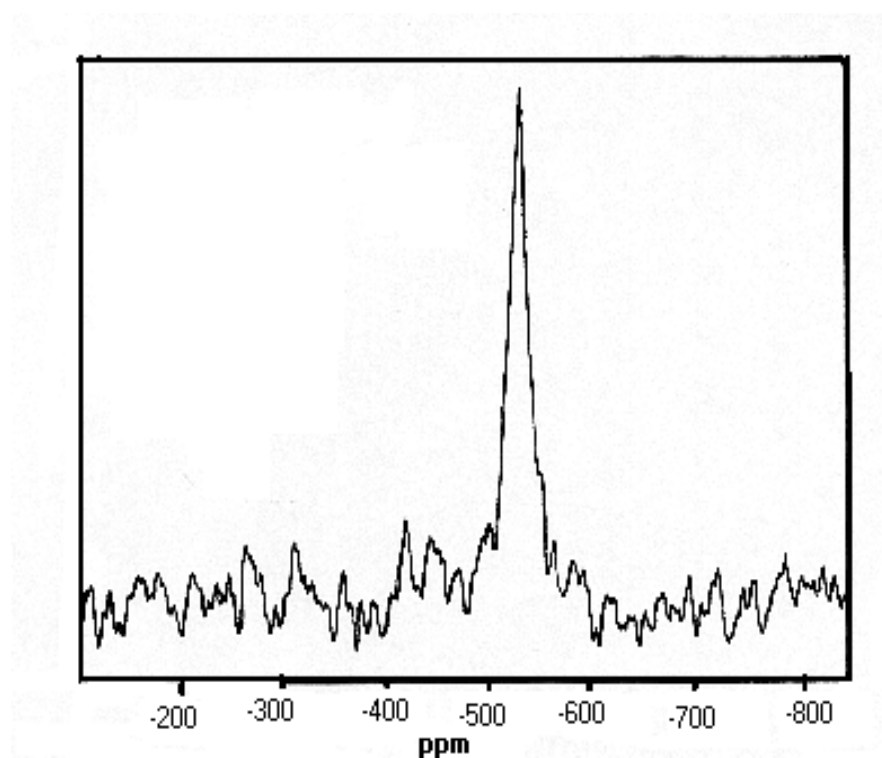
Les spectres RMN-<sup>51</sup>V (**Fig. 35-37**) enregistrés pour les complexes d'oxovanadium (V) ne présentent qu'une seule raie située autour de -528,35 ppm. Ceci confirme la structure monomérique de ces complexes [116].

La nature dimérique du complexe [V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(L<sup>3</sup>).2H<sub>2</sub>O] formé à pH basique est confirmée par le spectre RMN-<sup>51</sup>V (**Fig. 38**) qui exhibe deux raies situées à -500 ppm et à -300 ppm qui correspondent à deux centres de vanadium non équivalents [117].

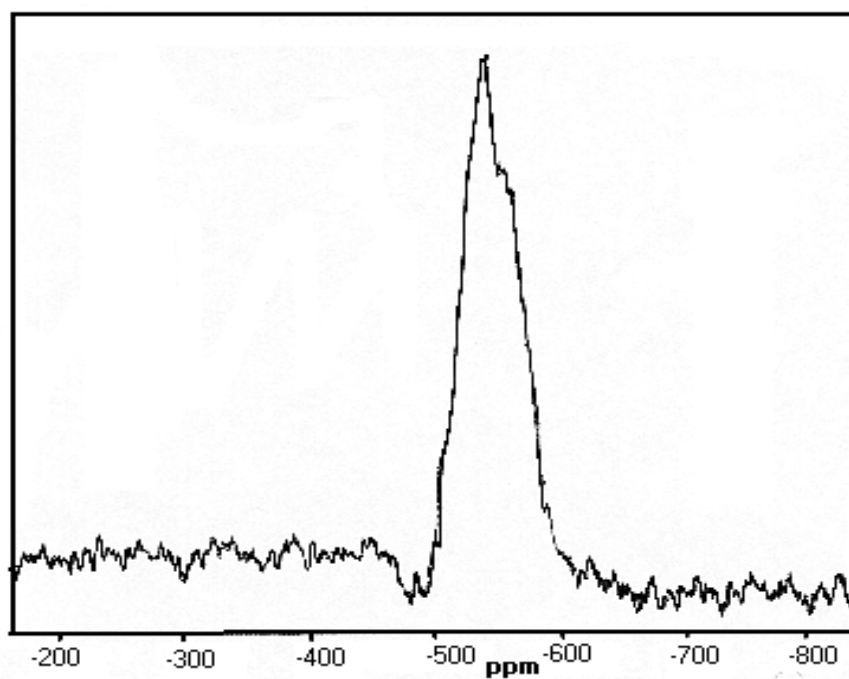
**Tableau. XIV.** Résultats RMN-<sup>1</sup>H des complexes d'oxovanadium (V)

Composé	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>			CH	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NH	OH <sup>a</sup>	OH <sup>b</sup>
		1	2	3					
[VO(OH)(L <sup>1</sup> )].3/2H <sub>2</sub> O	-	1,2	3,9	-	-	6 - 7	7,1	9,2	-
[VO(OH)(L <sup>2</sup> )].3/2H <sub>2</sub> O	1,3	2,5	-	-	3,8	6 - 6,6	7,8	9	-
[VO(OH)(L <sup>3</sup> )].H <sub>2</sub> O	0,8	1,3	-	2,1	3,5	6 - 6,9	7,3	8,7	-
[V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (L <sup>3</sup> )(2H <sub>2</sub> O)]	0,9	1	-	3,2	-	6 - 7	7,2	-	3,4

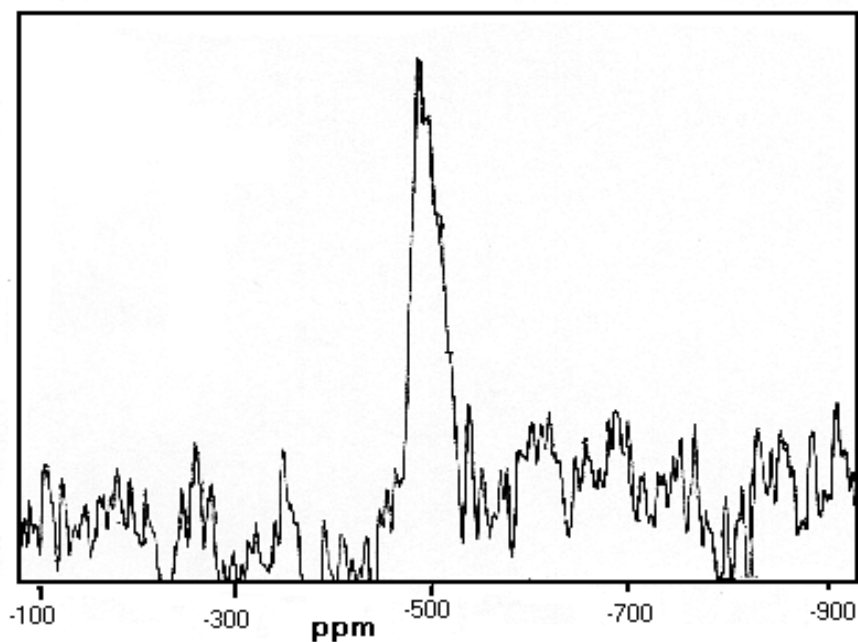
1: NCH<sub>2</sub>; 2: CHR; 3: CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; a: VO(OH)<sup>2+</sup>; b: coordination



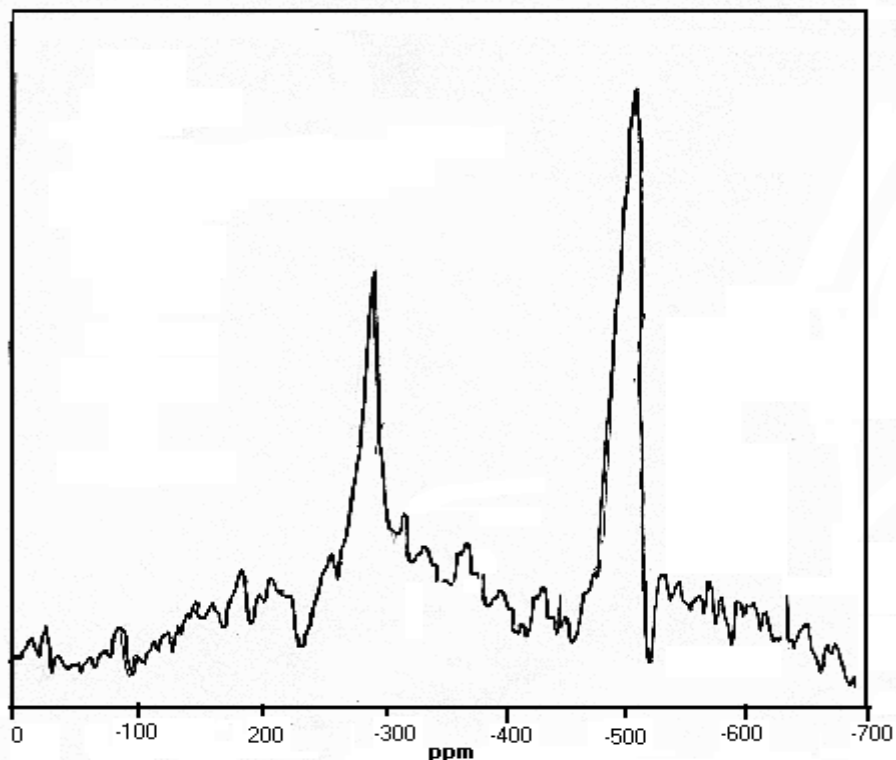
**Fig. 35.** Spectre RMN-<sup>51</sup>V du complexe [VO(OH)(L<sup>1</sup>)].3/2H<sub>2</sub>O en solution dans le DMSO.



**Fig. 36.** Spectre RMN- $^{51}\text{V}$  du complexe  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^2)].3/2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans le DMSO.



