

D/547-01/01

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAÏD-TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

*Thèse Pour l'obtention du*

*diplôme de Doctorat d'Etat  
Es-Sciences Physiques*

Inscrit Sous le n° : .....
Date le: 02 MARS 2011
Code: 4623

*Spécialité : Chimie inorganique*

*Option : Chimie de coordination*

Présentée par:

M<sup>lle</sup> Aïcha Yacouta-Nour

Sur le thème

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COMPLEXES METALLIQUES  
DE Mo(V), W(VI) ET UO<sub>2</sub>(II) DÉRIVÉS DE LIGANDS  
MACROCYCLIQUES, ET DE LIGANDS À CHAÎNE OUVERTE À BASE  
DE SCHIFF.**

Soutenue le: / / 2000

Devant le Jury composé de :

M <sup>r</sup>	S.A. Taleb-Bendiab	Professeur	(U.A.B.B.T)	Président
M <sup>r</sup>	O. Benali- Baïtich	Professeur	(U. S. T. H. B)	Examineur
M <sup>r</sup>	Adel Ali Othmane	Professeur	(U.S.T.O)	"
M <sup>r</sup>	H. Kerdjoudj	Professeur	(U. S. T. H. B)	"
M <sup>r</sup>	Z. Derriche	Professeur	(U.S.T.O)	"
M <sup>r</sup>	T. Benabdallah	M.Conférence	(U.S.T.O)	"
M <sup>r</sup>	Mohsen. M. Mostafa	Professeur	(Université de Mansoura- Egypte)	Rapporteur

Bibliothèque sciences



# SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u> .....	1
---------------------------	---

## PARTIE EXPERIMENTALE

A) <u>PREPARATION DES LIGANDS</u> .....	23
B) <u>PREPARATION DES CONSTITUANTS DE BASE DERIVES DU 2,6-PYRIDINEDICARBOXALDEHYDE ET DU 2,6 - DIACETYL PYRIDINE</u> .....	26
C) <u>PREPARATION DES SOLUTIONS</u> .....	29
D) <u>PREPARATION DES COMPLEXES SOLIDES</u> .....	29
E) <u>ANALYSE DES COMPLEXES</u> .....	31
F) <u>ANALYSES SPECTRALES</u> .....	42
G) <u>SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE</u> .....	42
H) <u>CONDUCTIVITE MOLAIRE</u> .....	43

## RESULTATS ET DISCUSSIONS:

A) <u>PREPARATION DES LIGANDS ORGANIQUES</u> .....	44
B) <u>L'ISOLATION DES COMPLEXES DE MO(V), W(V) ET UO<sub>2</sub>(II)</u> .....	47
C) <u>MESURES SPECTRALES (UV-Vis, IR) ET MAGNETIQUES</u>	
1- <u>Complexes de Mo (V) dérivés des ligands L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, L<sup>6</sup>, L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> et L<sup>10</sup></u> .....	49
2- <u>Complexes de W(V) dérivés des ligands L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, L<sup>6</sup>, L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> et L<sup>10</sup></u> .....	60
3- <u>Complexes UO<sub>2</sub><sup>+2</sup> dérivés des ligands L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup> et L<sup>6</sup></u> .....	72
4- <u>Complexes UO<sub>2</sub><sup>+2</sup> dérivés des ligands L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup>, L<sup>10</sup>, L<sup>11</sup> et L<sup>12</sup></u> .....	83
5- <u>Complexes de Mo (V) dérivés des ligands L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> et L<sup>5</sup></u> .....	93
6- <u>Complexes de Mo (V) dérivés des ligands L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup>, L<sup>11</sup> et L<sup>12</sup></u> .....	99
7- <u>Complexes de W (V) dérivés des ligands L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> et L<sup>12</sup></u> .....	108
D) <u>LES MESURES THERMIQUES</u> .....	120
<u>CONCLUSION</u> : .....	126
<u>REFERENCES</u> : .....	128



La compréhension de la chimie des ions métalliques des ligands macrocycliques a un impact important dans le domaine de la chimie et de la biochimie.

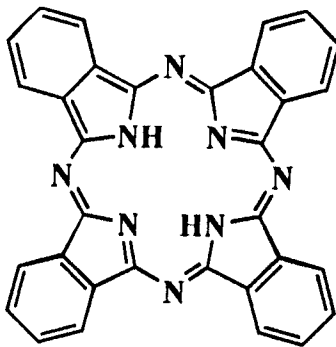
*a l'oeuvre*  
Les ligands macrocycliques sont des ligands polydentés dont les atomes donneurs sont soit attachés, soit à l'intérieur du squelette du cycle. Ils contiennent souvent au moins trois atomes donneurs et le noyau macrocyclique est composé, au minimum, de neuf atomes.

La chimie des ions métalliques des ligands macrocycliques est devenue maintenant une branche fondamentale de la chimie inorganique, et sans doute elle continuera à attirer beaucoup d'attention dans ce domaine, dans le futur.

Un grand nombre de macrocycles synthétiques, ainsi que plusieurs macrocycles naturels sont actuellement étudiés profondément. Ces études ont ~~été portées~~ principalement sur l'investigation des propriétés inhabituelles fréquemment associées aux complexes des ligands cycliques. Par ailleurs une attention considérable a été portée sur l'étude des aspects spectrales, électrochimiques, structuraux, cinétiques et thermodynamiques de la formation du complexe macrocyclique.

En réalité, la présence des complexes des ligands macrocycliques dans de nombreux systèmes biologiques fondamentaux est connue depuis longtemps. Et, ce genre de complexes, intervenant par exemple dans le mécanisme de la photosynthèse, dans le transport de l'oxygène chez les mammifères, et dans <sup>certains</sup> d'autres systèmes respiratoires, a motivé des études de la chimie de l'ion métallique de ces systèmes ainsi que tous les systèmes des ligands cycliques.

Avant 1960, il existait seulement une catégorie bien définie de ligands cycliques synthétiques. Ce sont les phthalocyanines (Structure 1).



(Structure 1)

Ces composés et leurs dérivés ressemblent du point de vue structure aux systèmes de porphyrine naturelles. La chimie des ions métalliques des phthalocyanines (Structure 1) est intéressante et variée. Par exemple des phthalocyanines spécifiques ont pu être utilisés comme semi-conducteurs, et comme catalyseurs pour une variété de transformation chimique. Ils ont été également utilisés comme modèles dans l'étude de nombreux systèmes biochimiques.

Depuis 1960, un très grand nombre d'autres macrocycles synthétiques ont été préparés ce qui nous a permis de préparer des composés modèles pour des macrocycles naturels. Plusieurs développements dans cette branche de la chimie ont eu un impact sur les différents aspects tels que la catalyse, la synthèse organique, la séparation des ions métalliques, les méthodes analytiques et même un certain nombre de problèmes industriels et médicaux ainsi qu'à d'autres applications.

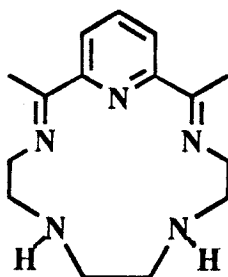
*pour clarté*



L'importance de l'étude de certaines classes de complexes métalliques contenant les ligands macrocycliques est largement reconnue ces dernières années. Les premières investigations de ces composés ont porté principalement sur les ligands saturés ou partiellement insaturés [1-3]. Ces études décrivent clairement les caractéristiques des complexes des ligands macrocycliques à travers l'évaluation de leurs stabilités générales, les propriétés du champ de ligand, et de leurs réactivités. Un nombre de complexes de ligands macrocycliques à structure fortement insaturée et par suite totalement conjuguée ont été préparés et identifiés [4-9].

Busch et al [10] ont étudié les réactions entre la 2,6-diacétylpyridine, <sup>ou</sup> et la triéthylènetétraamine <sup>ou</sup> et la tétraéthylènepentaamine <sup>à autre part</sup>. Les ligands macrocycliques agissent comme penta et hexadentés. Les complexes du Fe(III) de spin-bas isolés de ces derniers ligands, sont caractérisés par analyse spectrale (IR, UV-Vis), les mesures de la conductance et <sup>de</sup> le magnétisme.

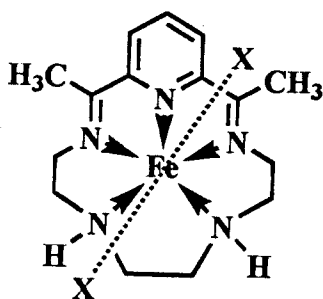
Différents complexes du Fe(III) heptacoordinés de ligand pentadenté (Structure 2) ont été isolés et caractérisés [11].



(Structure 2)

De nouveaux complexes de stœchiométrie  $\text{FeBX}_2\text{Y}$  [B= ligand macrocyclique, X=Cl, Br, I ou SCN et Y= $\text{ClO}_4$ ,  $\text{BF}_4$  ou SCN] ont été isolés. Leurs structures sont caractérisées par les mesures spectrales, la conductance et le magnétisme. Par ailleurs <sup>les résultats</sup> ces résultats montrent que ces complexes du Fe(III) sont des électrolytes et possèdent des configurations de spin élevé.

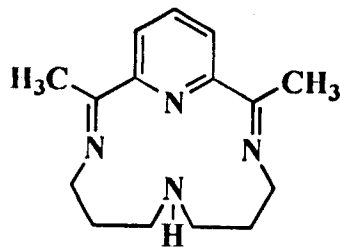
La préparation et les propriétés de deux nouvelles séries de complexes du Fe(III) heptacoordinés sont reportées dans la littérature [12]. Ces séries ont une stéréochimie bipyramidale pentagonale. L'ion du Fe(III) est entouré de cinq atomes donneurs du macrocycle pentadenté occupant le plan simple, et les groupes monodentés se placent en bas et en haut de ce plan comme le montre la Structure 3.



(Structure 3)

Alexander et al [13] ont synthétisé les complexes du Mn (II) des ligands cités ci-dessus en utilisant la procédure Busch [10-11]. Ces complexes manifestent un comportement vis-à-vis de la RPE.

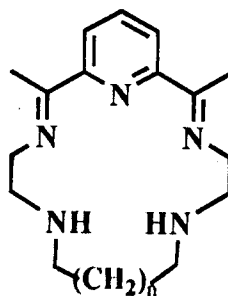
Des séries de complexes du Co(II) dérivé du 2,12-diméthyl-3,7,11,17- tétra-azabicyclo [11.3.1] heptadéca-1(17), 2,11,13,15-pentène (Structure 4) ont été synthétisées [14].



(Structure 4)

Les résultats indiquent que les complexes <sup>à Structure</sup> bipyramidales trigonales ont une configuration de spin-bas autour de l'ion Co(II). Aussi, les faibles valeurs de la susceptibilité magnétique des complexes du Co(II) solides isolés montrent l'existence d'une interaction cobalt-cobalt.

<sup>à Structure</sup> Les complexes bipyramidales pentagonales contenus dans le plan des atomes d'azote donneurs des ligands pentadentés (Structure 5) sont <sup>formés</sup> formés avec un bon rendement et dans des solvants hydroxyliques par condensation " template" de la 2,6-diacétylpyridine avec la tétraamine linéaire en présence de l'ion  $Mg^{2+}$  [15].



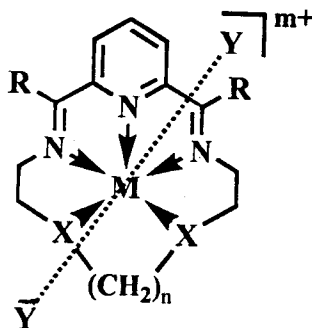
(B), n=2 (C), n=3

(Structure 5)

La structure du complexe du  $Mg^{2+}$  est déterminée en utilisant les rayons-X, spectre (UV-Vis) et les mesures thermiques. Les résultats des rayons-X montrent que le complexe de formule générale  $[Mg(B)Cl_2 \cdot 6H_2O]$  est isomorphe comme le complexe  $[Mn(B)Cl_2 \cdot 6H_2O]$  précédemment reporté [13]. Ils indiquent aussi une similitude dans la structure chimique du  $Mg^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  malgré l'existence d'une différence dans le rayon ionique.

2000  
9??

La synthèse "template" de la dialdéhydepyridine appropriée, et la tétraamine linéaire (ou diamine) avec les sels métalliques a donné deux séries de complexes de (Structure 6) [16].



1600  
S'entend

$M = Fe(III), Mn(II), Zn(II)$

$R = H, CH_3$

$X = NH, O$

$n = 2, 3$

$m = 0, 1$

$Y = Cl, Br, SCN, N_3$

$Z = ClO_4, PF_6, BF_4, BPh_4, NO_3, FeCl_4, FeBr_4$

(Structure 6)

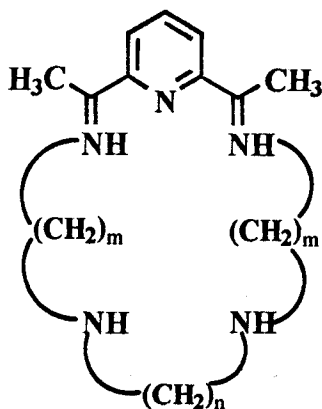
Leurs structures sont caractérisées par les rayons-X, les mesures magnétiques et voltamétriques cycliques. Les résultats montrent que ces complexes sont heptacoordinés. Ils indiquent aussi que les divers complexes du  $Fe(III)$  subissent à l'état solide une photoréduction en espèce  $Fe(II)$ , et que leur sensibilité à la lumière dépend à la fois de la nature de l'ion coordonné Y et du contre anion Z.



La synthèse " template" du macrocycle quinquadenté à 16-membres obtenue par condensation de base de Schiff de la 2,6-diacétylpyridine et 3,7-diazanonane-1,9-diamine avec le sel du Fe(III) produit une série de complexes de Fe(III)  $[\text{Fe}(\text{C})\text{X}_2]\text{Y}$  (C=macrocycle, X=Cl, Br, SCN ou  $\text{N}_3$ ; et Y= $\text{ClO}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BPh}_4$ ,  $\text{FeCl}_4$  ou  $\text{FeBr}_4$  [17]. La spectroscopie, les mesures du magnétisme et la conductance suggèrent que les complexes ont des structures de spins élevés heptacoordinées. La structure cristalline et moléculaire de  $[\text{Fe}(\text{C})(\text{SCN})]\text{ClO}_4$  est déterminée par les rayons-X qui indiquent que les atomes du métal ont un environnement bipyramidal pentagonal déformé avec les anions isothiocyanates en position axiale et les cinq atomes d'azote du macrocycle en position équatoriale.

La préparation et la caractérisation du  $\text{trans}-[\text{Co}(\text{HL}^1)\text{X}_2]^+$  et  $[\text{Co}(\text{L}^1)\text{X}]^+$  ( $\text{HL}^1=2,7, 12$ -triméthyl-3, 7, 11, 17-tétra-azabicyclo(11, 3, 1)heptadéca-1(17), 2, 11, 13, 15 pentène,  $\text{L}^1=2,12$ -diméthyl-3,7,11, 17-tétra-azabicyclo(11, 3, 1)heptadéca-1(17), 2, 11, 13, 15 pentène-7-ylméthyl, X=Cl ou Br) sont décrites [18]. La libération de l'halogène du  $\text{trans}-[\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{OH}_2)\text{X}]^{2+}$  est suivi par spectrophotométrie à 520 nm.

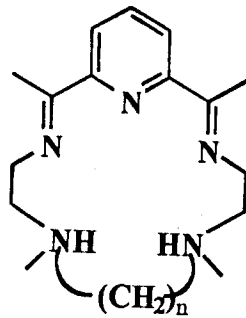
Drew et al [19] ont reporté que l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  agit de façon " template" dans la synthèse des complexes macrocycliques  $\text{N}_5$  à 15-, 16- et 17-membres ( $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  et  $\text{L}^3$ ) formés par la 2,6-diacétylpyridine avec respectivement la 3,6-diazaoctane-1,8-diamine, la 3,7-diazanonane-1,9-diamine et la 4,7-diazadécane-1,10-diamine (Structure 7).


 $L^1, m=n=2$ 
 $L^2, m=2, n=3$ 
 $L^3, m=3, n=2$ 

(Structure 7)

Tous les complexes sont du type  $[MnLX_2] \cdot xH_2O$  ou  $[MnLXClO_4] \cdot xH_2O$ , ( $X=Cl, SCN$  ou  $BPh_4$ ,  $x=0,05, 2$  ou  $6$ ). Les analyses spectroscopiques, et magnétiques montrent que les complexes des ligands  $L^1$  et  $L^2$  ont des structures bipyramidales pentagonales avec des macrocycles qui définissent le plan équatorial, et les positions axiales sont occupées par  $Cl, SCN$  ou  $H_2O$ . La détermination de la structure du complexe de formule générale  $[MnL^3(SCN)_2]$  par rayons-X montre une différence entre cette dernière et celles des structures  $L^1$  et  $L^2$  <sup>avec</sup> <sub>de tailles</sub> par les tailles du macrocycle <sup>de</sup>. Les cristaux de  $[MnL^3(SCN)_2]$  sont monocliniques avec  $a=12.007(8)\text{\AA}$ ,  $b=14.300(9)\text{\AA}$ ,  $c=13.227(9)\text{\AA}$ ,  $\beta=100.51(6)^\circ$ ,  $Z=4$  et le groupe spatial  $P2_1/n$ .

Les structures cristallines des deux complexes du  $Fe(III)$  de stoechiométrie  $[FeL(SCN)_2]$  où  $L$  est le macrocycle  $N_5$  à 15- ou 16-membres (Structure 8) sont déterminées à partir des travaux de Drew et al [20].

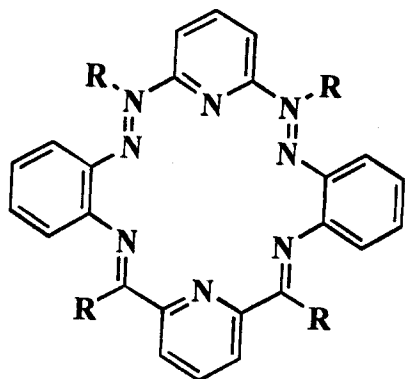

 $L^1, n=2$ 
 $L^2, n=3$ 

(Structure 8)

Dans les deux structures, les atomes du métal ont des environnements bipyramidaux pentagonaux déformés avec les ligands thiocyanates en positions axiales et les cinq atomes d'azote du macrocycle dans les positions équatoriales.

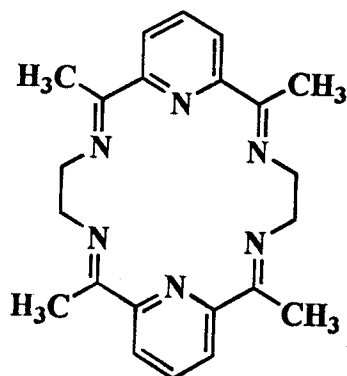
Les complexes des deux ligands macrocycles  $N_5$  sont soit pentacoordinés (pentagonale déformée plane  $M=Ag^I$ ), soit hexacoordinés (pyramidale pentagonale déformée  $M=Cd^{II}$  ou  $Hg^{II}$ ), ou heptacoordinés (pyramidale pentagonale  $M=Cd^{II}$ ), ils dépendent ainsi de la taille de l'ion métallique et du macrocycle [21].

La condensation de la base de Schiff de la 2,6-diformylpyridine ou de la 2,6-diacétylpyridine avec les amines primaires polyfonctionnelles linéaires en présence des ligands macrocycliques choisis tétra-[10], penta-[22], et hexadentés [23] a été décrite. Stotz et Stoufer [24] ont décrit la synthèse des macrocycles potentiellement hexadentés à 18-membres ( $L^1$ , Structure 9) par la réaction de la 2,6-diacétylpyridine avec l'o-phénylènediamine en absence de l'ion métallique et en présence de l'ion du  $Cu(II)$  dans lequel le macrocycle est isolé comme complexe binucléaire  $[Cu_2L^1](NO_3)_4$ .


 $L^1: R=Me$ 
 $L^2: R=H$ 

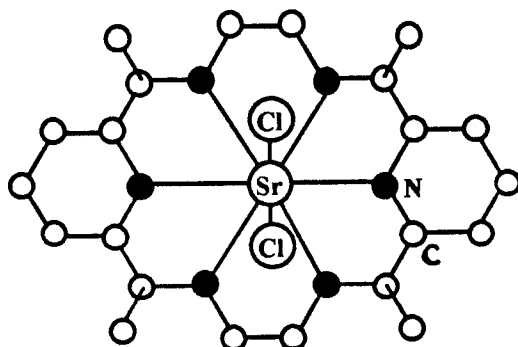
(Structure 9)

Cabral et al [25] ont synthétisé par réaction "template" des complexes métalliques apparentés au macrocyclo ( $L^3$ , Structure 10) en utilisant les ions métalliques des alcalino-terreux et le Pb(II), et ont reporté les résultats de la détermination de la structure des rayons-X des complexes de Sr(II) et Pb(II).

(Structure 10,  $L^3$ )

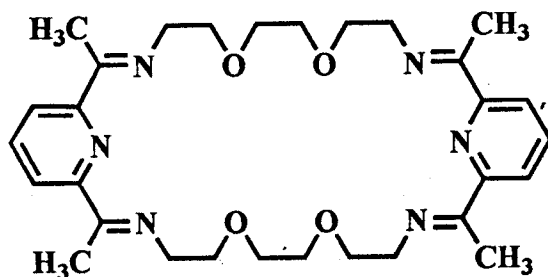


Dans les deux structures, les atomes métalliques sont octacoordinnés, les six atomes d'azote du macrocycle définissent le plan équatorial et les atomes monodentés occupent les positions axiales (Structure 11)



(Structure 11,  $[\text{SrL}^3\text{Cl}_2]$ )

La synthèse du macrocycle  $\text{N}_6\text{O}_4$  <sup>(Structure 12)</sup> décadenté et leurs complexes du diplomb(II) (Structure 12) a été reportée [26].



(Structure 12)

Les complexes métalliques binucléaires sont d'un intérêt considérable dans les interactions d'échanges métal-métal, dans les propriétés de transfert d'électrons et ainsi que dans les synthèses analogues à certains métalloprotéines, en particulier ceux du cuivre, où les centres métalliques se trouvent en paires [27].

Drew et al [28] ont remplacé l'ion Pb(II) en ajoutant aux réactions d'échanges en solution, un second ion métallique. Le schéma suivant résume certaines réactions qui conduisent au complexe mononucléaire du Cu(II).

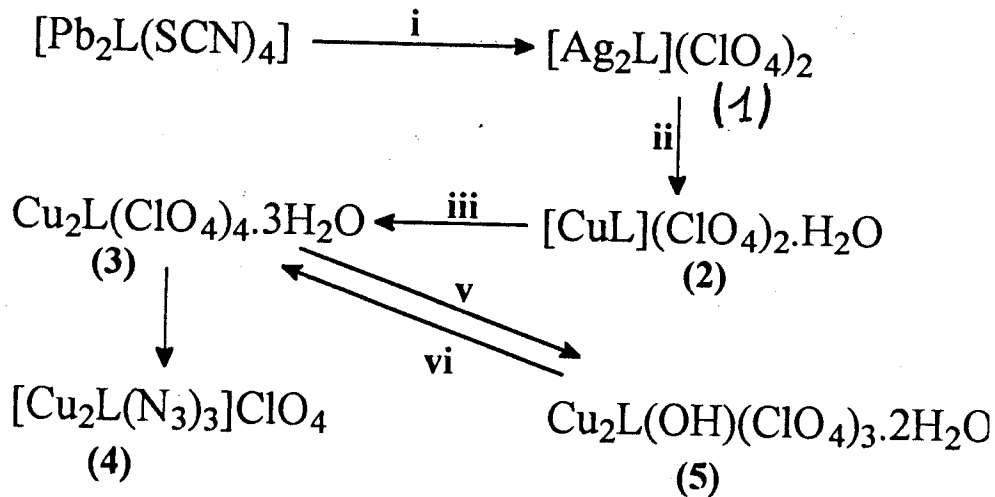


Schéma. i,  $\text{AgClO}_4$

ii,  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

iii, excès  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

iv,  $\text{NaNO}_3$

v,  $\text{NaOH}$

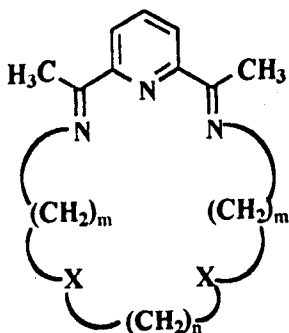
vi,  $\text{HClO}_4$ .

*aux olives mis de l'Aluminium*

Contrairement aux diverses autres premières rangées ~~des ions~~ de métaux de transition (et les non-métaux de transition), Ni(II) a été trouvé efficace pour l'effet "template" à la condensation cyclique de la 2,6-diacétylpyridine avec la 4,7-diazadécane-1,10-diamine et leurs semblables tétraamines [29], pour produire les ligands macrocycles quinquadentés (Structure 13).

*aux olives mis de premier rangs de métaux de transition*

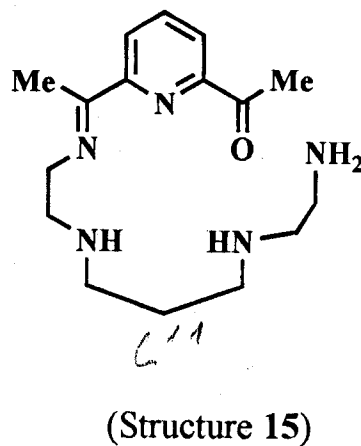
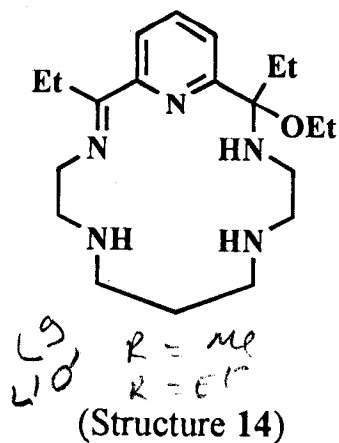




		X
L <sup>1</sup> ,	m = n = 2	NH,
L <sup>2</sup> ,	m = 2, n = 3	NH
L <sup>3</sup> ,	m = 3, n = 2	NH
L <sup>4</sup> ,	m = n = 2	O
L <sup>5</sup> ,	m = 3, n = 2	S
L <sup>6</sup> ,	m = 3, n = 2	PPh
L <sup>7</sup> ,	m = n = 3	PPh

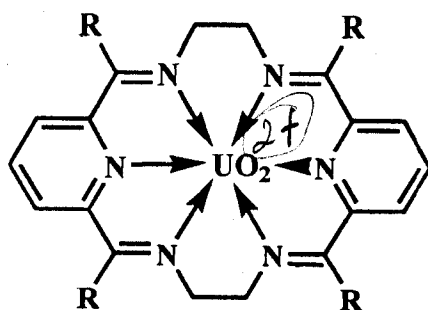
(Structure 13)

Par ailleurs, les complexes de Ni(II) du macrocyle L<sup>3</sup> à 17-membres ont été préparés par une substitution de l'ion Ag(I) dans le complexe de formule générale [AgL<sup>3</sup>][ClO<sub>4</sub>]. Les mesures des spectres électroniques (IR, UV-Vis), magnétiques et rayons-X montrent que ces complexes ont des structures hexacoordinées où le ligand L<sup>3</sup> adopte une nouvelle configuration. Le remplacement de Ag(I) dans le macrocyle L<sup>2</sup> à 16-membres de cavité moins flexible dans ROH anhydre (R=Me ou Et) produit de nouveaux complexes octaédriques déformés plus flexibles que les <sup>complexes de Ni(II) des</sup> macrocycles L<sup>9</sup> ou L<sup>10</sup> (Structures 14 et 15) obtenus par addition du ROH sur l'une des liaisons de l'azométhine de L<sup>2</sup>.



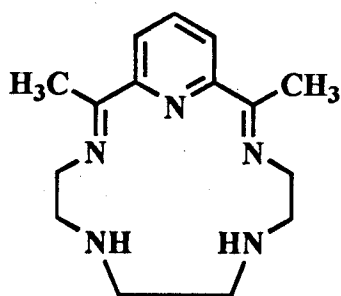
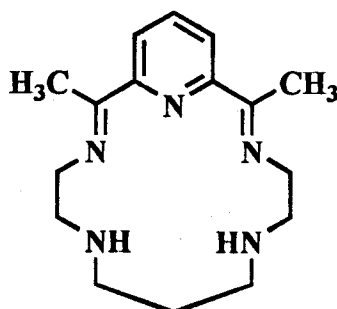
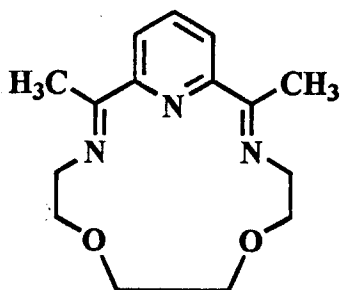
Les résultats montrent qu'aucun des quatre ligands quinquadentés ( $L^3$ ,  $L^9$ ,  $L^{10}$ ,  $L^{11}$ ), que ce soit un macrocycle ou une chaîne ouverte n'est coordonné à l'ion  $Ni(II)$  de façon plan-pentagonal comme pour les complexes des autres ions métalliques avec  $L^1$ -  $L^5$  trouvés précédemment [21] et probablement aussi avec  $L^6$  et  $L^7$ .