**Fig. 37.** Spectre RMN- $^{51}\text{V}$  du complexe  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^3)].\text{H}_2\text{O}$  en solution dans le DMSO



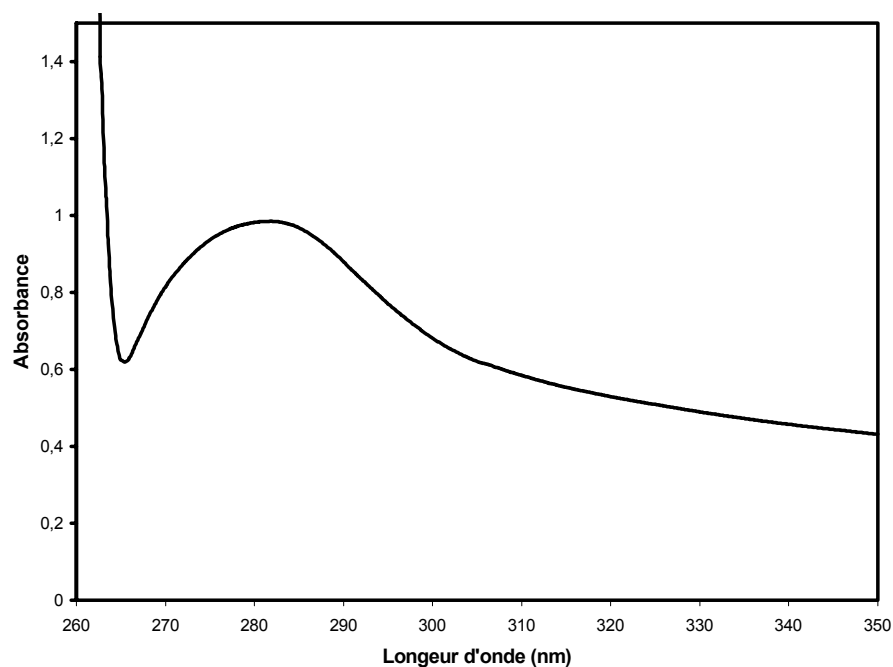
**Fig. 38.** Spectre RMN-<sup>51</sup>V du complexe [V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(L<sup>3</sup>)(2H<sub>2</sub>O)]  
en solution dans le DMSO

#### IV. 2. b. 4. Spectres électroniques

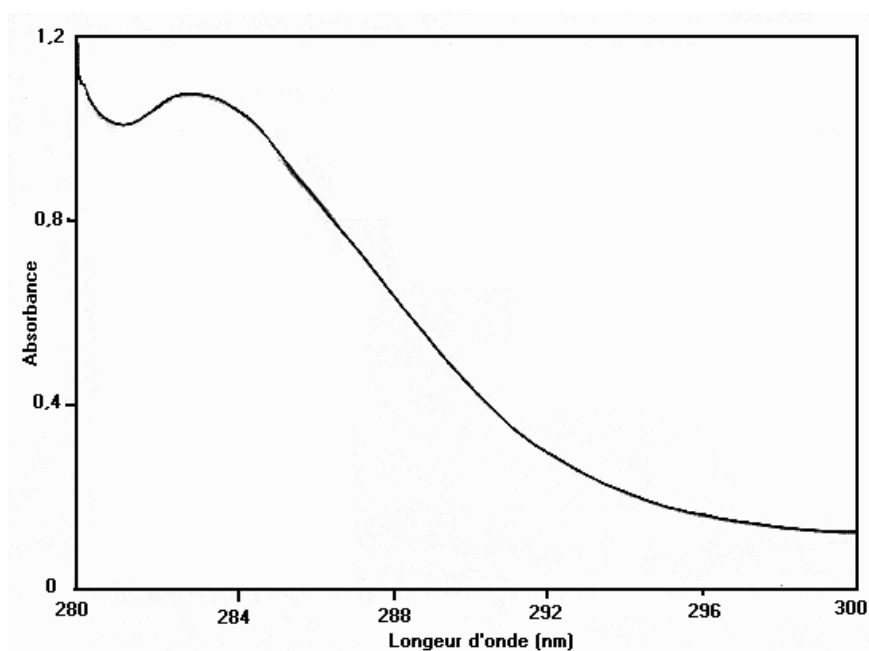
Les spectres électroniques d'absorption des complexes solides dissous dans la DMF (**Fig. 39, 40**) donnent chacun une bande intense dans le domaine 200 et 300 nm attribués aux transitions intraligands  $\pi \rightarrow \pi^*$  [91].

Dans la zone du visible, les spectres des complexes V(V)-H<sub>2</sub>L<sup>1-3</sup> (**Fig. 41- 43**) font apparaître une bande ou un épaulement entre 400 et 600 nm. Ils sont tous deux dûs à des transitions de transfert de charges ligand-métal.

Le vanadium qui est en présence des coordinats ayant des groupements électrodonneurs se trouve dans son état de valence le plus élevé avec des orbitales d vacantes. Ce qui rend possible le transfert de charge vers le métal [118-120].



**Fig. 39.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^1)] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}$ .



**Fig. 40.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^2)] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$

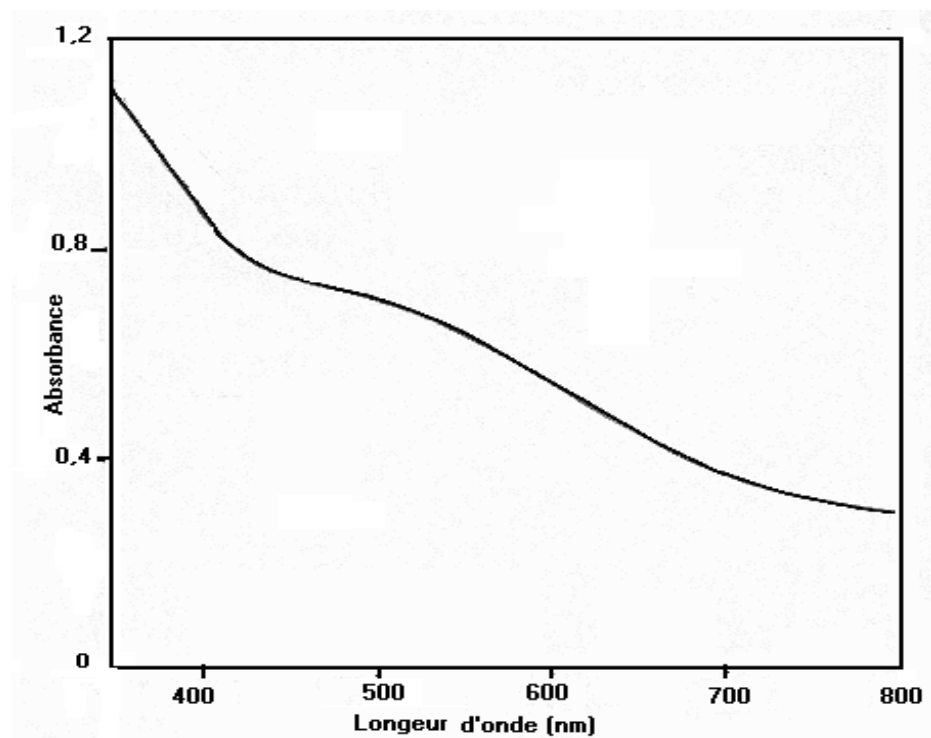


Fig. 41. Spectre UV-Visible du complexe  $[VO(OH)(L^1)].3/2H_2O$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 1,57.10^{-3}$  mole.l<sup>-1</sup>

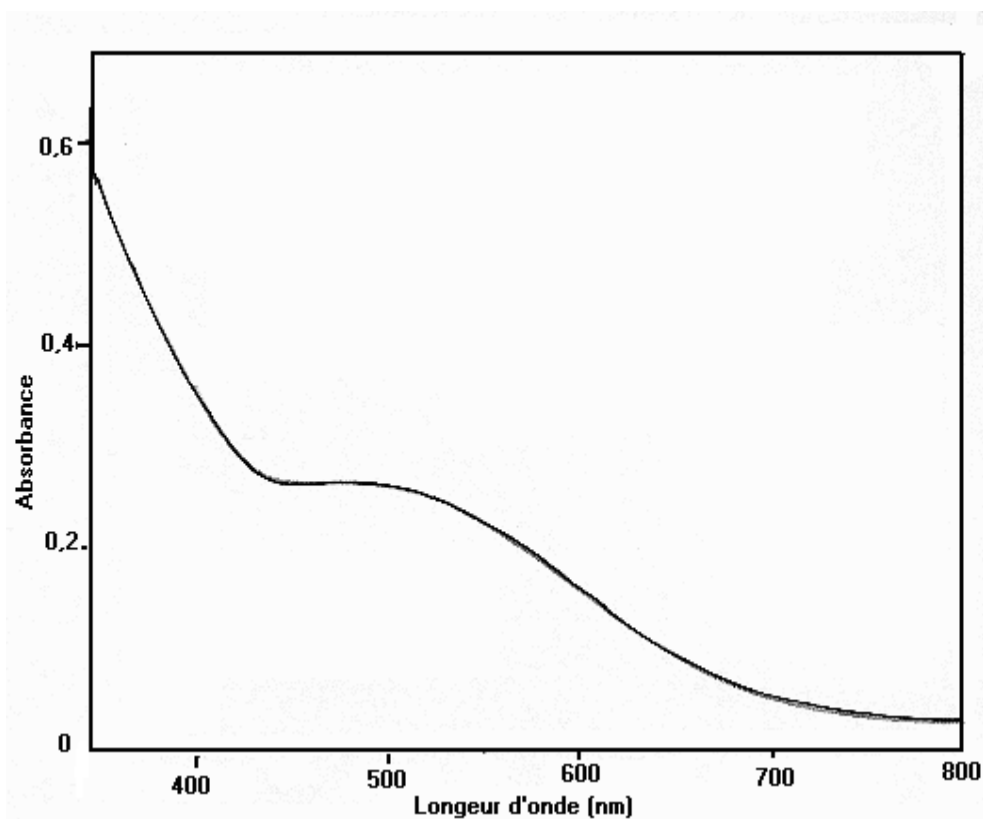
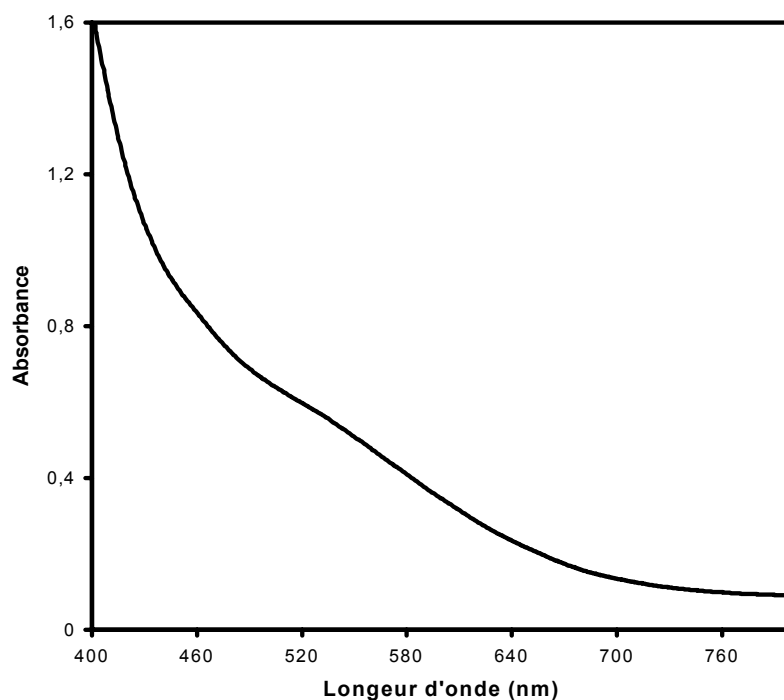