Vallarino et al [30] ont préparé des complexes d'uranyle de formule  $[UO_2L] X_2$  (Structure 16) par condensation du 1,2-éthanediamine avec les 2,6-diacétyl et 2,6-diformylpyridines en présence d'acétate d'uranyle. Ces complexes sont caractérisés par les études spectrales (IR., RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$ ) et par les mesures du dichroïsme circulaires.



(Structure 16)

Les complexes  $[\text{FeL}(\text{CN})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  des ligands macrocycles de base de Schiff ( $L^1$  -  $L^3$ ) obtenus par condensation du 2,6-diacétylpyridine avec respectivement la 3,6-diazaoctane-1,8-diamine ( $L^1$ , Structure 17), la 3,7-diazanonane-1,9-diamine ( $L^2$ , Structure 18) et la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine ( $L^3$ , Structure 19) ont été préparés [31]. Leur susceptibilité magnétique et les spectres mössbauères ont été étudiés à des températures de 80 à 300K.

(L<sup>1</sup>, Structure 17)(L<sup>2</sup>, Structure 18)(L<sup>3</sup>, Structure 19)

Les complexes des macrocycles  $N_5$  ( $L^1$  et  $L^2$ ) ont des spins élevés à l'état fondamental ( $\delta=0$ ) et ont des structures hexadentées où le macrocycle réagit comme ligand quadridenté avec ~~un~~ des groupements amines secondaires non coordonnés.

La condensation de la base de Schiff de la 2,6-diacétylpyridine avec 1,2-benzènediamine en présence de sels d'uranyle ont produit des complexes de formules générales  $[UO_2(C_{30}H_{26}N_6)].X_2$  avec ( $X = ClO_4$ ,  $NO_3$ , ou  $CH_3COO$ ) est reportée [32].

Le complexe apparenté  $[Pr(NO_3)_2 (CH_3OH)(C_{30}H_{26}N_6)] (ClO_4)$ .  $1/2CH_3OH.1/2H_2O$  est obtenu par réaction similaire "template" suivi par l'anion partiellement métathésiste. Le complexe de Pr(III) est cristallisé dans le groupe spatial monoclinique  $P2_1/C$  avec  $Z=4$  dont la cellule possède  $a=20.198(3)\text{Å}$ ,  $b=14.208(2)\text{Å}$ ,  $c=12.727(2)\text{Å}$  et  $\beta=104.25(4)^\circ$ . Dans ce complexe de Pr(III) undéca-coordiné, l'atome central est lié aux six atomes d'azote du ligand macrocyclique à 18-membres, aux deux groupements nitrates bidentés situés à l'opposé du macrocycle et à une molécule de méthanol.

Une série de ligands macrocycliques, 8, 12, 21, 25-dinitrilo-1,6,14,19-tétra-azacyclohexacos-1(26), 6, 8, 10, 13, 19, 22, 24-octaène ( $L^1$ ) et 7, 11 ; 19, 23-dinitrilo-1, 5, 13, 17-tétra-azacyclotétracos-1(24), 5, 7, 9, 12, 17, 20, 22-octène ( $L^2$ ) a été préparée [33]. Ainsi, les premières séries des éléments de transition du Mn(II) au Cu(II) avec les ligands cités ci-dessus sont obtenues. La structure de ces complexes solides est déterminée en utilisant les mesures spectrales, magnétiques et rayons-X.

Les complexes de formules générales  $ML^3.X_3.nS$  ( $M=La(III)$  et  $Yb(III)$ ,  $L^3=(C_{26}H_{18}N_6)$ ,  $X$ =ion mononégatif et  $S=H_2O$  ou  $CH_3OH$ ) sont obtenus d'une part par la réaction "template" du 2,6-diformylpyridine et du 1,2-benzènediamine et d'autre part par la substitution métallique de  $Ba(L^3)_2(ClO_4)_2$  [34]. La structure des complexes métalliques est déterminée par les mesures (IR, RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$ ) et les rayons-X.

Les macrocycles lanthanides ont été trouvés remarquablement inertes à la libération métallique en solution, par contre les ligands exocycliques (anions et solvant) sont labiles et facilement échangeables.

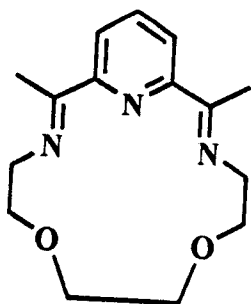
La 2-acétylpyridine est condensée avec  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n=2, 3$  et  $4$ ). Les complexes du  $\text{Cu(II)}$  à dibases de Schiff sont obtenus par simulation du superoxyde dismutase [35]. L'étude de la relation entre labilité du dismutase  $\text{O}_2^-$  et la conjugaison a été faite. La relation linéaire est obtenue entre  $E_{1/2}$  de  $\text{Cu(II) L} / \text{Cu(I) L}$ ,  $g_{11}/A_{11}$  ainsi que les activités catalytiques de ces complexes.

Les cristaux jaunes de formule générale  $[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{SCN})_2(\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_6)]$  ont été synthétisés par condensation de la 1,2-benzène-diamine avec la 2,6-pyridinedicarboxaldéhyde en présence de l'acétate de  $\text{La(III)}$  [36]. Le complexe est caractérisé par diffraction des rayons-X. L'ion  $\text{La(III)}$  décacoordiné, est lié aux six atomes d'azote du ligand macrocyclique, aux atomes d'azote des deux groupements isothiocyanates situés à l'opposé du ligand macrocyclique et aux acétates chélatés bidentés. Les spectres IR et RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) des complexes ont été enregistrés et assignés.

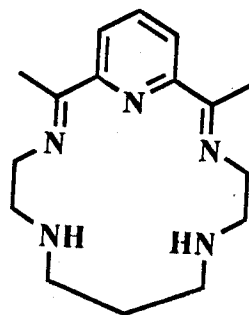
Les réactions "template" de la 2,6-diacétylpyridine avec la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine ( $\text{L}^1$ ) ou la 3,7-diazanonane-1,9-diamine ( $\text{L}^2$ ) en présence du chlorure et du perchlorate de  $\text{Yb(III)}$  produisent des complexes du macrocycle  $\text{N}_3\text{O}_2$  à 15-membres et du macrocycle  $\text{N}_5$  à 16-membres comme résultat de la condensation de la base de Schiff [1+1][37]. Les ligands (Structures 20, 21) forment des complexes de types  $[\text{YbL}^1(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{YbL}^2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ .



Leurs structures ont été déterminées en se basant sur les mesures spectrales (IR, UV-Vis, RMN  $^1\text{H}$ , MS) et les analyses élémentaires et thermogravimétriques.



(Structure 20,  $L^1$ )

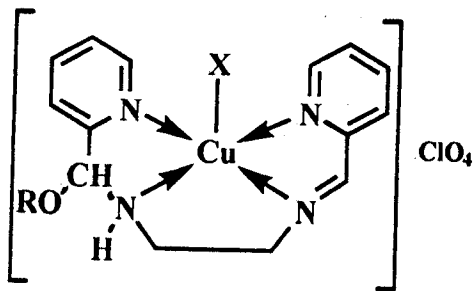


(Structure 21,  $L^2$ )

Les tentatives d'obtenir ces composés macrocycliques en présence de nitrate de Yb(III) ont échoué. L'inclusion des groupements nitrates dans la coordination avec l'ion Yb, est possible grâce à l'augmentation de la valeur du rayon ionique de Yb(III) ou l'ion métallique n'est pas parfaitement convenable à la cavité des macrocycles. Par conséquent, les chlorures et les perchlorates sont employés pour réduire l'effet des anions donneurs sur la première sphère de coordination autour de l'ion métallique. D'autre part, les ligands à chaîne ouverte formant des complexes sont complètement différents de point de vue propriétés et structures de ceux des complexes des macrocycles.

Harris et McKensie [38] ont accompli une série de réactions incluant la base de Schiff (préparée à partir de 2 moles de pyridinealdéhyde et 1 mole d'éthylènediamine) (Structure 22) et les ions Cu(II) en solution alcoolique. Certains complexes sont isolés et caractérisés par les mesures spectrales et les rayons-X. Les résultats suggèrent cinq coordinations et une molécule additionnée sur la double liaison de la base de Schiff [39] (Structure 22).

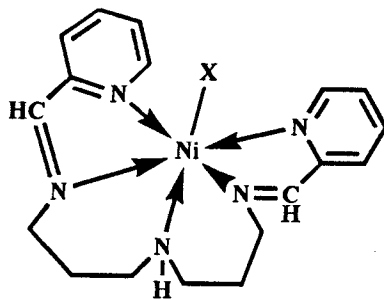




(Structure 22)

Les complexes de Ni(II) employant le ligand (pyDPT) pentadenté potentiellement linéaire dérivés du 2-pyridinecarboxaldéhyde de la bis-(3,3'-propylamine)-amine ont été reportés [40]. Les complexes de formule générale  $[\text{Ni}(\text{pyDPT})\text{X}]\text{X}$  et  $[\text{Ni}(\text{pyDPT})\text{Y}]\text{PF}_6$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$  et  $\text{SCN}$  et  $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$  et  $\text{SCN}$ ) ont été isolés et caractérisés par les études spectrales (IR, UV-Vis), les mesures de la conductance et du magnétisme. En solution et à l'état solide, les complexes ont une structure pseudo-octahédrique autour de l'ion Ni(II).

Les mesures de la susceptibilité magnétique indiquent que tous les complexes de Ni(II) sont des octaèdres de spins élevés. La structure des pseudo-octahédriques peut être envisagée pour chaque complexe en possédant cinq positions coordonnées occupées par le ligand pentadenté et un anion ou une molécule de solvant occupant la sixième position (Structure 23).

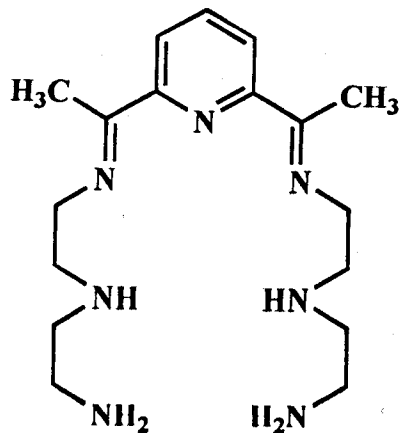


(Structure 23)

Des études ont été faites par McKenzi et al [41] pour des réactions dans lesquelles l'alcool ou l'eau sont additionnés aux groupements azométhines des composés du Cu(II) des ligands quadridentés du N,  $\bar{N}$ -bis-( $\bar{2}$ -pyridylméthylène)-propane-1,2-diamine et N,  $\bar{N}$ -bis-( $\bar{2}$ -pyridylméthylène)-2-methylpropane-1,2-diamine. Les complexes ont le même squelette du noyau chélaté que celui des analogues de l'éthylènediamine, dont les réactions d'addition sont déjà reportées [42]. Tous les complexes solides isolés sont caractérisés en se basant sur l'analyse spectrale, les mesures de la conductance et les rayons-X.

Un nouveau complexe binucléaire de Cr(III) avec un double pont type  $(C_{14}H_{18}N_4)Cr(OH)_2Cr(C_{14}H_{18}N_4)^{4+}$  ( $C_{14}H_{18}N_4$ )=1,6-bis-( $\bar{2}$ -pyridyl)-2,5-diazahexane (N,  $\bar{N}$ -bis-( $\bar{2}$ -pyridylméthylène)-1,2-éthanedi-amine) a été préparé [43]. La stéréochimie du complexe est déduite à partir du spectre électronique, du spectre dichroïsme circulaire, de la RMN et des mesures des rayons-X.

Le complexe du Ni(II) bipyramidal pentagonal  $[NiL^1][BPh_4]_2$ , contenant le ligand  $L^1$  heptadenté (Structure 24) obtenu par condensation d'une molécule de la 2,6-diacétylpyridine avec deux molécules diéthylènediamine a été reporté[44]. La structure cristalline des complexes solides est déterminée par les rayons-X.

(Structure 24, L<sup>1</sup>)

La réaction de la 2,6-diacétylpyridine avec l'éthylènediamine en présence des sels d'ions métalliques des alcalino-terreux ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) dans le méthanol et à température ambiante donne des complexes à base de Schiff et de chaîne ouverte (Structure 24) [45]. Les structures des complexes solides sont déterminées en utilisant les rayons-X.

Dans ce présent travail, nous nous sommes fixé comme objectif la synthèse des complexes de macrocycles des sels de Cr(III), Mo(V), W(VI) et  $UO_2^{(VI)}$ (II). Cette étude bibliographique confirme l'originalité de notre travail à l'exception de certains travaux sur les sels de Cr(III) et  $UO_2^{(VI)}$ (II). Par conséquent, nous avons choisi de préparer certains types de macrocycles en utilisant la réaction "template" de la 2,6-diformylpyridine et la 2,6-diacétylpyridine avec l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, la p-phénylènediamine, la o-phénylènediamine et la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine en présence de  $MoCl_5$ ,  $WCl_6$ ,  $UO_2(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ .

X

D'un autre côté nous nous sommes intéressés aux complexes contenant des ligands à chaîne ouverte formée par la condensation du 2-formyl et 2-acétylpyridines avec l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, la p-phénylènediamine et la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine en présence de  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ .

La synthèse de nos nouveaux complexes avec les ligands macrocycliques cités ci-dessus et/ou les ligands à chaîne ouverte a été réalisée dans un système ouvert.

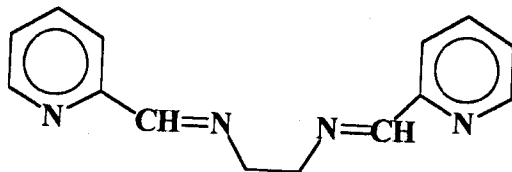


A) PREPARATION DES LIGANDS

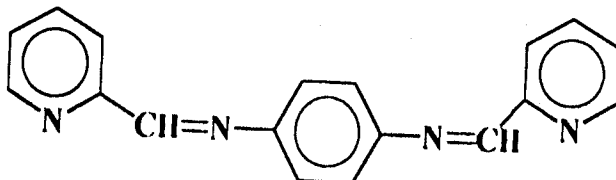
Les ligands (i, ii, iii, iv), isolés dans ce présent travail ont les formules structurales suivantes:

*-Les ligands dérivés du 2-pyridinecarboxaldéhyde et du 2-acétylpyridine. :*

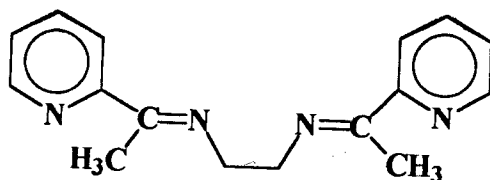
i) Ethylène bis-(picolinaldiimine) (EBP)



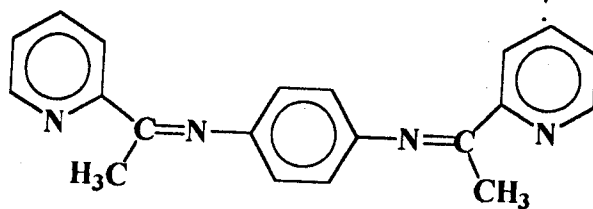
ii) p-Phénylène bis-(picolinaldiimine) (p-PBP)



iii) Etylène bis-(acétylpyridine-2-diimine) (EBA)



## iv) p-Phénylène bis-(acétylpyridine-2-diimine) (p-PBA)



Tous ces ligands sont préparés en ajoutant goutte à goutte à la solution éthanolique ~~contenant~~ 1 mole (du p-phénylènediamine et/ou d'éthylènediamine) et 2 mole (du 2-pyridinecarboxaldéhyde et/ou du 2-acétylpyridine) sous agitation magnétique [46]. On porte à reflux le mélange pendant 2 h à 60°C, la couleur de la solution change du brun au rouge.

L'éthanol est évaporé à l'air libre (afin de ne pas polymériser le ligand en chauffant). Le produit obtenu est purifié et séché dans un dessiccateur sous vide. Sa pureté est vérifiée par l'analyse élémentaire, par les points de fusion et par les études spectroscopiques. Les propriétés physiques des ligands sont portées dans le (Tableau 1).

EBP, EBA: Après avoir évaporé l'éthanol à l'air libre, séché dans le dessiccateur, l'huile obtenue est précipitée dans l'éther diéthylique.

p-PBP: Le mélange réactionnel obtenu a été refroidi à 0°C. Les cristaux jaunes sont filtrés puis recristallisés dans l'éthanol.

p-PBA: Après avoir évaporé l'éthanol à l'air libre, le ligand est séché dans un dessiccateur puis recueilli dans l'éther de pétrole.

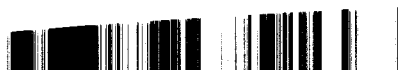


TABLEAU 1: PROPRIETES PHYSIQUES DES LIGANDS PURS.

Ligand	Formule	Couleur	F °C	Solubilité												
				H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO/ DMF		
EBP	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	Jaune marron	72	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.
p-PBP	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	Jaune	154	INS.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.
EBA	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	Marron	160	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.
p-PBA	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	Marron	126	INS.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.	S.

S: Soluble

INS: Insoluble.

**B) PRÉPARATION DES CONSTITUANTS DE BASE DÉRIVÉS DU 2,6-PYRIDINEDICARBOXALDÉHYDE ET DU 2,6-DIACETYLPIRIDINE.**

*1) Acide 2,6-pyridinedicarboxylique:*

Dans un ballon de 2 litres, ajouter successivement 53.5 g (1 mole) de 2,6-lutidine, 1500 ml d'eau, 419g (5.30 mole) de  $\text{KMnO}_4$  fractionnés en 10 parties pendant 17 h [47]. Filtrer le résidu contenant  $\text{MnO}_2$ , laver avec de l'eau chaude, concentrer le filtrat jusqu'à 200 ml, ajouter 500 ml d'HCl concentré, ramener à température ambiante et mettre au congélateur à  $5^\circ\text{C}$  pendant toute la nuit. Filtrer, laver le précipité avec de l'eau froide, concentrer de nouveau le filtrat, le ramener à température ambiante, refroidir à  $5^\circ\text{C}$  et laver le résidu avec de l'eau froide. Sécher le précipité blanc, F=252-254°C.

*2) Ester 2,6-diéthylidipicolinique:*

Méthode A :

100 g (0.6 mole) d'acide 2,6-pyridinedicarboxylique sont portés à reflux pendant 48 heures avec 300 ml de chlorure de thionyle fraîchement distillé [48]. Distiller l'excès de chlorure de thionyle, refroidir dans un bain de glace, ajouter goutte à goutte une solution d'éthanol absolu. Neutraliser la solution éthanolique avec du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , évaporer l'éthanol, distiller le produit à pression réduite (Eb=  $115^\circ\text{C}$ , 0.02 mmHg) ou recristalliser dans l'éthanol F  $44^\circ\text{C}$ .



Méthode B:

On fait barboter une quantité d'HCl concentré dans un mélange d'acide-2,6-dipicolinique et d'éthanol au rapport (1g/6ml) jusqu'à dissolution, activer celle-ci par un léger chauffage pendant quelques minutes. A la fin de la réaction, évaporer l'éthanol, ajouter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Chauffer, ajouter de l'eau, filtrer, extraire le filtrat avec du chloroforme, sécher sur  $\text{MgSO}_4$ , évaporer le solvant et recristalliser le produit obtenu dans l'éthanol  $F= 48^\circ\text{C}$ .

3) *2,6-Pyridinediméthanol:*Méthode A:

Dans un ballon de 500 ml muni d'un tube contenant  $\text{CaCl}_2$ , ajouter successivement 50 g (0.22 mole) de diéthyl-2,6-pyridinedicarboxylate (ou d'ester méthylique), 600 ml d'alcool éthylique anhydre, 25 g (0.66 mole) de sodium borohydrique en petites quantités [49]. Refroidir, maintenir le mélange sous agitation à température ambiante pendant 72 h. Ajouter 125 ml d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 20%. Chauffer le mélange à  $50^\circ\text{C}$  pendant 30 mn. Extraire ensuite avec du chloroforme à l'aide d'un soxhlet pendant 48 h.

Méthode B:

Dans un ballon de 500 ml équipé d'un réfrigérant et d'un tube contenant  $\text{CaCl}_2$ , introduire successivement en quantité équimolaire l'ester diéthylique et  $\text{NaBH}_4$  dans 100 ml d'éthanol absolu. Le mélange est porté à reflux pendant 20 h. Il se forme un précipité blanc. Evaporer le trois quart d'alcool éthylique, ajouter l'eau à volume égal à celui d'éthanol restant. Evaporer à moitié, puis extraire avec



l'acétate d'éthyle, évaporer le solvant et sécher avec  $MgSO_4$ , les cristaux obtenus ont un point de fusion  $F=144-146^\circ C$ . X

4) *2,6-Pyridinedicarboxaldéhyde:*

Dans un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant, introduire 19g (0.137 mole) de 2,6-pyridinediméthanol et 15,15g (0.137 mole) de dioxyde de sélénium fraîchement [50] préparé dans 300 ml de dioxanne. Le mélange est porté à reflux pendant 4 h [51]. La solution obtenue (contenant du sélénium) est filtrée. Evaporer le solvant, le résidu est recristallisé dans un mélange de chloroforme-éther de pétrole. On obtient des cristaux blancs de point de fusion  $F=114 - 115^\circ C$ .

5) *2,6-Diacéthylpyridine:*

Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant, ajouter 9 g (0.39 mole) de sodium métallique coupé en dé et 100 ml de toluène sec. Chauffer le contenu jusqu'à ce que le sodium remonte à la surface du solvant. Le mélange est agité fortement avec formation de petites boules de sodium. Evaporer le toluène, refroidir, laver à l'éther diéthylique ou (l'éther de pétrole), ajouter ensuite 30 g d'ester et 120 ml d'acétate d'éthyle. Chauffer le ballon au bain-marie, activer la réaction en ajoutant de l'éthanol, si on n'obtient pas la couleur rouge à l'ébullition. Chauffer pendant 5h jusqu'à solidification, ajouter une solution d'HCl concentrée en excès en portant à reflux pendant 6 h. Si le mélange est encore solide, ajouter un peu d'eau. Extraire avec du chloroforme, évaporer le solvant et recristalliser le précipité obtenu dans l'éthanol  $F=78-80^\circ C$ . X



### **C) PREPARATION DES SOLUTIONS:**

#### *1) Solution des ligands:*

Des solutions 0.1 M de ligands sont préparées, en dissolvant des quantités de ligands pur pesées avec précision dans des volumes appropriés d'éthanol.

#### *2) Solution de complexes:*

Des solutions  $10^{-3}$  M de complexes solides sont obtenues en dissolvant le complexe pur dans le DMSO. Ces solutions sont utilisées pour des mesures en Ultra-Violet.

### **D) PREPARATION DES COMPLEXES SOLIDES:**

Nous avons isolé deux types de complexes:

#### *-Complexes dérivés des ligands non cycliques:*

Ces complexes sont obtenus par condensation du 2-pyridine-carboxaldéhyde <sup>ou</sup> du 2-acétylpyridine avec de l'éthylènediamine  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (ED), la diéthylènetriamine  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (DET), la triéthylènetétramine  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (TET), la p-phénylènediamine  $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_2$  (p-PED), et la 3.6-dioxaoctane-1,8-diamine  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (DODA).

#### *-Complexes dérivés des ligands macrocycles:*

Ces complexes sont obtenus par condensation du 2,6-pyridine-dicarboxaldéhyde <sup>ou</sup> du 2,6-diacétylpyridine avec la ED, la DET, la TET, la p-PED, la o-phénylènediamine o-PED et la DODA.



### 1) Complexes d'uranyle dérivés de ligands macrocycliques:

Les complexes d'uranyle (VI) sont préparés (in situ), en ajoutant des quantités équimolaires de solution de ligands éthanolique du 2,6-pyridine-dicarboxaldéhyde ou du 2,6-diacétylpyridine avec la ED, la DET, la TET, la p-PED, la o-PED et la DODA portés au reflux pendant 30 mn. Puis ajouter une solution éthanolique d'acétate d'uranyle dihydrate dans un système ouvert. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 8 h [52].

Les complexes solides sont isolés par filtration à chaud, lavés plusieurs fois avec de l'éthanol absolu et séchés dans un dessiccateur à vide sous gel de silice.

### 2) Les complexes de molybdène:

#### -Les complexes dérivés des ligands non cycliques :

Les complexes de Mo(V) sont préparés (in situ) en mélangeant des solutions éthanoliques de ligands (2 moles du 2-pyridinecarboxaldéhyde ou 2 moles du 2-acétylpyridine avec 1 mole de ED, 1 mole de DET, 1 mole de TET, 1 mole de p-PED et 1 mole de DODA, portés au reflux pendant 30 mn) [53] et de pentachlorure de molybdène dans l'éthanol à température ambiante dans un système ouvert. Les complexes précipitent immédiatement [42], ils sont isolés par filtration à chaud, lavés plusieurs fois à l'éthanol absolu, séchés dans un dessiccateur sous gel de silice.

#### -Complexes dérivés des ligands macrocycliques:

La même procédure de préparation et d'isolation que celle citée auparavant dans le cas des complexes d'uranyle a été utilisée pour les complexes dérivés de ligands macrocycliques et de pentachlorure de molybdène.



### 3) Complexes de tungstène (V):

Les complexes non cyclique de W(V) ont été préparés et isolés de la même façon que les complexes de Mo(V) en utilisant comme sel métallique l'hexachlorure de tungstène (VI)  $WCl_6$ .

Les complexes macrocycliques de tungstène (V) ont été aussi isolés de la même manière que leurs homologues d'acétate d'uranyle sous courant d'azote.

### E) ANALYSE DES COMPLEXES:

Les formules correctes des complexes solides isolés sont proposées en se basant sur les résultats trouvés par les méthodes standards d'analyse [54].

i) Le chlore est déterminé par la méthode gravimétrique [54], précipité sous forme de chlorure d'argent.

ii) Le pourcentage du molybdène est déterminé par gravimétrie sous forme de  $Mo_2(C_9H_6NO)_2$  [54].

iii) Le pourcentage d'uranium est déterminé par gravimétrie sous forme de  $U_3O_8$  [54].

iv) Les analyses élémentaires du carbone, d'hydrogène et d'azote sont menées à l'Unité Microanalytique des Universités du Caire et d'Assuit en Egypte. Les résultats des pourcentages des constituants calculés sur la base des formules proposées, sont dressés dans les tableaux 2-11.

TABLEAU 2: SOLUBILITE DES COMPLEXES DE MOLYBDENE (V) DERIVES DU 2-FORMYLPYRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (p-PED) et (DODA)

Complexe	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO	DMF
[Mo <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>9</sub> L <sup>1</sup> ] <sup>1</sup> 1/2EtOH.1/2H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.(C.C)	P.S.
[Mo <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> L <sup>2</sup> ] <sup>2</sup> 8H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.	P.S.
[Mo <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> (OH) <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ] <sup>3</sup> 11H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.	S.(C.C)
[Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ] <sup>4</sup> 5H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.	S.
[Mo <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ] <sup>5</sup> EtOH.8H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.(C.C)	S.(C.C)

S: Soluble

P.S: Partiellement soluble

INS: Insoluble

S(C.C): Soluble avec changement de couleur.

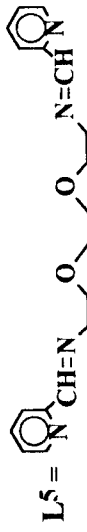
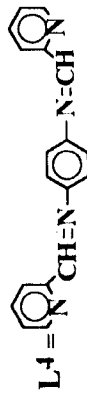
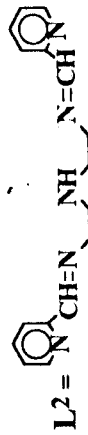


TABLEAU 3: SOLUBILITE DES COMPLEXES DE MOLYBDENE (V) DERIVES DU 2-ACETHYL-PYRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (p-PED) et (DODA).

Complexe	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO	DMF
[Mo <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> (OH) <sub>7</sub> L <sup>6</sup> ]EtOH.10H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.(C.C)	S.(C.C)
[Mo <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>14</sub> L <sup>7</sup> ]1/2EtOH.14H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.(C.C)	INS.
[Mo <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> (OH) <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ]EtOH.13H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.	P.S.
[Mo <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> L <sup>9</sup> ]1/2EtOH.5H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.	S.(C.C)
[Mo <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> L <sup>10</sup> .1.1/2EtOH.H <sub>2</sub> O]	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.	S.(C.C)

S: Soluble

P.S: Partiellement soluble

INS: Insoluble

S(C.C): Soluble avec changement de couleur.