Fig. 42. Spectre UV-Visible du complexe  $[VO(OH)(L^2)].3/2H_2O$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 2,61.10^{-3}$  mole.l<sup>-1</sup>

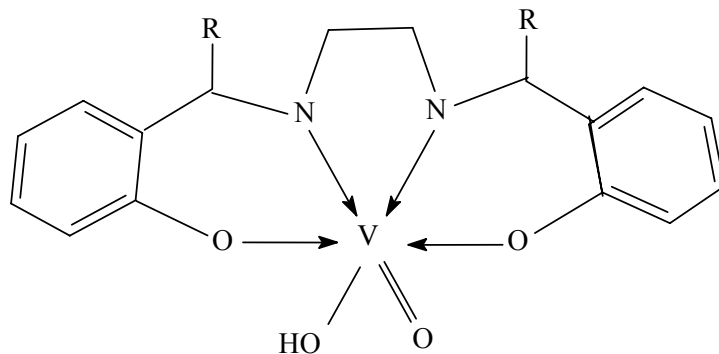


**Fig. 43.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^3)].3/2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 1,38.10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$

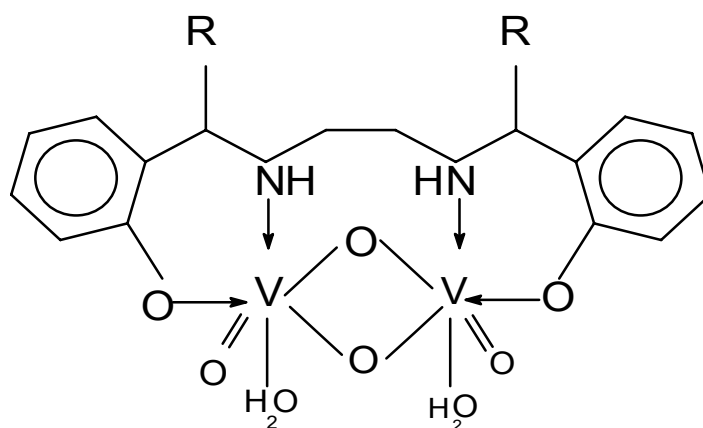
En se basant sur les résultats obtenus précédemment, les schémas structuraux suivants peuvent être suggérés pour les complexes d'oxovanadium (V).

Dans les complexes monomères  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^{1-3})].x\text{H}_2\text{O}$  (**Fig. 44**), le ligand est coordiné à l'ion vanadium tétravalent par les oxygènes phénoliques et les azotes des fonctions amines, conduisant ainsi à une structure pseudo-octaédrique [112].

La géométrie autour du vanadium dans le complexe dimère, formé avec l'entité  $\text{V}_2\text{O}_4^{2+}$ , est pseudo-octaédrique, dans lequel deux sites de coordination sont occupés par des molécules d'eau et le reste par le ligand tétradentate. La structure la plus probable est celle présentée sur la **figure 45**.



**Fig. 44.** Structure proposée pour le complexe monomère du vanadium (V).



**Fig. 45.** Structure proposée pour le complexe dimère du vanadium (V).

### IV. 3. Synthèse, analyse élémentaire, propriétés physiques et caractérisation des complexes d'oxotungstène (VI)

#### IV. 3. a. Synthèse des complexes d'oxotungstène (VI)

Les complexes d'oxotungstène (VI) sont obtenus par le mélange d'une solution aqueuse de tungstate de sodium dihydraté, avec une solution éthanolique du ligand  $H_2L$  dans un rapport (1/1). Une précipitation du complexe a été observée à  $pH \approx 2$  par ajout de quelques gouttes d'acide HCl concentré.

Le mélange a été maintenu sous agitation pendant 3 heures, puis laissé reposer pendant 24 heures.

Le précipité est lavé avec un mélange eau-éthanol, et finalement séché à l'étuve à  $50^\circ C$ .

Tous les complexes sont stables à l'air et à température ambiante, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éthanol, méthanol, acétonitrile, chloroforme; par contre ils sont solubles dans la DMF et dans le DMSO.

Les valeurs des conductivités molaires de ces complexes en solution dans le DMSO varient de 11,83 à 17,37  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ . Ces valeurs indiquent qu'il s'agit de non électrolytes [84].

Le **tableau XV** regroupe les données de l'analyse élémentaire et quelques propriétés physiques de ces complexes.

#### IV. 3. b. Caractérisation des complexes d'oxotungstène (VI)

##### IV. 3. b. 1. Spectres infrarouges des complexes d'oxotungstène (VI)

Les spectres IR des complexes d'oxotungstène (VI) avec les ligands  $H_2L^{1-3}$  sont représentés par les figures 45, 46 et 47. Les principales bandes d'absorption sont regroupées dans le **tableau XVI**.

Tableau. XV. Propriétés analytiques et physiques des complexes d'oxotungstène (VI)

Complexes	couleur	Temp.de	Exp(Calc) (%)				H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	$\Lambda$ (DMSO)
Formule empirique	masse molaire	décomp. (°C)	C	H	N	M		( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )
$[\text{WO}_2(\text{L}^1)]_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	rouille	253	38,6	4,2	5,7	36,9	2	11,83
$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_{4,5}\text{W}$	495		(38,6)	(3,6)	(5,6)	(37)	(1,8)	
$[\text{WO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	orange clair	245	40,9	3,9	4,94	34,2	3,4	17,38
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$	532		(40,6)	(4,1)	(5,2)	(34,4)	(3,3)	
$[\text{WO}_2(\text{L}^3)]_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	crème	250	43,3	4,9	5,17	33,5	1,7	17,37
$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{4,5}\text{W}$	552		(43,6)	(4,7)	(5)	(33,2)	(1,6)	

a: hydratation

La disparition de la bande de vibration du groupement OH phénolique dans les spectres des complexes du tungstène (VI) indique que la complexation a eu lieu après déprotonation de la fonction phénolique du ligand.

L'apparition d'une bande large autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des complexes est due à la présence d'eau d'hydratation.

La coordination des ligands au métal central à travers les atomes d'azote est confirmée par le déplacement important (d'environ  $75\text{ cm}^{-1}$ ) vers les faibles énergies des bandes correspondant à  $\nu(\text{N-H})$  et qui apparaissent dans le domaine  $3100$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

La bande de vibration correspondant à la liaison C-N se trouve déplacée de  $15$  à  $30\text{ cm}^{-1}$  vers les faibles énergies.

La liaison C-O est légèrement plus renforcée dans les complexes. Sa bande caractéristique s'est déplacée de  $46\text{ cm}^{-1}$  vers les grandes énergies.

La coordination du ligand au métal central entraîne une apparition de nouvelles bandes IR correspondant à la vibration du groupement  $\text{WO}_2^{2+}$  et à celles des liaisons métal-ligand.

Deux bandes d'intensité moyenne situées entre  $1100$  et  $973\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration W=O du cis  $\text{WO}_2^{2+}$  [121-123].

La bande de vibration W-N est caractérisée par une bande de faible intensité autour de  $500\text{ cm}^{-1}$ .

La bande de vibration W-O est caractérisée par une bande de faible intensité autour de  $630\text{ cm}^{-1}$ .

Les résultats IR montrent que les ligands sont coordonnés à l'atome central à travers les atomes d'azote des groupements amines non déprotonés, et les atomes d'oxygène des groupements phénoliques déprotonés.