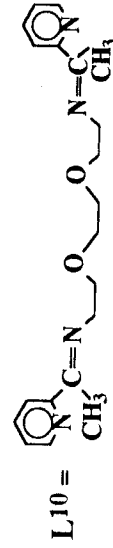
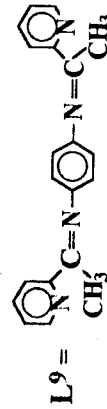
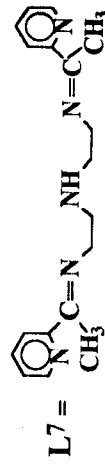
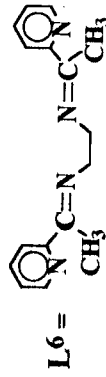


TABLEAU 4: SOLUBILITE DES COMPLEXES DE TUNGSTENE (V) DERIVES DU 2-FORMYLPYRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (p-PED) et (DODA).

Complexe	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO	DMF
[W <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub> L <sup>1</sup> .1/2EtOH.H <sub>2</sub> O]	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.	P.S.
[W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> L <sup>2</sup> ]/1/2 EtOH	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	P.S.	P.S.
[W <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> L <sup>3</sup> ]Cl.2EtOH	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	P.S.	P.S.
[W <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub> L <sup>4</sup> .2H <sub>2</sub> O]2H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	P.S.	P.S.
[W <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub> L <sup>5</sup> .2H <sub>2</sub> O]	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	P.S.	P.S.

S: Soluble

P.S: Partiellement soluble

INS: Insoluble



TABLEAU 5: SOLUBILITE DES COMPLEXES DE TUNGSTENE (V) DERIVES DU 2-ACETHYLPYRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (p-PED) et (DODA).

Complexe	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO	DMF
[W <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>14</sub> L <sup>6</sup> ]2Cl.4EtOH.4H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S. (C.C)	P.S.
[W <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>14</sub> L <sup>7</sup> ]2Cl.1/2EtOH.4H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.	PS.
[W <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>14</sub> L <sup>8</sup> ]2Cl.2EtOH.4H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.	P.S.
[W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> L <sup>9</sup> ]EtOH.4H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	PS.	PS.
[W <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub> L <sup>10</sup> .2H <sub>2</sub> O]4H <sub>2</sub> O	INS..	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.	P.S.

S: Soluble

P. S: Partiellement soluble

INS: Insoluble

S(C.C): Soluble avec changement de couleur.

TABLEAU 6: SOLUBILITE DES COMPLEXES D'URANYLE (VI) DERIVES DU 2,6-DIFORMYLPYRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (p-PED), (o-PED) et (DODA).

Complexe	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO	DMF
[UO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ·(EtOH) <sub>3</sub> ]·EtOH	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	P.S.	P.S.
[UO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ·(EtOH) <sub>3</sub> ]·EtOH	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	P.S.	P.S.
[UO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ·(EtOH) <sub>2.5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	P.S.	P.S.
[UO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ·(EtOH) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	P.S.	P.S.
[UO <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (Ac) <sub>4</sub> L <sup>5</sup> ·(EtOH) <sub>4</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S	P.S.
[UO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ·(EtOH) <sub>3</sub> ]·1/2H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	P.S.	INS.

S: Soluble

P.S: Partiellement soluble

INS: Insoluble

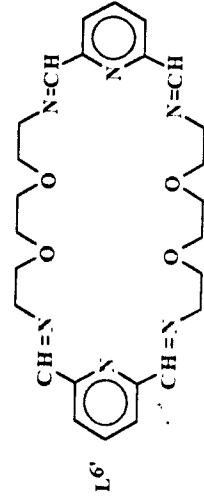
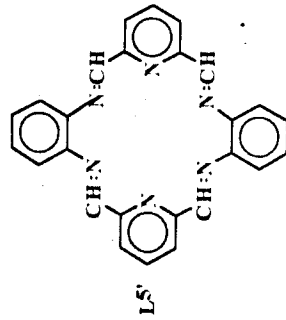
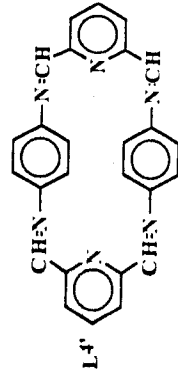
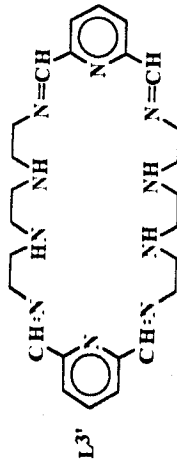
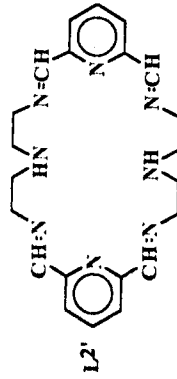
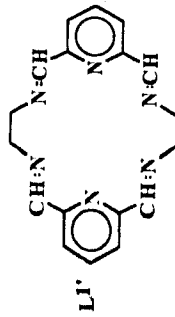




TABLEAU 8: SOLUBILITE DES COMPLEXES DE MOLYBDENE (V) DERIVES 2,6-DIFORMYLPIRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET) ET (O-PED).

Complexe	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO	DMF
[Mo <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> L <sup>1</sup> ]10H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	PS.	PS.
[Mo <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>10</sub> (OH) <sub>11</sub> L <sup>2</sup> ]12H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	PS.	PS.
[Mo <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> L <sup>3</sup> ]10H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.(C.C).	PS.
[Mo <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>11</sub> L <sup>5</sup> ]1.1/2H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.(C.C).	PS.

S: Soluble

P.S: Partiellement soluble

Ins: Insoluble

S.(C.C): Soluble avec changement de couleur

TABLEAU 9: SOLUBILITE DES COMPLEXES DE MOLYBDENE (V) DERIVES DU 2,6-DIACETILPYRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (O-PED) ET (DODA).

Complexe	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO	DMF
[Mo <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>8</sub> (OH) <sub>7</sub> L <sup>7</sup> ]12H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S. (C.C)	S. (C.C)
[Mo <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> L <sup>8</sup> ]10H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S. (C.C)	PS.
[Mo <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> L <sup>9</sup> ]10H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S. (C.C)	PS.
[Mo <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>10</sub> L <sup>11</sup> ]4H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S. (C.C)	S. (C.C)
[Mo <sub>10</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>28</sub> L <sup>12</sup> ]12H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S. (C.C)	S. (C.C)

S: Soluble

P.S: Partiellement soluble

Ins: Insoluble

S. (C.C): Soluble avec changement de couleur.

**TABEAU 10 : SOLUBILITE DES COMPLEXES DE TUNGSTENE (V) DERIVES DU 2,6-DIFORMYLPYRIDINE  
AVEC (ED), (DET), (TET), (p-PED) et (o-PED).**

Complexe	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO	DMF
[W <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> L <sup>1</sup> ]Je1OH.2H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	PS.	INS.
[W <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> L <sup>2</sup> ]8H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	PS.	INS.
[W <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> L <sup>3</sup> ]8H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	PS.	INS.
[W <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>12</sub> L <sup>4</sup> ]10H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	PS.	PS.
[W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> L <sup>5</sup> ]8H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S. (C.C)	PS.

S : Soluble      P.S : Partiellement soluble      INS : Insoluble

S. (C.C): Soluble avec changement de couleur.

TABLEAU 11: SOLUBILITE DES COMPLEXES DE TUNGSTENE (V) DERIVES DU 2,6-DIACETYLPIRIDINE  
 AVEC (ED), (DET), (TET) et (DODA).

Complexe	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO	DMF
[W <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> L <sup>7</sup> ]4H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	PS.	PS.
[W <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>24</sub> L <sup>8</sup> ]	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	S.(CC).	INS.
[W <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>24</sub> L <sup>9</sup> ]2EtOH	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	PS.	PS.
[W <sub>10</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>30</sub> L <sup>12</sup> ]10H <sub>2</sub> O	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	INS.	PS.	PS.

S: Soluble

P.S: Partiellement soluble

INS: Insoluble

S.(C.C): Soluble avec changement de couleur.

**F) ANALYSES SPECTRALES:**

**1) Spectres infrarouges (IR).**

Les spectres IR des ligands et des complexes sont enregistrés sur un spectrophotomètre MATTSON 5000 à l'Université de Mansoura (Egypte). Tous les spectres sont tirés en préparant des pastilles de KBr.

**2) Spectres résonance magnétique nucléaire (RMN).**

Les spectres RMN des ligands sont réalisés sur un appareil VARIAN GEMINI 200 (200 MHz) dans le DMSO-d<sub>6</sub> à l'Université du Caire (Egypte).

**3) Spectres électroniques.**

Les spectres électroniques des complexes isolés sont enregistrés sur un spectrophotomètre UNICAM UV2-100 dans le Nujol et/ou dans le diméthylsulfoxyde, à l'Université de Mansoura (Egypte).

**4) Analyses thermiques (ATG, ATD).**

Les thermogrammes ont été enregistrés sur un appareil SHIMADZU, ATG 50, ADT 50 à l'Université de Mansoura (Egypte).

**G) SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE.**

Les mesures de la susceptibilité magnétique ont été effectuées à l'Université de Mansoura par la méthode de Gouy, en utilisant une balance Johnson Matthey de constante  $C=1.305 \times 10^6$ .





La susceptibilité massique de l'échantillon est calculée à partir de la formule suivante:

$$\chi = \frac{1.305(R - R_0)L}{(W_1 - W_2) \times 10^9}$$

$L$  = Longueur de l'échantillon dans le tube.

$W_1$  = Poids du tube vide.

$W_2$  = Poids du tube avec l'échantillon.

$R_0$  = Lecture en absence de l'échantillon.

$R$  = Lecture en présence de l'échantillon.

$$\chi_M = \chi_g \times M$$

$\chi_M$  = Susceptibilité molaire.

$\chi_g$  = Susceptibilité massique.

$M$  = Masse molaire du complexe.

$$\chi_M^{\text{corr}} = \chi_M^{\text{exp}} - \sum_i \chi_i$$

Le moment magnétique  $\mu$  est donné par:

$$\mu = 2.84(\chi_M^{\text{corr}} \times T)^{1/2} \quad \text{où} \quad T(\text{K}) = 273 + t(^{\circ}\text{C}).$$

### H) CONDUCTIVITÉ MOLAIRE.

Les conductivités molaires sont mesurées en utilisant le pont de conductivité TACUSSEL CD 75.



*2 obtus picolinaldiimine spectrally*

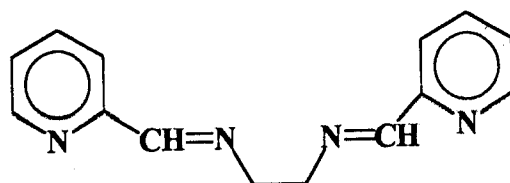
**A) PREPARATION DES LIGANDS ORGANIQUES.**

④ Quatre ligands de formule générale (i, ii, iii, iv) ont été isolés à l'état pur. Les tentatives d'isoler les ligands macrocycliques par les méthodes chimiques ont échouées.

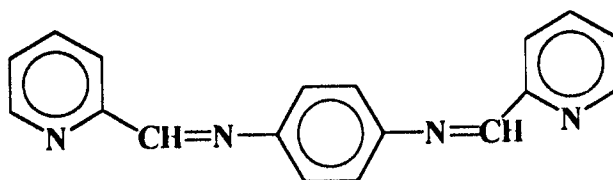
Les ligands macrocycliques ont été obtenus par la réaction "template", leurs obtentions à partir des complexes macrocycliques n'étaient pas possible.

Les formules des ligands isolés sont comme suivant:

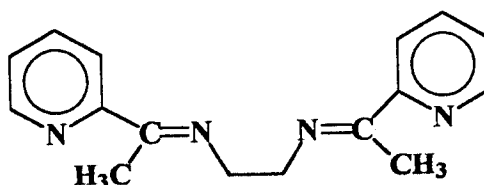
i) Ethylène bis-(picolinaldiimine) (EBP)



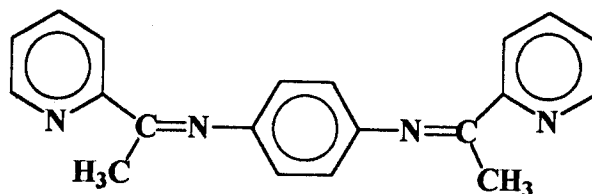
ii) p-Phénylène bis-(picolinaldiimine) (p-PBP)



iii) Etylène bis-(acétylpyridine-2-diimine) (EBA)



iv) p-Phénylène bis-(acétylpyridine-2-diimine) (p-PBA)



La préparation de ces ligands est décrite dans la partie expérimentale (Tableau 1).

Les spectres infrarouges des composés (i, iii) montrent l'absence des bandes dues aux vibrations  $\nu(\text{CO})$  et  $\nu(\text{NH}_2)$ , ainsi que la présence d'une forte bande à  $\sim 1617 \text{ cm}^{-1}$  assignée à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Les bandes observées à  $1579$ ,  $735$ , et  $561 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de  $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$  et aux vibrations  $Q_{i,p}$  et  $Q_{o,p}$  du groupement pyridyl. Tous ces résultats suggèrent que l'éthylènediamine réagit totalement avec la 2-pyridine-carboxaldéhyde et /ou la 2-acétylpyridine formant les bases de schiff (i, iii).

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de (i, iii) dans le DMSO- $d_6$  indiquent deux singulets à  $3,99$  et  $8,36 \text{ ppm}$  à champs faible par rapport au TMS correspondant respectivement aux protons de  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}$ . Aussi, les spectres montrent un multiplet à la région  $7,42$ - $8,63 \text{ ppm}$  relatif aux protons de la pyridine. Le rapport d'intégration  $1: 2: 4$  ( $\text{CH}: \text{CH}_2: \text{pyr}$ ) indique la condensation complète entre de la 2-pyridinecarboxaldéhyde et /ou la 2-acétylpyridine avec l'éthylènediamine formant les bases de schiff correspondantes aux structures (i, iii). Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de (i, iii) montre un singulet à  $2,36 \text{ ppm}$  attribué au proton du groupement de  $\text{CH}_3$ .

Les spectres IR dans KBr de (ii) et (iv) montrent une forte bande à  $\sim 1640$   $\text{cm}^{-1}$  attribué au vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . L'absence des bandes dûes aux vibrations  $\nu(\text{CO})$  et  $\nu(\text{NH}_2)$  suggère la condensation complète de l'oxygène du groupement carbonyle avec l'amine formant les bases de schiff correspondantes (ii, iv). Aussi, les bandes observées à  $\sim 1580$   $\text{cm}^{-1}$ , 740 et 530  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations  $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$  et aux vibrations  $Q_{i,p}$  et  $Q_{o,p}$  de l'azote du pyridyl.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de (ii) dans le DMSO- $d_6$  montre un singulet à 6,63 ppm au champ faible par rapport au TMS correspondant au proton du groupement CH. Il montre aussi deux multiplets dans la région 7,00-9,97 ppm assignés aux protons des groupements benzène et pyridine. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de (iv) indique un singulet à 2,36 ppm attribué au proton du groupement  $\text{CH}_3$ .



B) L'ISOLATION DES COMPLEXES DE MO(V), W(V) ET UO<sub>2</sub>(II).

Tous les complexes solides ont été isolés à l'état pur. Les résultats des analyses élémentaires ainsi que les propriétés physiques ont été déjà discutés. Aussi les analyses spectrales, les mesures magnétiques et thermiques ont été étudiées en détail pour clarifier les modes de liaisons ainsi que la stéréochimie des complexes solides isolés.

1-Complexes de Mo(V)

Trois séries de complexes solides de Mo(V) ont été isolées et caractérisées. La première série a été préparée en portant à reflux pendant 30 min un mélange éthanolique de 2 moles du 2-pyridinecarboxaldéhyde et /ou 2 moles du 2-acétylpyridine avec respectivement une mole d'éthylènediamine (ED), la diéthylènetriamine (DET), la tétraéthylènetetramine (TET), la p-phenylènediamine (p-PED) et ou la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine (DODA), puis on ajoute une solution éthanolique de MoCl<sub>5</sub> à température ambiante.

La deuxième série de complexes de Mo(V) est obtenue par condensation d'une solution de MoCl<sub>5</sub> avec un mélange de solution éthanolique du 2,6-diformylpyridine et la ED (L<sup>1'</sup>), la DET (L<sup>2'</sup>), la (TET) (L<sup>3'</sup>) et ou l'o-phenylènediamine (o-PED) (L<sup>5'</sup>). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 8h.

La troisième série a été aussi préparée en ajoutant une solution éthanolique de MoCl<sub>5</sub> un mélange éthanolique du 2,6-diacétylpyridine avec la ED (L<sup>7'</sup>), la DET (L<sup>8'</sup>), la TET (L<sup>9'</sup>), la (o-PED) (L<sup>11'</sup>) et ou la DODA (L<sup>12'</sup>). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 8h.

## 2-Complexes de W(V)

Trois autres séries de complexes solides isolés de W(V) sont préparés en utilisant la même procédure que celle dans le cas des complexes de Mo(V). Seulement, les réactions sont effectuées dans un milieu inerte. La forte basicité du milieu réactionnel durant la préparation des complexes métalliques de tungstène, a facilité la réduction de W(VI) au W(V).

## 3-Complexes de UO<sub>2</sub>(II)

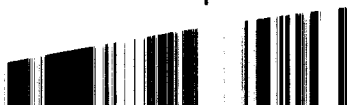
Deux séries de complexes de UO<sub>2</sub>(II) ont été isolées et caractérisées. Tous les complexes sont préparés en portant au reflux de la 2,6 diformyl et/ou de la 2,6 diacétylpyridines avec les amines correspondantes en présence d'acétate d'uranyle (vi) en solution éthanolique. Les tentatives d'isoler des complexes de UO<sub>2</sub>(II) dérivés du 2-pyridinecarbonaldéhyde et du 2-acétylpyridine ont échoués. Dans tous les cas les complexes solides sont lavés plusieurs fois avec l'éthanol chaud jusqu'à ce que le filtrat ne contient plus d'impureté.

C) MESURES SPECTRALES (UV-Vis, IR) ET MAGNETIQUES. *de complexes*1- Complexes de Mo(V) dérivés des ligands L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, L<sup>6</sup>, L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> et L<sup>10</sup>

Deux séries de complexes de Mo(V) dérivés de la réaction de MoCl<sub>5</sub> avec les ligands dont les abréviations sont respectivement L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, L<sup>6</sup>, L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> et L<sup>10</sup> ont été isolées.

Les cinq premiers ligands (L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup> et L<sup>5</sup>) ont été préparés par condensation du 2-formylpyridine avec l'éthylènediamine (L<sup>1</sup>), la diéthylènetriamine (L<sup>2</sup>), la triéthylènetétramine (L<sup>3</sup>), la p-phénylènediamine (L<sup>4</sup>) et la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine (L<sup>5</sup>) respectivement. Les ligands restants (L<sup>6</sup>, L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> et L<sup>10</sup>) ont été également préparés par condensation du 2-acétylpyridine avec l'éthylènediamine (L<sup>6</sup>), la diéthylènetriamine (L<sup>7</sup>), la triéthylènetétramine (L<sup>8</sup>), la p-phénylènediamine (L<sup>9</sup>) et ou la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine (L<sup>10</sup>). La réaction des produits de condensation cités ci-dessus avec MoCl<sub>5</sub> en solution éthanolique a été effectuée dans un système ouvert.

Tous ces complexes de Mo(V) contiennent un pont hydroxo, ou un pont oxo [55], ou parfois même les deux à la fois. L'existence de ce type de pont est dû au processus d'hydrolyse lors de l'isolation des complexes solides, et par conséquent leurs structures sont différentes, cela dépend du type de ligand utilisé et du pH du mélange réactionnel.



Tous les complexes isolés sont des polymères et par suite tous les essais pour préparer des complexes monomères ont échoué. D'autre part, l'insolubilité dans les solvants organiques usuels et dans l'eau ainsi que les points de fusion élevés laissent bien supposer que ces complexes sont polymérisés, ce qui nous a empêché d'obtenir des monocristaux pour faire leurs analyses aux rayons-X. La majorité de ces complexes changent de couleurs dans le DMSO ou le DMF.

Les résultats des analyses élémentaires des complexes de Mo(V) sont dressés dans les (Tableaux 12, 13). La comparaison entre les pourcentages calculés et ceux mesurés expérimentalement indique que les compositions des complexes préparés sont en accord avec celles des structures proposées.

Ces résultats indiquent que ces complexes sont fortement hydratés ou solvatés, ceci est confirmé par l'observation d'une forte bande dans la région 3500-3400  $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration  $\nu(\text{OH})$  (Figs. 1-4). D'un autre côté une bande observée dans la région <sup>1120 1160</sup>1620-1600  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de déformation  $\nu(\text{HOH})$  [56], met en évidence l'existence de la molécule d'eau à l'intérieur et/ou à l'extérieur de la sphère de coordination.

Les spectres IR des complexes de Mo(V) (Figs. 1-4) présentent une bande commune et/ou un épaulement dans la région 1672-1627  $\text{cm}^{-1}$  attribué à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . L'apparition de cette dernière et l'absence de la bande à moins de 1700  $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{O})$  constitue une preuve de la participation du groupement carbonyle dans le processus de leur condensation avec les amines utilisées, l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la triéthylène-tétramine, la p-phénylènediamine et ou la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine.

Tous les complexes de Mo(V) (Figs. 1-4) montrent une forte bande dans l'intervalle 972-927  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu(\text{M}=\text{O})$ . Cette bande est



**TABEAU 12: RESULTATS PYSIQUES ET ANALYTIQUES DES COMPLEXES DE MOLYBDENE (V) DERIVES DU 2-FORMYLPYRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (p-PED) et (DODA).**

Complexe	Couleur	F °C	% Calc.				% (Exp.)		$\mu_{\text{eff}}$ <b>(B.M)</b>	$\Lambda_m^*$ <b>Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup></b>
			C	H	Mo	Cl				
[Mo <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>9</sub> L <sup>1</sup> ] <sub>1</sub> 1/2EtOH.1/2H <sub>2</sub> O	Marron foncé	>300	16.7 (16.4)	2.4 (3.0)	44.5 (44.2)	6.6 (6.5)		0.75	-	
[Mo <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> L <sup>2</sup> ] <sub>2</sub> 8H <sub>2</sub> O	Marron	> 300	13.3 (12.8)	3.1 (3.3)	39.9 (39.2)	9.8 (10.2)		0.55	82.25	
[Mo <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> (OH) <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ] <sub>1</sub> 11H <sub>2</sub> O	Marron foncé	>300	18.1 (17.7)	4.0 (4.6)	24.1 (24.7)	26.7 (25.7)		0.17	135.8	
[Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ] <sub>5</sub> 5H <sub>2</sub> O	Marron	>300	30.0 (29.3)	3.6 (3.4)	26.6 (26.3)	9.8 (9.9)		0.30	61.0	
[Mo <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ] <sub>1</sub> EtOH. 8H <sub>2</sub> O	Noir	>300	23.4 (23.4)	4.5 (4.6)	28.1 (27.6)	10.4 (11.0)		0.39	-	

\*: DMSO

TABLEAU 13: RESULTATS PYSIQUES ET ANALYTIQUES DES COMPLEXES DE MOLYBDENE (V) DERIVES DU 2-ACETYLPIRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (p-PED) et (DODA).

Complexe	Couleur	F °C	% Calc.    %(Exp.)				$\mu_{\text{eff}}$ (B.M)	$\Lambda_m^*$ Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
			C	H	Mo	Cl		
[Mo <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>8</sub> (OH) <sub>7</sub> L <sup>6</sup> ]EtOH.10H <sub>2</sub> O	Bleu	>300	14.9 (14.3)	3.5 (4.5)	33.0 (32.0)	19.5 (19.1)	0.63	-
[Mo <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>14</sub> L <sup>7</sup> ]1/2EtOH.14H <sub>2</sub> O	Marron clair	>300	13.9 (13.2)	4.2 (4.4)	35.2 (34.7)	8.7 (8.6)	0.41	-
[Mo <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> (OH) <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ]EtOH.13H <sub>2</sub> O	Marron clair	>300	20.2 (19.2)	4.8 (5.1)	22.0 (21.9)	24.4 (24.2)	1.05	76.1
[Mo <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> L <sup>9</sup> ]1/2EtOH.5H <sub>2</sub> O	Marron clair	>300	31.2 (30.7)	4.2 (4.7)	23.7 (23.9)	13.2 (13.3)	0.93	111.1
[Mo <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> L <sup>10</sup> .1.1/2EtOH.H <sub>2</sub> O]	Marron foncé	>300	29.1 (29.2)	4.2 (3.3)	30.3 (30.5)	11.2 (11.5)	0.11	35.5

\*: DMSO

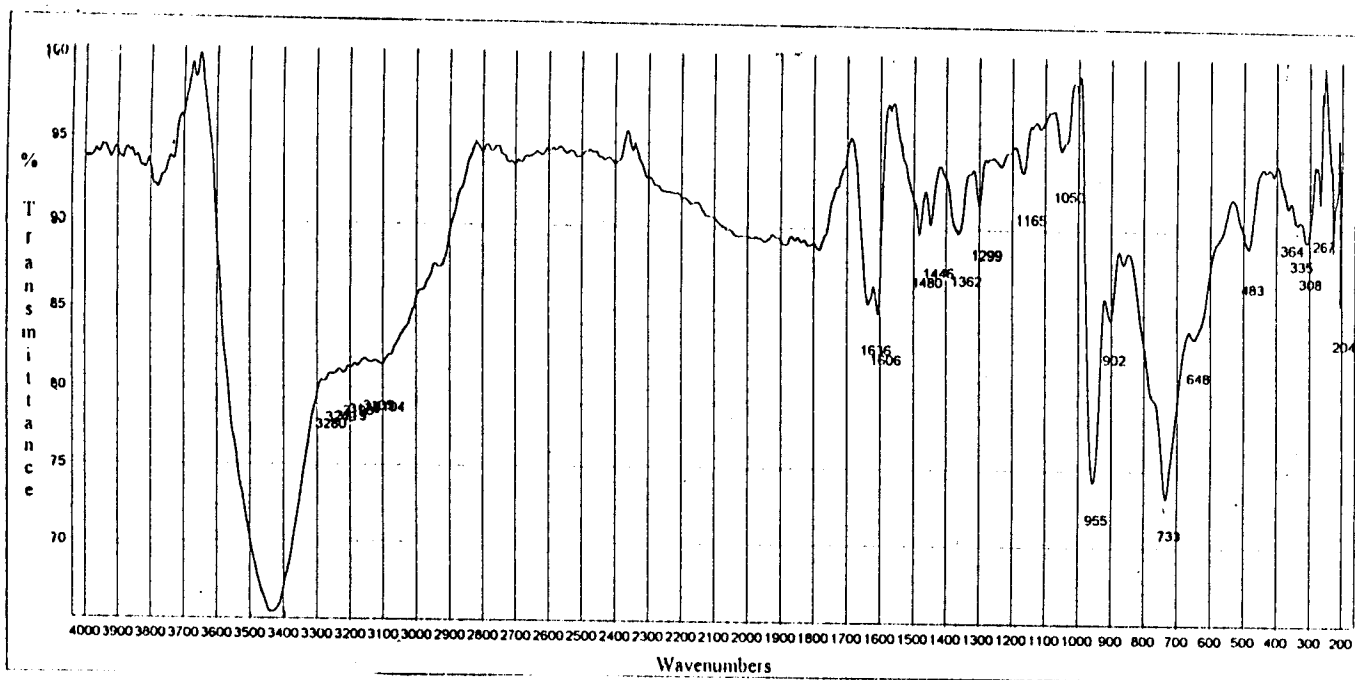


Fig. 1- Spectre IR, du complexe  $[Mo_5O_7Cl_2(OH)_9L^1]_{1/2}EtOH.1/2H_2O$  dans KBr.

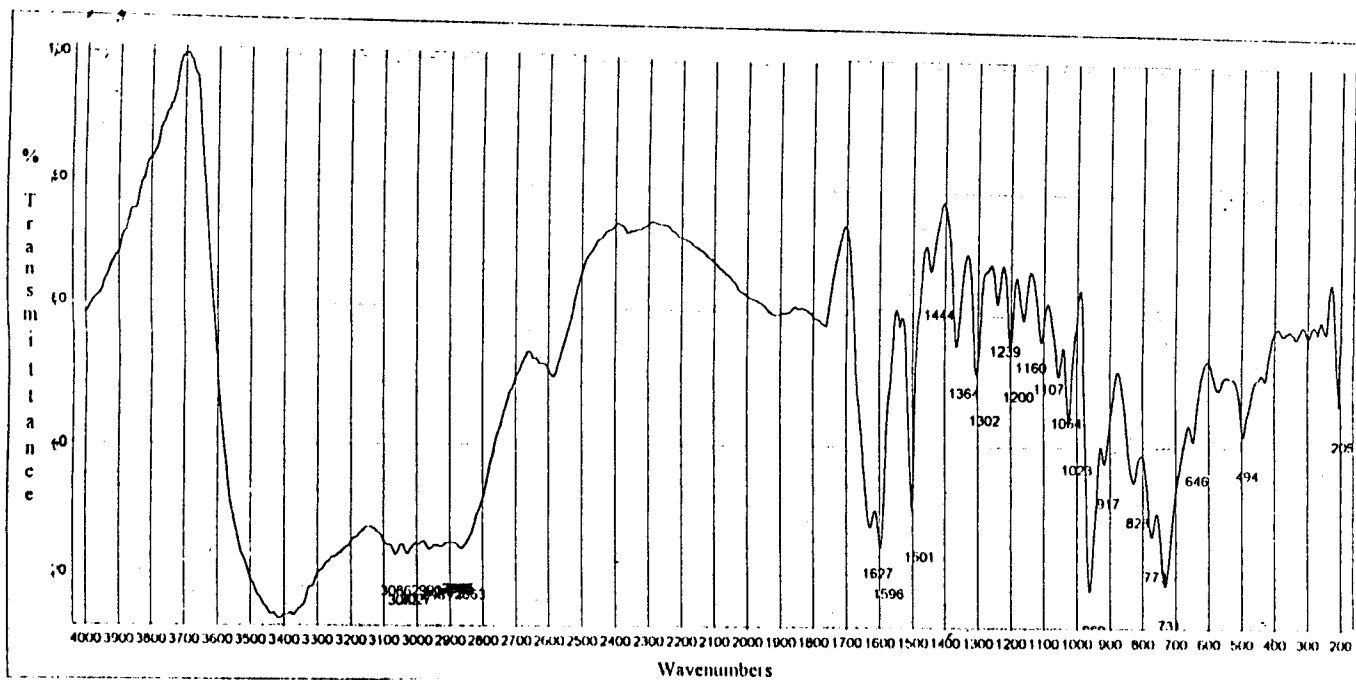


Fig. 2- Spectre IR, du complexe  $[Mo_2O_3Cl_2(OH)_2L^4]_5H_2O$  dans KBr.