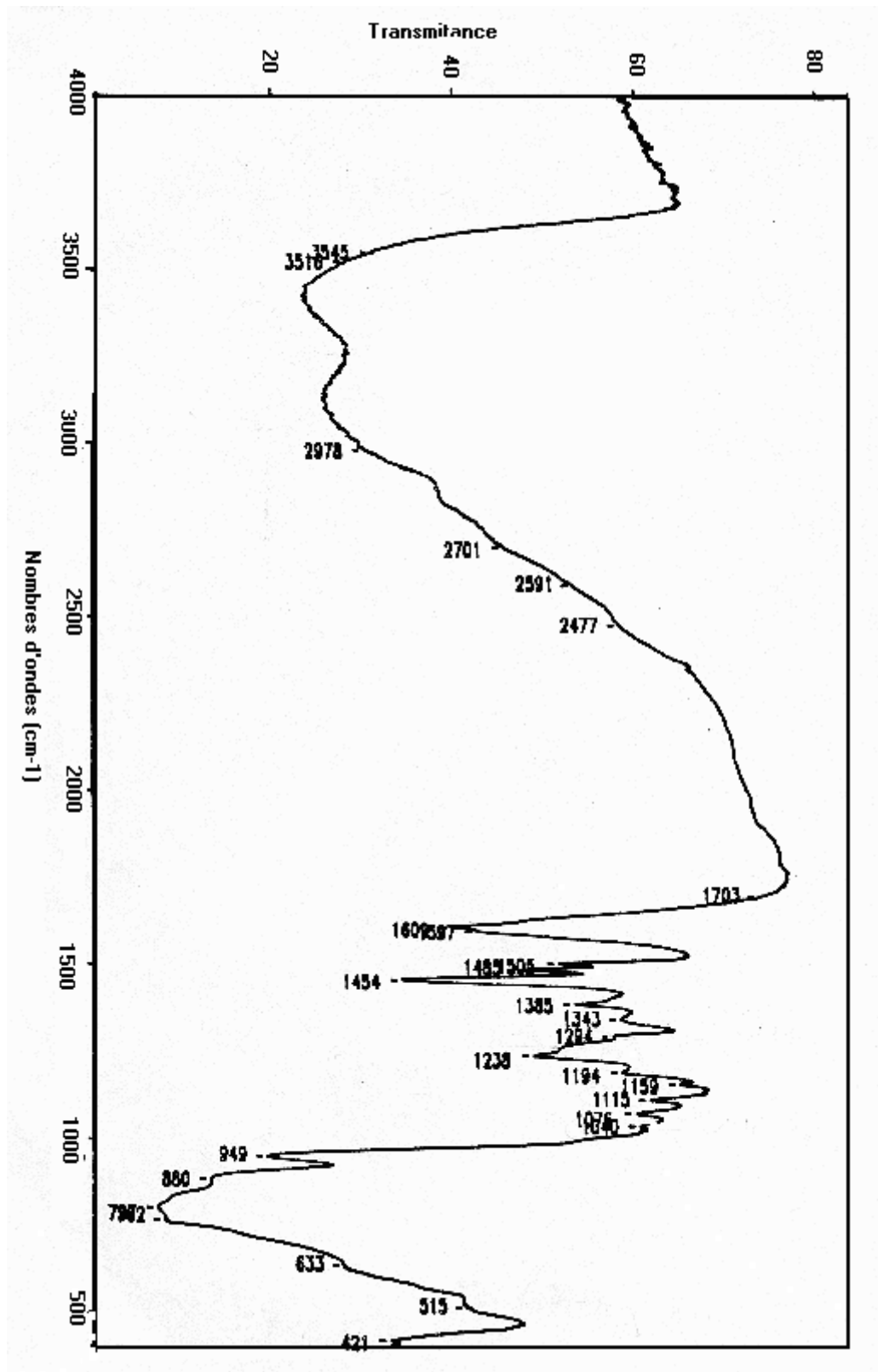


Fig. 47. Spectre IR du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L}^2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  en pastille KBr.

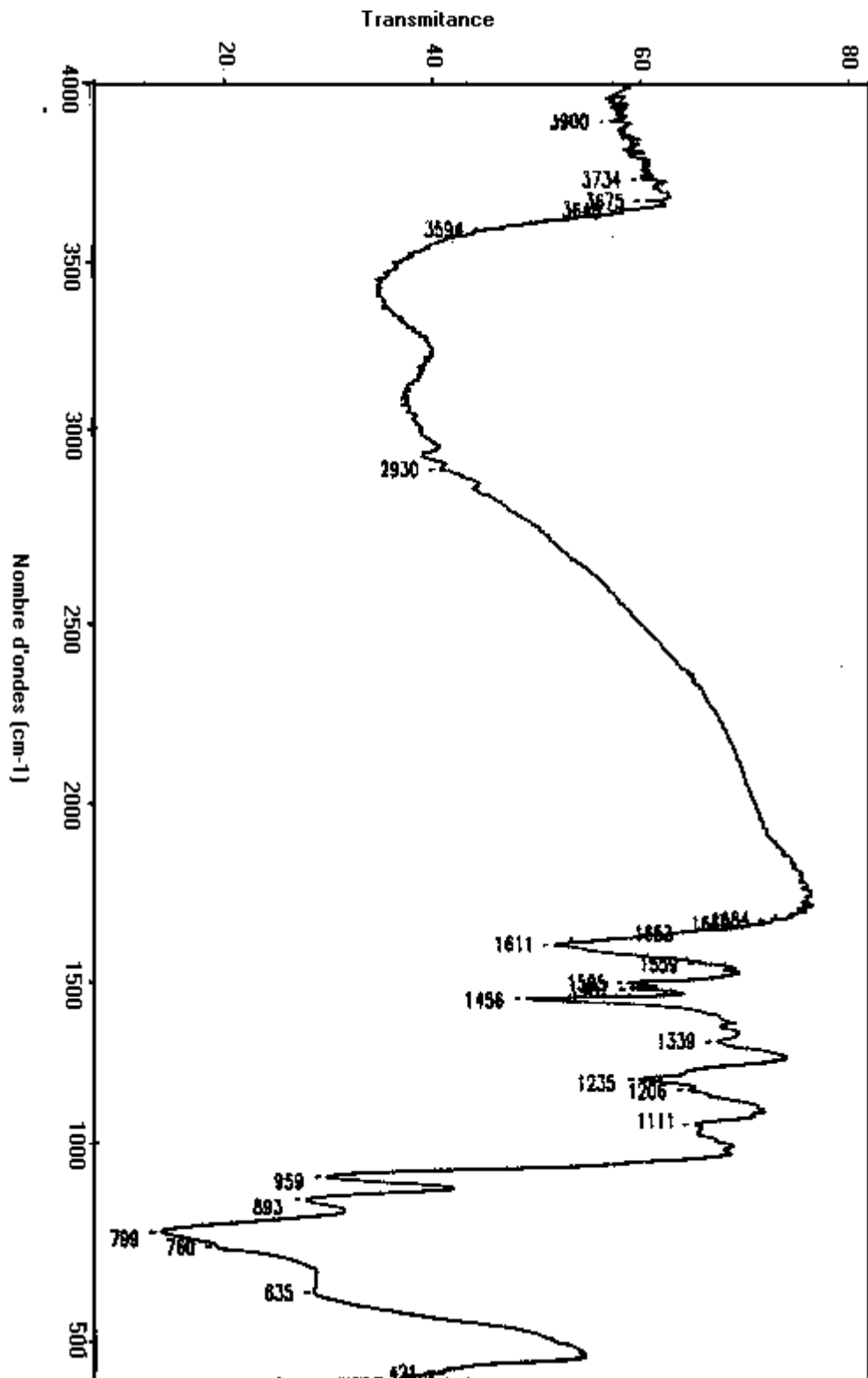


Fig. 48. Spectre IR du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L}^3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  en pastille KBr.

**Tableau. XVI.** Principales bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) des complexes d'oxotungstène (VI)

Composé	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{W-N})$	$\nu(\text{W-O})$	$\nu(\text{W=O})$
$[\text{WO}_2(\text{L}^1)].1/2\text{H}_2\text{O}$	3200 f	3407 l	1242 m	1080 f	510 f	610 m	1159 f 955i
$[\text{WO}_2(\text{L}^2)].\text{H}_2\text{O}$	3100 f	3425 l	1238 f	1076 f	515 f	633 m	1105 m 949 i
$[\text{WO}_2(\text{L}^3)].1/2\text{H}_2\text{O}$	3128 f	3420 l	1235 m	1057 f	528 f	635 m	1144 f 959 i

a = hydratation, f = faible, i = intense, l = large, m = moyen

#### IV. 3. b. 2. RMN $^{-1}\text{H}$ des complexes d'oxotungstène (VI)

La **figure 49** représente le spectre RMN du proton du complexe  $[\text{WO}_2\text{L}^1].1/2\text{H}_2\text{O}$  dans le DMSO deutéré .

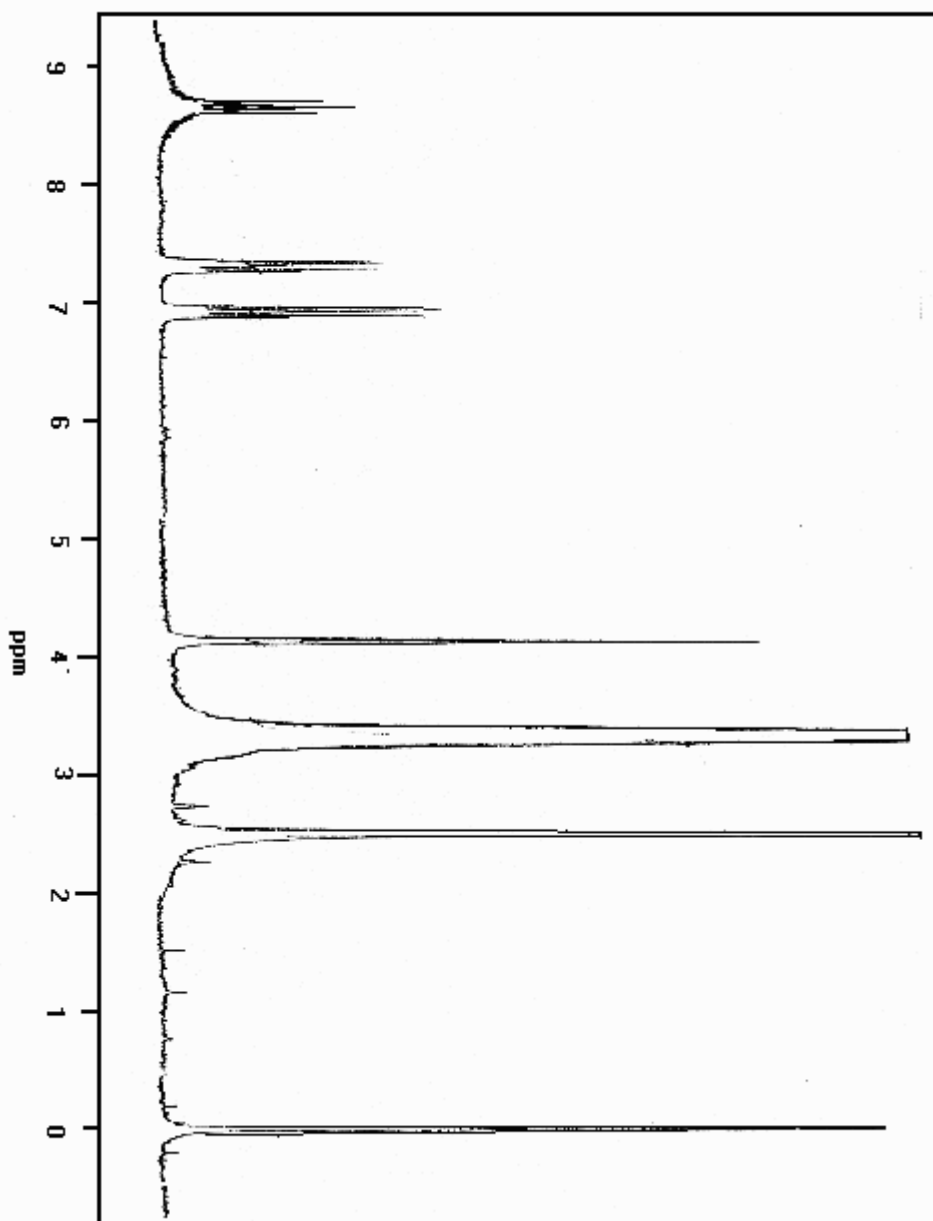
Dans le **tableau XVII** nous avons reporté les déplacements chimiques des différents types de protons dans les molécules des complexes.

On observe dans le domaine compris entre 6 et 7 ppm un massif qui correspond à la résonance des protons du noyau aromatique. Ce qui confirme la présence des ligands dans les complexes.

Les protons des groupements NH de la fonction amine sont devenus moins blindés par l'effet de la complexation.

La disparition du pic fourni par la résonance des groupements OH phénoliques est en accord avec les résultats de l'IR qui suggèrent la coordination du ligand au métal central sous forme déprotonée.

Le pic intense qui apparaît à 3,5 ppm dans les spectres des complexes est relatif aux protons de l'eau d'hydratation.



**Fig. 49.** Spectre RMN-H du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L})_{11}/2\text{H}_2\text{O}]$  en solution dans la DMSO.

**Tableau. XVII.** Résultats RMN-<sup>1</sup>H des complexes d'oxotungstène (VI)

Composé	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>			CH	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NH
		1	2	3			
[WO <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )].1/2H <sub>2</sub> O	-	4,1	3,1	-	-	6 - 7	8,7
[WO <sub>2</sub> (L <sup>2</sup> )].H <sub>2</sub> O	1,5	3,3	-	-	4,5	6 - 7	7,1
[WO <sub>2</sub> (L <sup>3</sup> )].1/2H <sub>2</sub> O	1	1,9	-	4,4	3,2	6 - 7	7,9

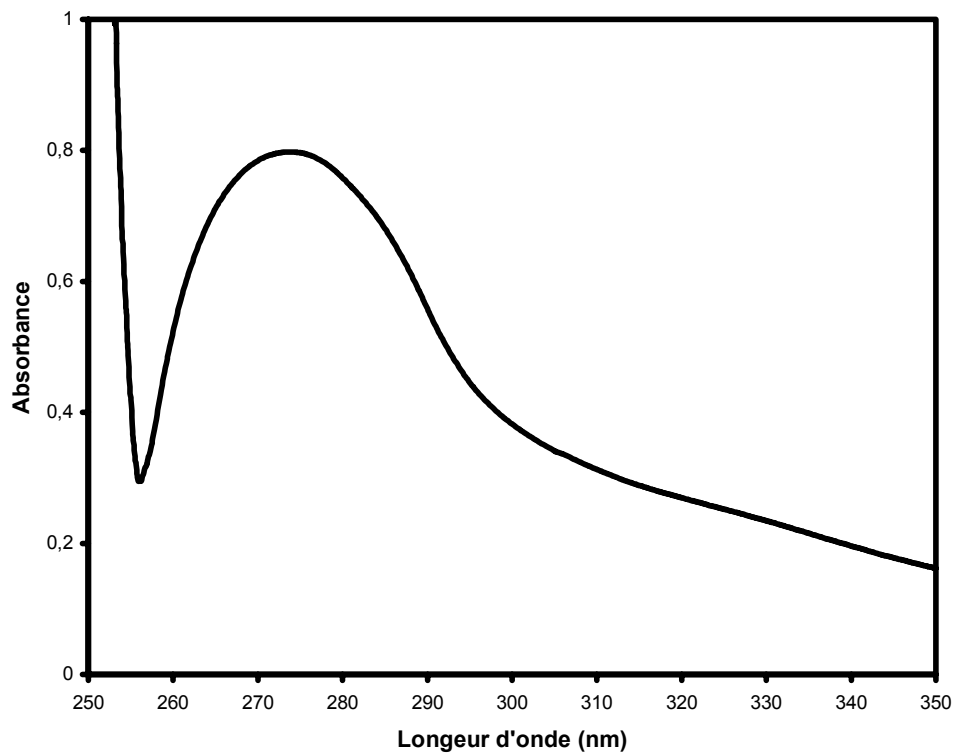
1: NCH<sub>2</sub>; 2: CHR; 3: CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

#### IV. 3. b. 3. Spectres électroniques

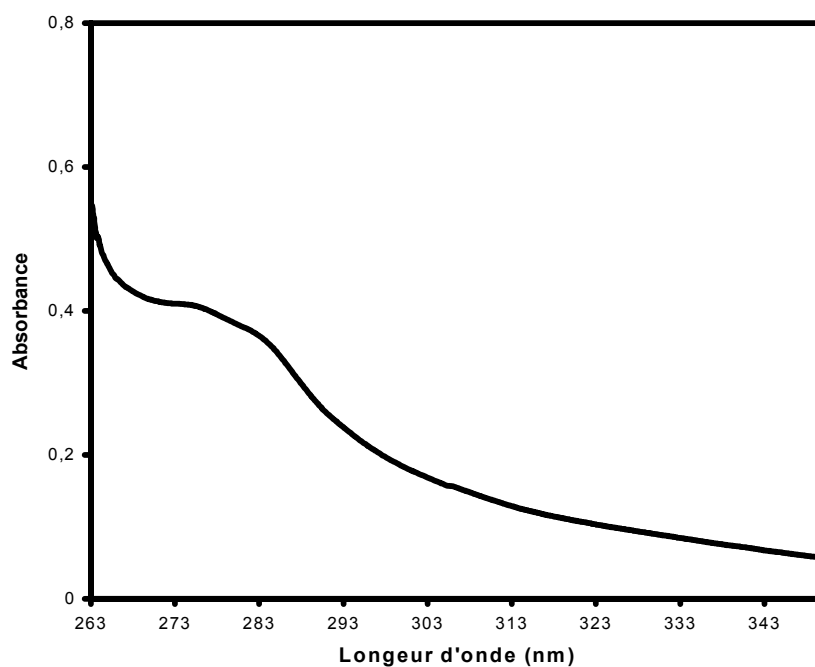
Le tungstène (VI) a une configuration d<sup>0</sup>, les seules bandes d'absorption mises en évidence sur les spectres UV-Visibles des complexes [WO<sub>2</sub>L<sup>1-3</sup>].xH<sub>2</sub>O

(Fig. 50, 51) décrivent les transitions permises  $\pi \rightarrow \pi^*$  au sein du ligand [91], ces absorptions se présentent sous forme d'une bande intense autour de 280 nm et d'une bande de transfert de charge autour de 475 nm (Fig. 52) [122].

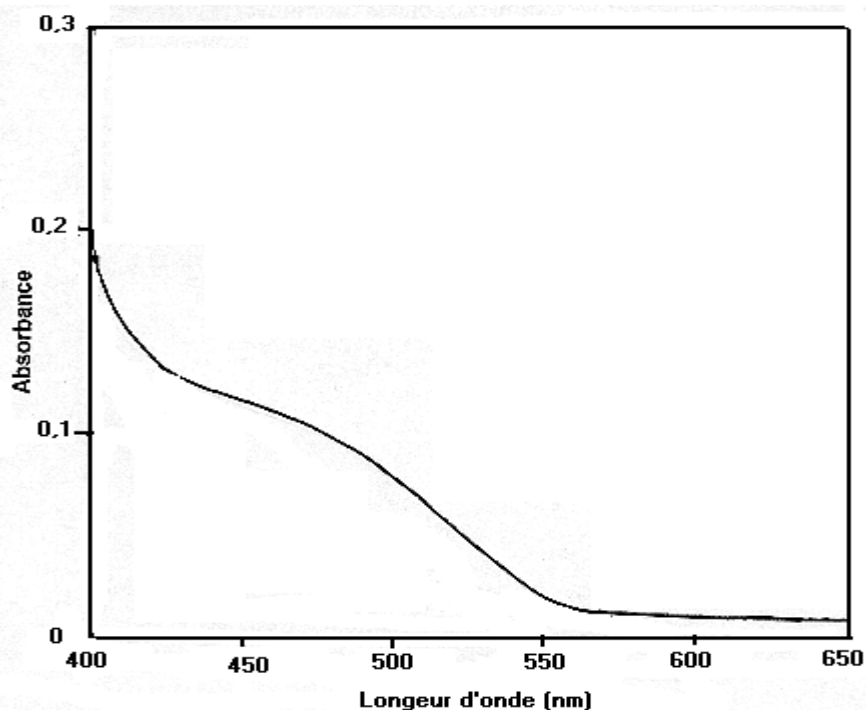
Ces transitions qui sont aussi présentes dans les spectres électroniques des ligands libres ont subi les effets bathochrome et hypsochrome dans les complexes. Ceci confirme la coordination du ligand au métal [123].



**Fig. 50.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L}^1)].1/2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans le DMSO  
Cuve = 1cm,  $C=5.10^{-5}$  mole.l<sup>-1</sup>.



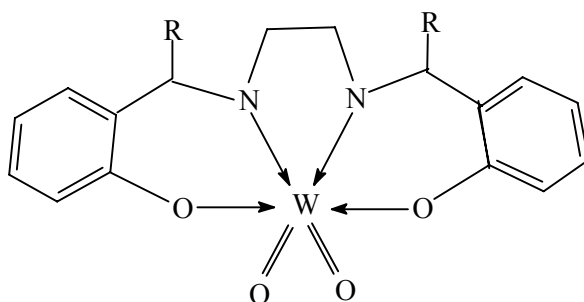
**Fig. 51.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L}^2)].\text{H}_2\text{O}$  en solution dans le DMSO  
Cuve = 1cm,  $C = 8.10^{-5}$  mole.l<sup>-1</sup>



**Fig. 52.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L}^1)].1/2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans le DMSO, Cuve = 1cm,  $C = 8.10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$

Les complexes formés avec l'entité  $\text{WO}_2^{2+}$  (**Fig. 53**) sont hexacoordinés et adoptent une structure octaédrique déformée, dans laquelle les deux liaisons  $\text{W}=\text{O}$  sont le plus souvent en configuration cis l'une par rapport à l'autre [24, 54, 112].