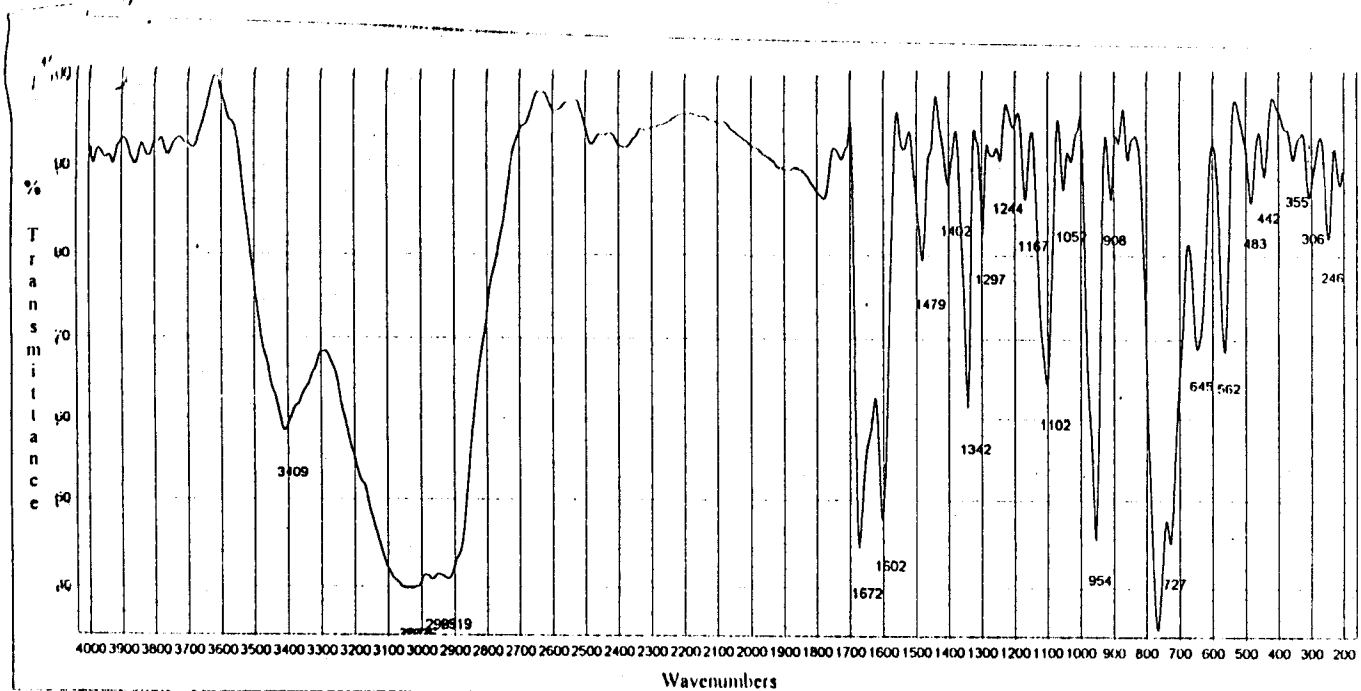


Fig. 3- Spectre IR, du complexe  $[Mo_3O_5Cl_3(OH)_2L^5]EtOH.8H_2O$  dans KBr.

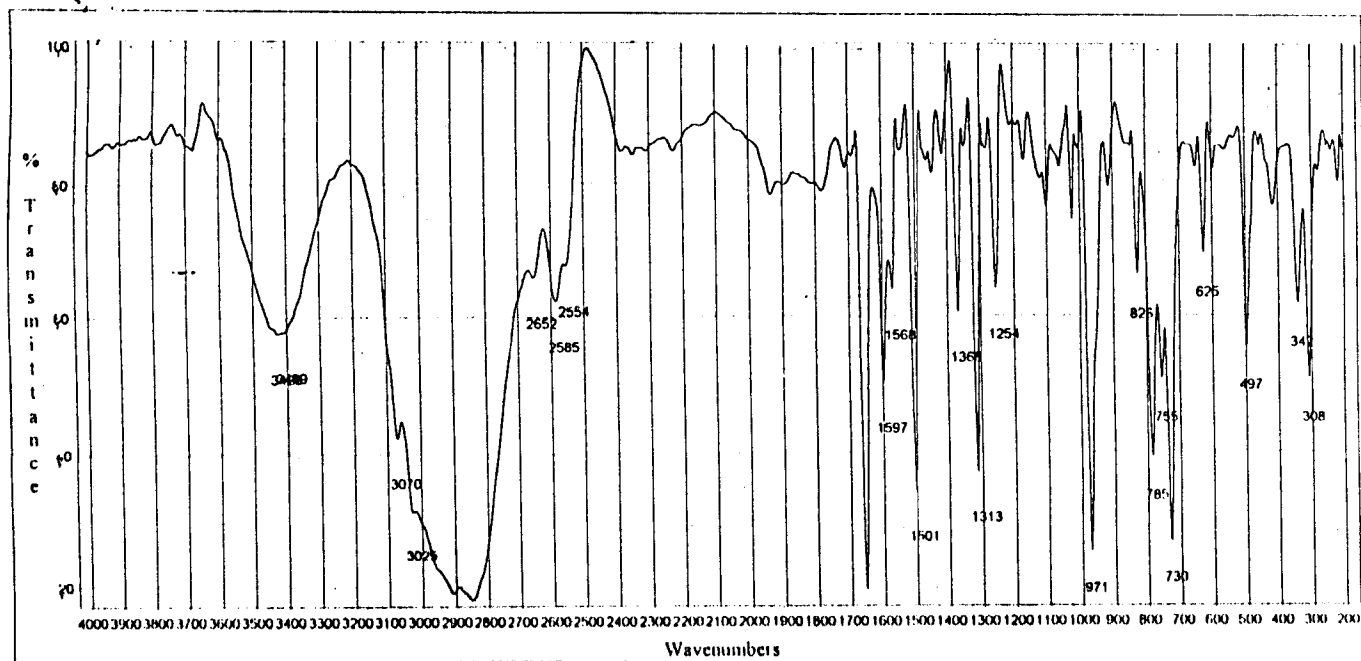


Fig. 4- Spectre IR, du complexe  $[Mo_2O_2Cl_3(OH)_3L^9]1/2EtOH.5H_2O$  dans KBr.

observée à  $1007-900\text{ cm}^{-1}$  pour la majorité des complexes oxomolybdène (V) [57]. La présence de cette dernière dans la région normale exclue toute interaction  $\text{Mo}=\text{O}\dots\text{Mo}=\text{O}$  qui pourrait diminuer la fréquence de vibration  $\nu(\text{M}=\text{O})$  à moins de  $850\text{ cm}^{-1}$ .

L'observation de la bande à  $\sim 735\text{ cm}^{-1}$  dans les complexes correspondant à la vibration  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$  est caractéristique du pont hydroxo ou oxo [58-60]. Par ailleurs la bande observée dans la région  $650-569\text{ cm}^{-1}$  suggère la formation de la liaison  $\text{Mo}-\text{O}$ . L'existence de ce type de pont confirme bien leurs insolubilités dans l'eau et dans les solvants organiques usuels.

La bande observée à  $\sim 350\text{ cm}^{-1}$  est due probablement à la vibration  $\text{Mo}-\text{Cl}$  (terminale), puisque dans cette région, il n'existe pas de bandes qui correspondent aux ligands, la bande  $\text{Mo}-\text{Cl}$  (pont) peut exister avec des fréquences plus basses à  $250-205\text{ cm}^{-1}$  [61]. Donc l'observation de cette bande dans cette région confirme la présence de la liaison  $\text{Mo}-\text{Cl}$  (terminale). La participation de l'atome d'azote des amines condensées est vérifiée par la présence de la bande à  $497-475\text{ cm}^{-1}$  relative à la vibration  $\nu(\text{Mo}-\text{N})$  [61].

Les valeurs des moments magnétiques des complexes de  $\text{Mo(V)}$  se trouvant dans l'intervalle (1.05-0.11 B.M) par ion molybdène sont remarquablement inférieures à celles attendues (1.68-1.75 B.M) qui sont magnétiquement faibles avec le système  $S=1/2$ . Les valeurs diluées des moments magnétiques sont consignées dans les (Tableaux 12, 13), celles-ci sont proches du zéro indiquant ainsi la neutralisation complète des spins paramagnétiques et sont dues au couplage antiparallèle des deux spins  $S=1/2$  dans la forme dimère ou polymère. Ces faibles valeurs est une autre preuve concrète de la nature polymérique des complexes [59].



Les valeurs élevées des conductances molaires ( $35.5-61.5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) des complexes solubles dans le DMSO suggèrent que les molécules de solvant substituent les ions chlorures, dues à la solvolysse [62].

Le spectre électronique des complexes octaédriques du molybdène(V) présente trois transitions  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$  à  $\sim 13000 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  à  $\sim 23000 \text{ cm}^{-1}$  et  ${}^2B_1 \rightarrow {}^1A_1$  à  $\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$  [57, 61]. Nos présents complexes montrent deux bandes dans les régions  $21200 - 23420 \text{ cm}^{-1}$  et  $12500-14300 \text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux transitions  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  et  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ . La troisième bande due à la transition de spin interdite  ${}^2B_1 \rightarrow {}^1A_1$  n'est pas observée, elle est sûrement cachée par la bande de transfert de charge intense [63, 64].

Les spectres électroniques dans le Nujol anhydre des complexes de Mo(V) (Figs. 5-8) montrent ainsi que les deux bandes observées dans la majorité des cas sont divisées en plusieurs bandes faibles, cela suggère l'existence au moins de deux atomes de molybdène qui diffèrent par leurs stœchiométrie et/ou par les groupement qui les entourent.

Tous les résultats proposés ci-dessus sont en faveur des structures (25) et (26) suivantes, qui sont de nature dimère et polymère contenant un pont hydroxo et/ou un pont oxo.



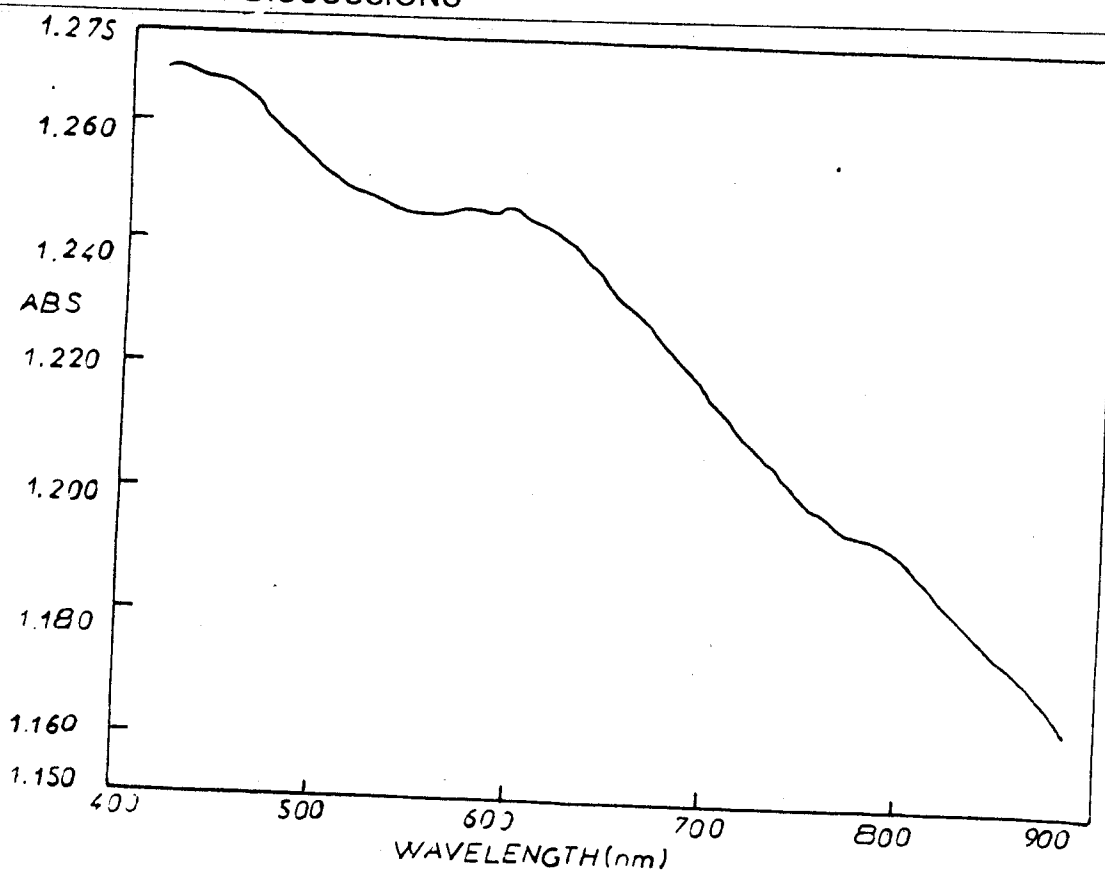


Fig. 5- Spectre visible du complexe  $[Mo_5O_7Cl_2(OH)_9L^1]1/2EtOH. 1/2H_2O$  dans le Nujol.