A la lumière des résultats obtenus précédemment, le schéma structural suivant est proposé pour les complexes d'oxotungstène (VI)



**Fig. 53.** Schéma structural proposé pour

les complexes d'oxotungstène (VI)

La complexation du vanadium (IV), (V) et tungstène (VI) en solution s'effectue dans le domaine de pH allant de 2 à 10.

La potentiométrie peut déterminer les espèces formées et calculer les constantes de déprotonation des ligands et les constantes de formation des complexes.

Quatre constantes de déprotonation ont été trouvées pour chaque ligand tétradentate.

Deux espèces complexées du vanadium (IV) ont été trouvées: une espèce monomère  $[\text{VO}(\text{L})]$  qui prédomine à pH acide, et une espèce dimère  $[(\text{VO})_2(\text{OH})_2(\text{L})]$  qui prédomine à pH basique.

Deux espèces complexées du vanadium (V) ont été trouvées,  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L})]$  comme espèce monomère, et  $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{L})]$  comme espèce dimère.

Pour l'ion métallique tungstène (VI), il y eu formation d'un complexe monomère  $[\text{WO}_2(\text{L})]$  qui prédomine à pH acide, et un complexe dimère  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{L})]$  qui prédomine à pH basique.

Les constantes de formation globale des complexes formés montrent que la stabilité des complexes croît avec l'augmentation de l'effet électrodonneur du substituant R.

La complexation du vanadium (IV), (V) et du tungstène (VI) par les ligands tétradentates  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$ , synthétisés et caractérisés par analyse élémentaire, spectrométrie IR, UV-Visible, RMN (du proton et du métal) et RPE a conduit respectivement à la formation de complexes monomères de formule générale  $[\text{VO}(\text{L})].x\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L})].x\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{WO}_2(\text{L})].x\text{H}_2\text{O}$  pour chaque métal, et un complexe dimère de formule  $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{L}^3).2\text{H}_2\text{O}]$  pour le vanadium (V).

Tous les complexes sont non électrolytes, insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques usuels.

L'étude des spectres IR des complexes a montré que les ligands se lient au métal central après déprotonation et d'une manière tétradentate par les atomes d'azotes des groupements amines et les oxygènes des groupements phénols.

Les spectroscopies UV-Visible et RPE nous ont fourni des informations sur la structure de nos complexes.

Les spectroscopies RPE et RMN-<sup>1</sup>H ont renseigné sur l'identification des sites de complexation et parfois même de la structure des complexes.

Les mesures magnétiques à température ambiante révèlent l'existence d'espèces monomères pour les complexes du vanadium (IV)

Les spectres électroniques d'absorption des complexes dissous dans le solvant adéquat sont constitués de trois catégories de bandes:

- \* des bandes intraligands observées pour tous les complexes.
- \* des bandes de transfert de charge (ligand → métal).
- \* des bandes de transition d-d précisément pour le vanadium (IV) de configuration d<sup>1</sup>.

L'ensemble des résultats nous a permis de suggérer pour chaque complexe un schéma structural:

Une structure pyramidale à base carrée dont le sommet est l'atome d'oxygène pour les complexes d'oxovanadium (IV).

Une structure pseudo-octahédrique pour les complexes d'oxovanadium (V) et d'oxotungstène (VI), où la molécule du ligand se lie à l'ion métallique sous forme dianionique d'une manière tétradentate et forme un arrangement de type N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> autour de l'ion central.

Enfin, ce travail offre de nouvelles perspectives, et il serait intéressant d'étudier le comportement électrochimique de ces complexes en déterminant l'effet de la variation des substitutions R des ligands sur leurs potentiel redox.

1. R. Williams, *Chem. Rev.*, **72**, 3, 203 (1972).
2. P. M. Harrison, R. J. Hoare, *Metal in Biochemistry* (1980).
3. R. J. P. Williams, *RIC (Roy. Inst. Chem.) Rev.*, **13** (1968).
4. R. J. P. Williams, *Quart. Rev., Chem, Soc.*, **24**, 213 (1970).
5. H. Siegel, D. B. MC Cormick, *Accounts. Chem. Res.*, **3**, 201 (1970).
6. H. Siegel, *Metal Ions in Biological Systems*, **1** (1973).
7. H. Hagen, A. Barbon, Ernst E. Vav Faassen, Bert T. G. Lutz, J.Boersma, Anthony L. Spek, and G. Van Koten, *Inorg. Chem.*, **38**, 4079 (1999).
8. Y. S. Sharma, H . N. Panday and P. Mathur, *Polyhedron*, **13**, 3111 (1994).
9. P. H. Hang, J. G. Keck, E. Lien and M. Me Lai, *J. Med. Chem.* , **33**, 608 (1990).
10. K. B. Gudasi, and T. R. Goudar, *Synth. React. Inorg. Met-Inorg, Chem.*, **30** 10, 1859 (2000).
11. Y. Allegretti, E.G. Ferrer, A.C. Gonzalez Baro, P.A.M. Williams, *Polyhedron*, 19, 2613 (2000).
12. P. Buglyo, E. Kiss, I. Fabian, T. Kiss, D. Sanna, Eugenio, Garribba, G. Micera, *Inorg. Chim. Acta.*, **306**, 174 (2000).
13. D. Wang, M. Ebel, C. Schulzke, C. Gruning, Saroj K. S. Hazari, and D. Rehder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 935 (2001).
14. Antonis T. Vlahos, Evagelos I. Tolis, Catherine P. Raptopoulou, A. Tsohos, Michael P. Sigalas, A. Terzis and Themistokolis A. Kabanos, *Inorg. Chem.*, **39**, 2977 (2000).
15. Charles R. Cornman, Katherine M. Geiser-Bush, Stephen P. Rowly and Paul D. Boyle, *Inorg. Chem.*, **36**, 6401 (1997).
16. C. Gruning, H. Schmidt, D. Rehder, *Inorg. Chem. Commun.*, **2**, 57 (1999).
17. A. L. Ramalho Mercê, I. H. Zamuer Spir, M. J. Oruna Salmon, R. A. Giannoni, and A. S. Mangrich, *J. Braz. Chem. Soc.*, **10**, 6, 463 (1999).
18. Enrique J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, **80**, 1 (2000).
19. Xin Wang, Xiao Min Zhang and Hai Xin Liu, *Polyhedron*, **14**, 2, 293 (1995).

20. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *The Chemistry of The Elements*, Pergamon Press, Oxford, UK (1984)
21. J. C. Bailar, H. J. Emeléus, Sir Ronald Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry* (1973).
22. Lisa J. Stewart, S. Bailey, B. Bennett, John M. Charnock, C. David Garner and Alan S. McAlpine, *J. Mol. Biol.*, **299**, 593 (2000).
23. Kristin B. Musgrave, James P. Donahue, Christian Lorber, R. H. Holm, B. Hedman, and Keith O. Hodgson, *J. Am. Soc.*, **121**, 10297 (1999).
24. Zhao-Hui Zhou, Gou-Fu Wang, Shu-Ya Hou, Hui-Lin Wan, Khi-Rui Tsai, *Inorg. Chim. Acta*, **314**, 184 (2001).
25. S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, J. P. Deloume, *Polyhedron*, **16**, 13, 2175 (1997).
26. S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, M. A. Khan and G. Bouet, *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, **27**, 8, 1219 (1997) .
27. S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, J. P. Deloume, *Transition Met. Chem.*, **23**, 433 (1998).
28. N. Tidjani-Rahmouni, Djebbar-Sid, N.Chenah and O. Benali-Baitich, *Synth. React. Inorg. Met-Inorg, Chem.*, **29**, 979 (1999).
29. H. Hamrit, S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, M. Khan and J. Bouet, *Synth. React. Inorg. Met-Inorg, Chem.*, **26**, 1109 (1996).
30. V.I.Vetrogen, N.G.Lukyanenko, M.G.Schwing-Weill and F. Arnaud-Neu, *Talanta*, **41**, 2105 (1994).
31. S. Djebbar, Thèse de Doctorat d'Etat en Chimie, U. S. T. H. B. (1997)
32. J.Inczedy, *Analytical Application of complex equilibria*, ed . J .Willey, NewYork (1976).
33. Jackmann L. M. , Cotton F . A. , Adams R. D. , *Dynamic nuclear magnetic resonance spectroscopy*, NY, *Academic Press*, (1975) .
34. S.P.Wolf, R.T.Dean., *Biochem. J.*, **234**, 399 (1986).
35. H. M. Irving and Rossotti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2904 (1954).

- 
36. A.L.R. Merce, B.Szpoganiez, R.C.Dutura, M.A.Khan, X. Do Thanh and G. Bouet, *J. Inorg. Biochem.*, **71**, 88 (1998)
37. A.L.R. Merce, B.Szpoganiez, R.C.Dutura, M.A.Khan, X. Do Thanh and G. Bouet, *J. Inorg. Biochem.*, **73**, 168 (1999).
38. A. I. Vogel. *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis Longman (London)* 1961.
39. R. Batisda, A. de Blos, D. E. Fenton, C. Rial, T. Rodriguez and A. Sousa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 265 (1993).
40. K. K. Narang and V. P. Singh, *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, **26**, 194 (1996).
41. N. V. Thakkar and J. R. Thakkar *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, **30**, 10, 1871 (2000) .
42. G. Zeng, Q. Wang and Z. Zhang, *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, **30**, 10, 1889 (2000) .
43. G. A. Lawrance, M. Maeder, M. A. O'Leary, B. W. Skelton and A. H. White, Aust ; *J. Chem.*, **44**, 1230 (1996).
44. F. A. Anderson and K. A. Jensen, *J. Mol. Struct.*, **60**, 169 (1980).
45. Si-Wei Zhang Liao, Zong Hui Jiang-Lin Wang, *Synth. React. Inorg. Met. – Org. Chem.*, **26**, 1109 (1996).
46. Xiao-Min Zhang, Xiao-Zeng You and Xin Wang, *Polyhedron*, **15**, 11, 1793 (1996).
47. Jozef Csaszar, *Acta Chimica Hungarica*, **128**, 2, 255 (1991).
48. H. Okawa, M. Todokoro, Y. Aratake, M. Ohda and K. Shindo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 245 (1993).
49. M. Y. Khuhawar and A. G. Bhatti, *J. Chem. Soc. Park.*, **12**, 324 (1990).
50. R. Batisda, A. de Blos, D. E. Fenton, C. Rial, T. Rodriguez and A. Sousa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 265 (1993).
51. J. P. Costes, *Polyhedron*, **6**, 2171 (1987).
52. J. P. Costes, G. Commenges and J. P. Laurent, *Inorg. Chim. Acta.*, **134**, 240 (1987)

53. F. D'Souza, P. L. Boulas and M. K. Isters, *Inorg. Chem.*, **35**, 5745 (1996).
54. Wei Wang, Fu-Li Zeng, Xin Wang and Min-Yu Tan, , *Polyhedron*, **15**, 10, 1699 (1996).
55. B. Erk, A. Dilmac, Y. Baran, and A. Balaban, *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, **30**, 10, 1929 (2000).
56. Xiang Shi Tan and Wen Xia Tang, *Polyhedron*, **15**, 2089 (1996).
57. Z. Travnicek, R. Pastorek, Z. Sindelar and J. Kamenicek, *Polyhedron*, **15**, 2979 (1976).
58. R. Osterberg, *Acta Chemica Scandinavica*, **19**, 1445 (1965).
59. A. Friedrich, H. Hefele, W. Mickler, A. Monner, E. Uhlemann and F. Scholz, *Electroanalysis*, **10**, 4 (1998).
60. F.A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced inorganic Chemistry*, Ed. J. Wiley and Sons (1972).
61. T. Kiss, P. Buglyo, D. Sanna, G. Micera, P. Decock, D. Dewaele, *Inorg. Chim. Acta*, **239**, 145 (1995).
62. E. Alberico, G. Micere and D. Sanna, *Polyhedron*, **13**, 11, 1763 (1984).
63. O. S. Boudjemline, *Thèse de Magister*, Setif (1996).
64. H. Sigel and A. Sigel, *Metal ions in biological systems* (1995).
65. E. Heath and O. W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1105 (1981).
66. L. Pettersson, B. Hedman, *Chem. Scrib.*, **25**, 309317 (1985).
67. A. S. Tracey, M. J. Gresser and B. Galeffi, *Inorg. Chem.*, **27**, 157 (1988).
68. A. S. Tracey, M. J. Gresser and B. Galeffi, *Inorg. Chem.*, **66**, 2570 (1988)
69. N.C. Caughlan, H. M. Smith and K. Watenpaugh, , *Inorg. Chem.*, **5**, 2131 (1966).
70. T. W. Hambley, R. J. Judd and P. A. Lay, *Inorg. Chem.*, **31**, 343 (1992).
71. J. Dai, S. Akima, M. Munikata and M. Mikuriya, *Polyhedron*, **15**, 1793 (1994).
72. M. X. Zhang, X. Z. You and Wang, *Polyhedron*, **15**, 1793 (1996)
73. Zvi Dori, *The Coordination Chemistry of Tungsten* (1993).

- 
74. Johannes J. Cruywagen, L. Kruger and Elisabeth A. Rohwer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1925 (1997).
75. Johannes J. Cruywagen, L. Kruger and Elisabeth A. Rohwer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1925 (1993).
76. L. F. Vilas Boas and J. Costa Pessoa, *Comprehensive Coordination Chemistry*, **3** (1987).
77. Debbie C. Crans, F. Jiang, I. Boukhobza, I. Bodi and T. Kiss, *Inorganic Chemistry*, **38**, 14, 3275 (1999).
78. E. J. Billo., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1971 (1978).
79. R. Hernandez-Molina, A. Mederos, P. Gili, S. Dominguez and P. Nunez, *Polyhedron*, **16**, 4193 (1997).
80. R. J. Motekaitis and A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **27**, 2718 (1988).
81. P. Baret, V. Beaujolais, C. Begulin, D. Gaude, J. L. Pierre and G. Serratrice, *Eur. J. Inorg. Chem*, 641 (1998).
82. D.D.Perrin, *Stability constants of metal-ion complexes, part B : Organic Ligands*, Pergamon Press (1979).
83. N. S. Biradar and V. H. Kulkarni, *Revue Roumaine de Chimie*, **17**, 3, 481 (1972)
84. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
85. J. C. Pessoa, I. Cavaco, I. Correia, D. Costa, R. T. Henriques, R. D. Gillard, *Inorg. Chim. Acta*, **305**, 7 (2000).
86. K. Kawabe, M. Tadokoro, K. Hirotsu, N. Yanagihara Y. Kojima, *Inorg. Chim. Acta*, **305**, 172 (2000).
87. M. Tsuchimoto, N. Yoshika, *Chemical Physics Letters*, **297**, 115 (1998).
88. N. F. Choudhary, P. B. Hitchcock, G. J. Leigh, *Inorg. Chim. Acta*, **310**, 10 (2000).
89. N. F. Choudhary, P. B. Hitchcock, G. J. Leigh and S. Weng Ng, *Inorg. Chim. Acta*, **293**, 147 (1999).

- 
90. J. Cancela, M. J. Gonzalez Garmendia, M. Quiros, *Inorg. Chim. Acta*, **313**, 156 (2001).
91. C. Tsiamis, B. Voulgaropoulos, D. Charistos, George P. Voutsas, Constantin A. Kavounis, *Polyhedron*, **19**, 2003 (2000).
92. J. Costa Pessoa, I. Cavaco, I. Correia, D. Costa, R. T. Henriques, R. D. Gillard, *Inorg. Chim. Acta*, **305**, 7 (2000).
93. Veli T. Kasumov, *Spectrochimica Acta Part A* **57**, 451 (2001).
94. J. Costa Pessoa, I. Cavaco, I. Correia, M. T. Duarte, D. Costa, R. T. Henriques, R. D. Gillard, F. J. Higes, C. Madeira, I. Tomaz, *Inorg. Chim. Acta*, **293**, 1 (1999).
95. J. Selbin, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 293 (1966).
96. A. Kapahi, K. B. Pandeya and R. P. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2121 (1975).
97. N. S. Bidar, S. D. Angadi, V. B. Mahale, *Current Science*, **44**, 15 (1975).
98. R. C. Aggarwal, N. K. Singh, R. P. Singh, *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, **14**, 5, 637 (1984).
99. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
100. S. S. Dodward, R. S. Dhamnaskar and P. S. Prabhu, *Polyhedron*, **8**, 13, 1748 (1989).
101. A. Sayamal and K. S. Kale, *J. Mol. Struct.*, **38**, 195 (1977).
102. Xiu R. Bu, Eric A. Mintz, Xiao Z. You, R. X. Wang, Y. Qi, Q. J. Meng, Y. J. Lu, *Polyhedron*, **15**, 24, 4585 (1996).
103. N. Chenah, S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, B. Deroide et J. V. Zenchetta, *J. Soc. Chim.*, **6**, 2, 277 (1996).
104. T. Kiss, T. Jakusch, M. Kilyen, E. Kiss, A. Lakatos, *Polyhedron*, **19**, 2389 (2000).
105. A. Jezierski et J. B. Raynor, *J. Chem. Soc.*, 1 (1981).
106. I. Rani, K. B. Pandeya and R. P. Singh, *Indian J. Chem.*, **21 A**, May (1982).

107. P. S. S. J. Sastry and T. R. Rao, *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, **26**, 1, 31 (1996).
108. M. Tsuchimoto, R. Kasahara, K. Nakajima, M. Kojima, S. Ohba, *Polyhedron*, **18**, 3035 (1999).
109. M. Melchior, K. H. Thompson, J. M. Jong, S. J. Rettig, E. Shuter, V.G. Yuen, Y. Zhou, J. H. McNeil, and C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **38**, 2288(1999).
110. H. Hamrit, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, M. A. Khan and G. Bouet, *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, **30**, 10, 1835 (2000).
111. N. Choudhary, D. L. Hughes, U.Kleinkes, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, M. Maiwald, C. J. Marmion, J.R. Sanders, G. W. Smith and C. Sudbrake, *Polyhedron*, **16**, 9, 1517 (1997).
112. S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, **23**, 10, 1693 (1993).
113. J.R. Ferraro, *Low Frequency Vibration in Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, London, New York (1971).
114. J. Dai, S. Akiama, M. Munakata and M. Mikuriya, *Polyhedron*, **13**, 2495 (1994).
115. M. I. Khan, Q. Chen et J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Commun.*, 305 (1992).
116. J. Richter, D. Rehder, L. Wyns and A. Haikal, *Inorg. Chem. Acta*, **238**, 155 (1995)
117. J. P. Launy, Y. Jeanin and M. Daoudi, *Inorg. Chem.*, **24**, 1052 (1985).
118. G. Asgedom, A. Sreedhara and C. P. Rao, *Polyhedron*, **13**, 14, 1879 (1995).
119. J. E. Huheey. E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry, Principes of Structures and Reactivity*, Harper Collins College Publisher (1993 ).
120. Harry B. Gray, *Principe de Chimie*, Ediscience, Paris (1973).
121. K. Dreisch, C. Andersson and C. Stalhandske, *Polyhedron*, **12**, 3, 303 (1993).
122. M. R. Maurya, M. N. Jayaswal, V. G. Puranik, P. Chakrabati, S. Gopinathan and C. Gopinathan, *Polyhedron*, **16**, 23, 3977 (1997).

123. M. R. Maurya, M. N. Jayaswal, V. G. Puranik, P. Chakrabati, S. Gopinathan, *Polyhedron*, **16**, 23, 3977 (1997).

**Tableau. I.** Résultats analytiques des ligands  $H_2L^{1-3}$ .

**Tableau. II.** Principales bandes d'absorption IR ( $cm^{-1}$ ) des ligands  $H_2L^{1-3}$ .

**Tableau. III.** Résultats RMN- $^1H$  des ligands  $H_2L^{1-3}$ .

**Tableau. IV.** constantes de protonation des ligands  $H_2L^{1-3}$  calculées par la méthode d'Irving et Rossotti dans le mélange eau-éthanol (90/10 % vol./vol.),  $I = 0,2M$  dans NaCl à  $T = 25^\circ C$ .

**Tableau. V.** Constantes de protonation des ligands  $H_2L^{1-3}$  calculées par le programme SIRKO dans le mélange eau-éthanol ( 90/10 %vol./vol. ),  $I = 0,2M$  dans NaCl à  $T = 25^\circ C$ .

**Tableau. VI.** Constantes globales de stabilité des complexes du vanadium (IV) calculées par le programme SIRKO avec les ligands  $H_2L^{1-3}$  dans le mélange eau-éthanol ( 90/10 %vol./vol.),  $I = 0,2M$  dans NaCl à  $T = 25^\circ C$ .

**Tableau. VII.** Constantes globales de stabilité des complexes du vanadium (V) calculées par le programme SIRKO avec les ligands  $H_2L^{1-3}$  dans le mélange eau-éthanol (90/10% vol./vol.)  $I = 0,2M$  dans NaCl à  $T = 25^\circ C$ .

**Tableau. VIII.** Constantes globales de stabilité des complexes du tungstène (VI) calculées par le programme SIRKO avec les ligands  $H_2L^{1-3}$  dans le mélange eau-éthanol ( 90/10 % vol./vol. ),  $I = 0,2M$  dans NaCl à  $T = 25^\circ C$ .

**Tableau. IX.** Propriétés analytiques et physiques des complexes d'oxovanadium (IV).

**Tableau. X.** Principales bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) des complexes d'oxovanadium (IV).

**Tableau. XI.** Propriétés magnétiques et électroniques  
des complexes d'oxovanadium (IV).

**Tableau. XII.** Propriétés analytiques et physiques des complexes  
d'oxovanadium (V).

**Tableau. XIII.** Principales bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) des complexes d'oxovanadium (V).

**Tableau. XIV.** Résultats RMN- $^1\text{H}$  des complexes d'oxovanadium (V).

**Tableau. XV.** Propriétés analytiques et physiques des complexes  
d'oxotungstène (VI)

**Tableau. XVI.** Principales bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) des complexes d'oxotungstène (VI).

**Tableau. XVII.** Résultats RMN- $^1\text{H}$  des complexes d'oxotungstène (VI).

**Fig. 1.** Structure des ligands tétradentates.

**Fig. 2.** Spectre IR du ligand  $H_2L^1$  en pastille KBr.

**Fig. 3.** Spectre IR du ligand  $H_2L^2$  en pastille KBr.

**Fig. 4.** Spectre IR du ligand  $H_2L^3$  en pastille KBr.

**Fig. 5.** Spectre RMN- $^1H$  du ligand  $H_2L^2$  dans  $d_6$ -DMSO.

**Fig. 6.** Spectre UV-Visible du ligand  $H_2L^1$  en solution dans la DMF

Cuve = 1 cm,  $C = 10^{-3}$  M.

**Fig. 7.** Courbe de titrage de l'acide HCl et du ligand  $H_2L^1$ .

a. Courbe de titrage de l'acide HCl.

b. Courbe de titrage du ligand  $HCl + H_2L^1$ .

**Fig. 8.** Courbe du degré de protonation du ligand  $H_2L^1$  en fonction du pH.

**Fig 9.** Courbes de titrage du système V(IV)- $H_2L^1$

dans eau-éthanol (90/10%vol./vol.),  $T = 25^\circ C$

$I = 0,2$  M dans NaCl,  $[NaOH]_{titrante} = 0,1M$ .

**Fig 10.** Courbes de titrage du système V(IV)- $H_2L^2$

dans eau-éthanol (90/10%vol./vol.),  $T = 25^\circ C$

$I = 0,2$  M dans NaCl,  $[NaOH]_{titrante} = 0,1M$ .

**Fig. 11.** Courbes de titrage du système V(IV)- $H_2L^3$

dans eau-éthanol (90/10%vol./vol.),  $T = 25^\circ C$

$I = 0,2$  M dans NaCl,  $[NaOH]_{titrante} = 0,1M$ .

**Fig. 12.** Courbes de titrage du système V(V)-H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>  
dans eau-éthanol (90/10%vol./vol.), T=25°C  
I = 0,2 M dans NaCl, [NaOH]<sub>titrante</sub> = 0,1M.

**Fig. 13.** Courbes de titrage du système V(V)-H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>  
dans eau-éthanol (90/10%vol./vol.), T = 25°C  
I = 0,2 M dans NaCl, [NaOH]<sub>titrante</sub> = 0,1M.

**Fig. 14.** Courbes de titrage du système V(V)-H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>  
dans eau-éthanol (90/10% vol./vol.), T = 25°C  
I = 0,2 M dans NaCl, [NaOH]<sub>titrante</sub> = 0,1M.

**Fig. 15.** Courbes de titrage du système W(VI)-H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>  
dans eau-éthanol (90/10%vol./vol.), T=25°C  
I = 0,2 M dans NaCl, [NaOH]<sub>titrante</sub> = 0,1M.

**Fig. 16.** Courbes de titrage du système W(VI)-H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>  
dans eau-éthanol (90/10%vol./vol.), T=25°C  
I = 0,2 M dans NaCl, [NaOH]<sub>titrante</sub> = 0,1M.

**Fig. 17.** Courbes de titrage du système W(VI)-H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>  
dans eau-éthanol (90/10%vol./vol.), T=25°C  
I = 0,2 M dans NaCl, [NaOH]<sub>titrante</sub> = 0,1M.

**Fig. 18.** Spectre IR du complexe [VO(L<sup>1</sup>)].2H<sub>2</sub>O en pastille KBr.

**Fig. 19.** Spectre IR du complexe [VO(L<sup>2</sup>)].3H<sub>2</sub>O en pastille KBr.

**Fig. 20.** Spectre IR du complexe [VO(L<sup>3</sup>)].5/2H<sub>2</sub>O en pastille KBr.

- Fig. 21.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^1)].2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$ .
- Fig. 22.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^2)].3\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$ .
- Fig. 23.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^3)].5/2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$ .
- Fig. 24.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^1)].2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 3,86 \cdot 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$ .
- Fig. 25.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^3)].5/2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$ .
- Fig. 26.** Spectre RPE du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^1)].2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans la DMF.
- Fig. 27.** Spectre RPE du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^1)].2\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide.
- Fig. 28.** Spectre RPE du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^2)].3\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide.
- Fig. 29.** Spectre RPE du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^3)].5/2\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide.
- Fig. 30.** Schéma structural proposé pour les complexe d'oxovanadium (IV).
- Fig. 31.** Spectre IR du complexe  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^1)].3/2\text{H}_2\text{O}$  en pastille KBr.
- Fig. 32.** Spectre IR du complexe  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^2)].3/2\text{H}_2\text{O}$  en pastille KBr.
- Fig. 33.** Spectre IR du complexe  $[\text{VO}(\text{OH})(\text{L}^3)].\text{H}_2\text{O}$  en pastille KBr.

**Fig. 34 .** Spectre IR du complexe  $[V_2O_4(L^3).(2H_2O)]$  en pastille KBr.

**Fig. 35.** Spectre RMN- $^{51}V$  du complexe  $[VO(OH)(L^1)].3/2H_2O$  en solution dans le DMSO.

**Fig. 36.** Spectre RMN- $^{51}V$  du complexe  $[VO(OH)(L^2)].3/2H_2O$  en solution dans le DMSO.

**Fig. 37.** Spectre RMN- $^{51}V$  du complexe  $[VO(OH)(L^3)].H_2O$  en solution dans le DMSO.

**Fig. 38.** Spectre RMN- $^{51}V$  du complexe  $[V_2O_4(L^3).2H_2O]$  en solution dans le DMSO.

**Fig. 39.** Spectre UV-Visible du complexe  $[VO(OH)(L^1)].3/2H_2O$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 6,3.10^{-4}$  mole.l $^{-1}$ .

**Fig. 40.** Spectre UV-Visible du complexe  $[VO(OH)(L^2)].3/2H_2O$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 8,7.10^{-5}$  mole.l $^{-1}$ .

**Fig. 41.** Spectre UV-Visible du complexe  $[VO(OH)(L^1)].3/2H_2O$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 1,75.10^{-3}$  mole.l $^{-1}$ .

**Fig. 42.** Spectre UV-Visible du complexe  $[VO(OH)(L^2)].3/2H_2O$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 2,61.10^{-3}$  mole.l $^{-1}$ .

**Fig. 43.** Spectre UV-Visible du complexe  $[VO(OH)(L^3)].H_2O$  en solution dans la DMF, Cuve = 1cm,  $C = 1,38.10^{-3}$  mole.l $^{-1}$ .

**Fig. 44.** Structure proposée pour le complexe monomère du vanadium (V).

**Fig. 45.** Structure proposée pour le complexe dimère du vanadium (V).

**Fig. 46.** Spectre IR du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L}^1)].1/2\text{H}_2\text{O}$  en pastille KBr.

**Fig. 47.** Spectre IR du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L}^2)].\text{H}_2\text{O}$  en pastille KBr.

**Fig. 48.** Spectre IR du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L}^3)].1/2\text{H}_2\text{O}$  en pastille KBr.

**Fig. 49.** Spectre RMN- $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L}^1)].1/2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans le DMSO.

**Fig. 50.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L}^1)].1/2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans le DMSO, Cuve = 1cm,  $C = 5.10^{-5}$  mole.l $^{-1}$ .

**Fig. 51.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L}^2)].1/2\text{H}_2\text{O}$  en solution dans le DMSO, Cuve = 1cm,  $C = 8.10^{-5}$  mole.l $^{-1}$ .

**Fig. 52.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{WO}_2(\text{L}^1)].\text{H}_2\text{O}$  en solution dans le DMSO, Cuve = 1cm,  $C = 8.10^{-3}$  mole.l $^{-1}$ .

**Fig. 53.** Schéma structural proposé pour les complexes d'oxotungstène (VI).