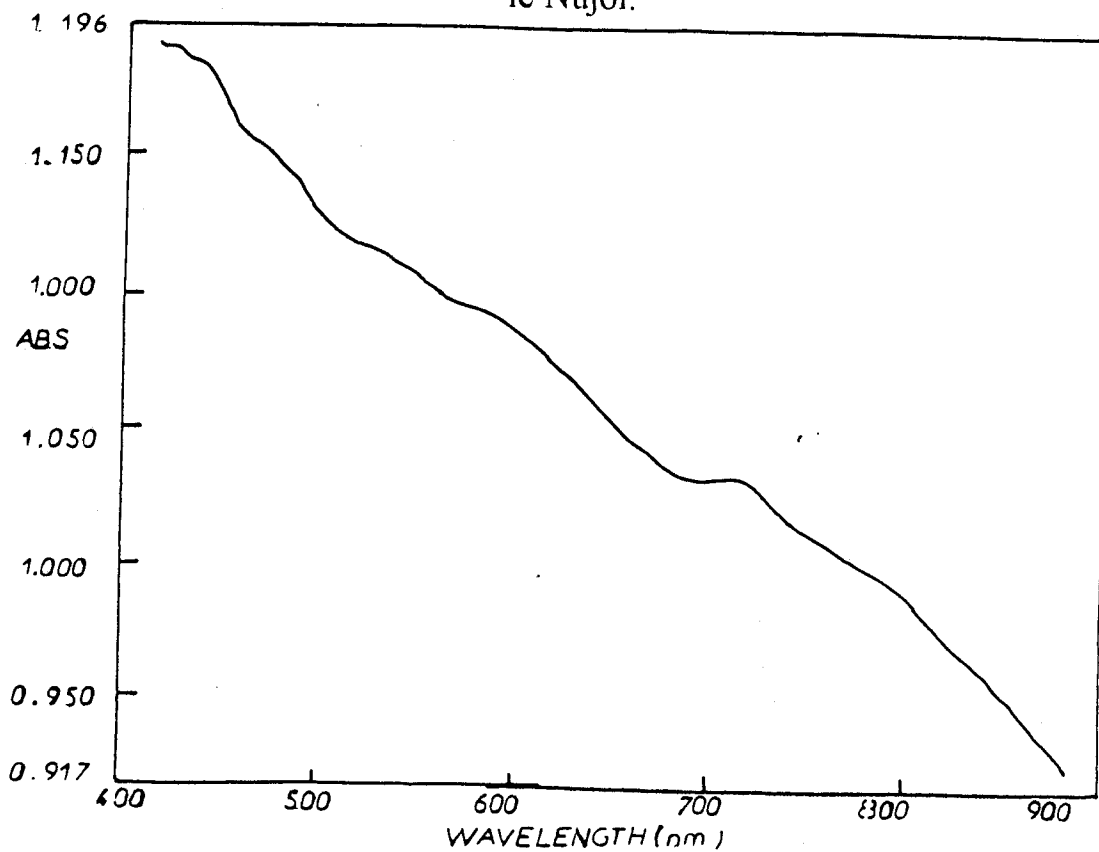
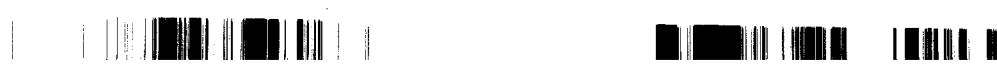


Fig. 6- Spectre visible du complexe  $[Mo_2O_3Cl_2(OH)_2L^4]5H_2O$  dans le Nujol.



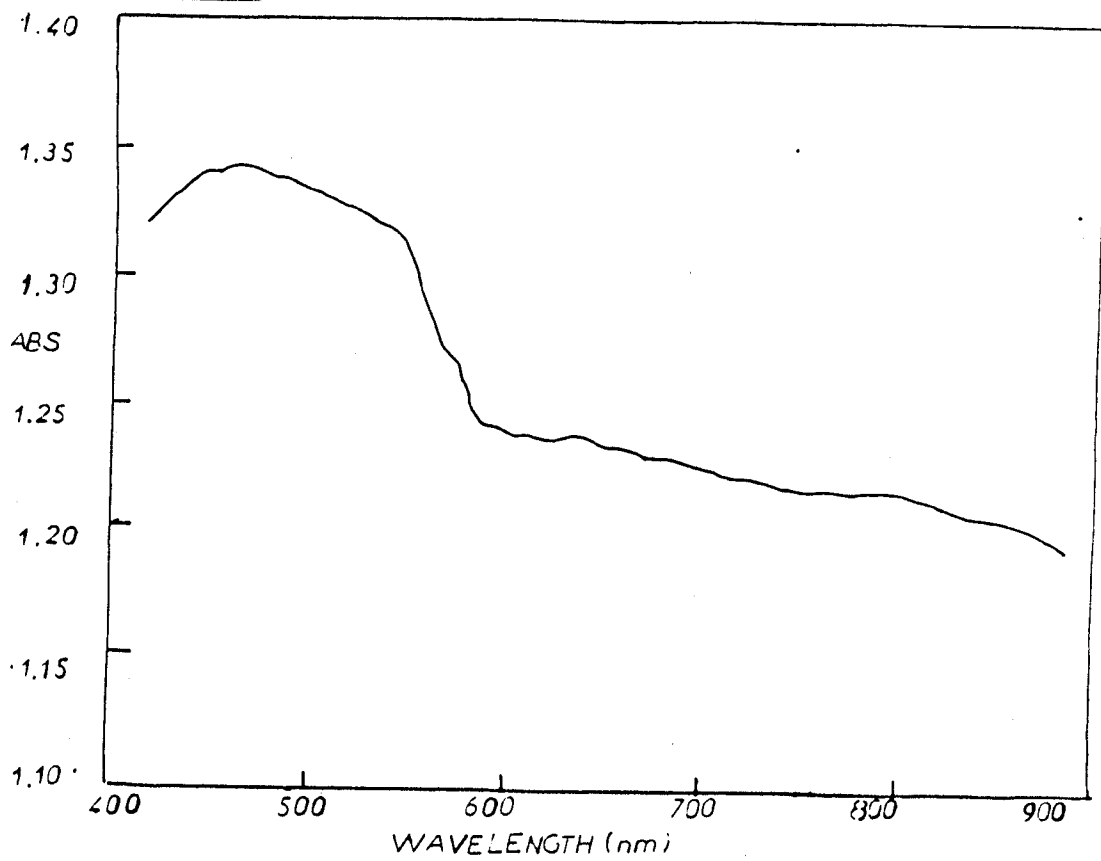


Fig. 7- Spectre visible du complexe  $[Mo_3O_5Cl_3(OH)_2L^5]EtOH.8H_2O$  dans le Nujol.

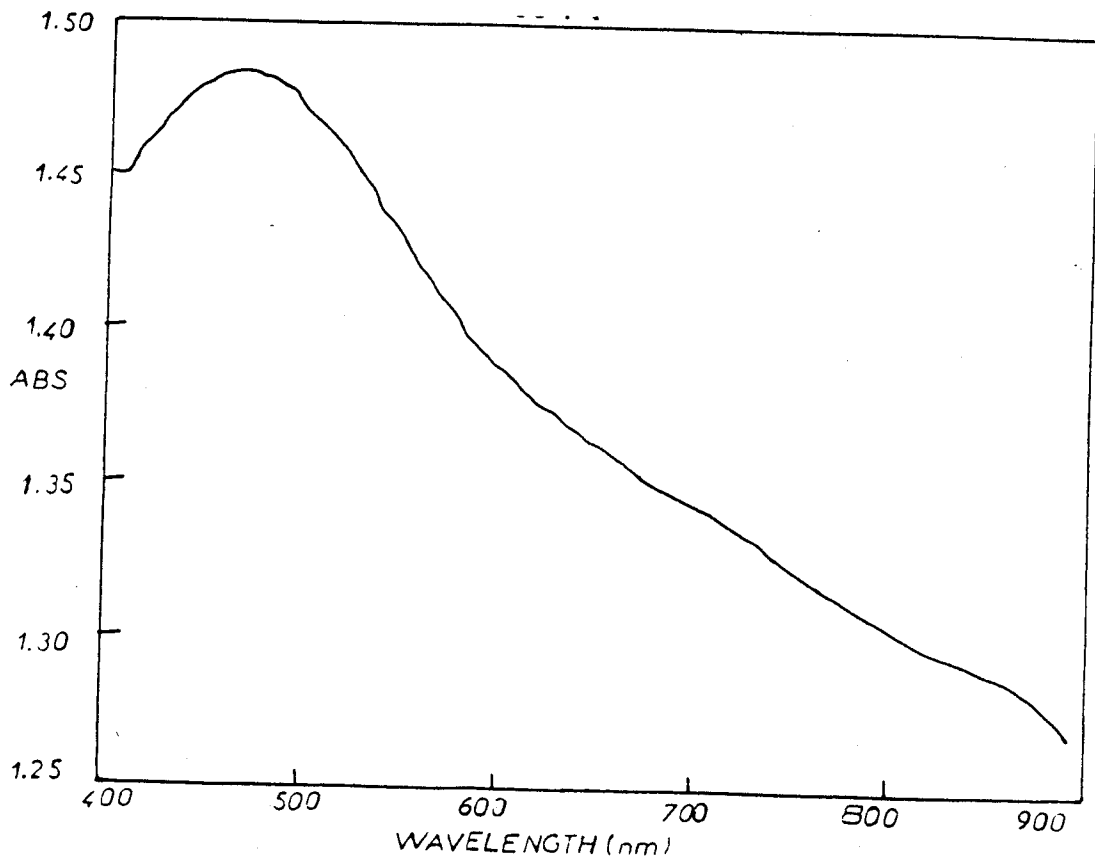
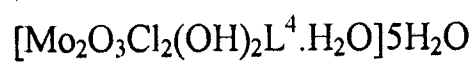
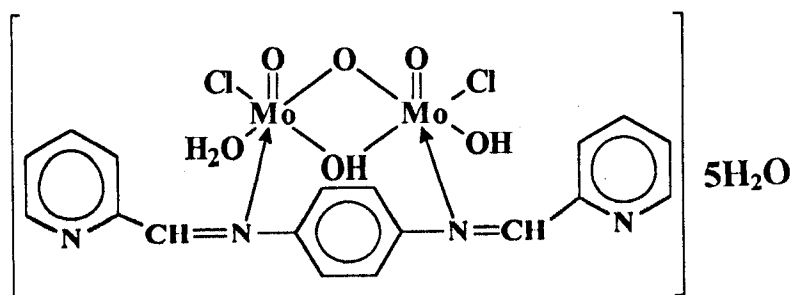


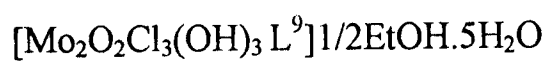
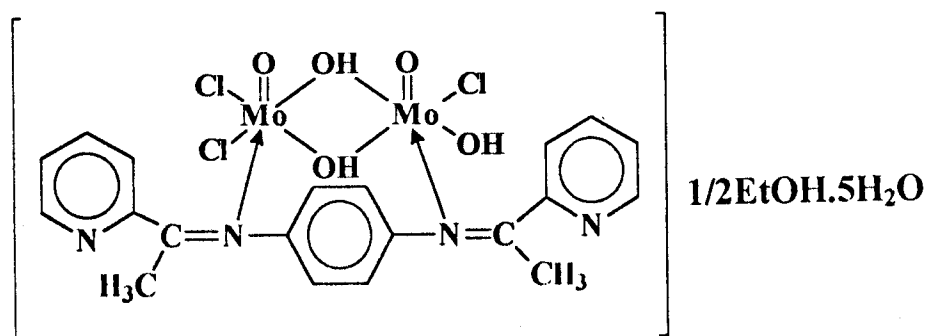
Fig. 8- Spectre visible du complexe  $[Mo_2O_2Cl_3(OH)_3L^9]1/2EtOH.5H_2O$  dans le Nujol.







(25)



(26)



## 2- Complexes de W(V) dérivés des ligands L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, L<sup>6</sup>, L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> et L<sup>10</sup>.

Les amines sont bien connues comme agents réducteurs forts. Souvent, ils réduisent les sels des métaux de transition lorsqu'ils sont dans leurs états d'oxydation élevés, cela est bien confirmé dans notre travail où le tungstène(VI) est réduit en tungstène(V) en présence des amines utilisées.

L'existence du tungstène(V) est vérifiée par les valeurs des moments magnétiques suivantes (0.48–1.60 B.M.) suggérant ainsi la présence d'un électron dans l'orbitale d. Ces valeurs (Tableaux 14, 15) sont inférieures aux valeurs attendues (1.70 B.M) des complexes de W(V) au caractère  $S=1/2$ , elles indiquent aussi la neutralisation partielle des spins paramagnétiques dues au couplage des deux spins  $S=1/2$  dans la forme dimère ou polymère. Les valeurs trouvées dans les complexes de W(V) sont plus élevées que ceux du Mo(V), car les distances interatomiques sont plus grandes dans le W(V). *alg*

La nature polymérique des complexes de W(V) est confirmée par leurs insolubilités dans les solvants organiques usuels. Cependant, dans certains cas, ils sont solubles dans le DMSO avec changement de couleurs (où les molécules du solvant substituent un ou plusieurs ions chlorures). Les points de fusion élevés de la majorité des complexes est aussi une preuve supplémentaire de la nature polymérique de ces derniers.



TABLEAU 14: RESULTATS PYSIQUES ET ANALYTIQUES DES COMPLEXES DE TUNGSTENE DERIVES DU  
2-FORMYLPYRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (p-PED) et (DODA).

Complexe	Couleur	F °C	% Calc.    %(Exp.)				$\mu_{\text{eff}}$ (B.M)	$\Lambda_m^*$ $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
			C	H	N	Cl		
$[\text{W}_4\text{O}_6\text{Cl}_8\text{L}^1 \cdot 1/2\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$	Marron Clair	>300	12.9 (13.5)	1.4 (1.0)	4.0 (4.2)	20.3 (20.0)	0.88	35.1
$[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6\text{L}^2] \cdot 1/2 \text{EtOH}$	Marron	>300	22.3 (22.0)	2.4 (1.8)	7.6 (7.8)	23.2 (24.0)	1.30	-
$[\text{W}_3\text{O}_2\text{Cl}_{10}\text{L}^3] \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{EtOH}$	Marron	>300	19.0 (19.8)	2.6 (2.3)	6.15 (6.1)	28.1 (28.0)	1.42	-
$[\text{W}_4\text{O}_6\text{Cl}_8\text{L}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Marron Foncé	>300	14.7 (14.1)	1.5 (1.1)	3.8 (3.3)	19.2 (18.4)	1.47	-
$[\text{W}_4\text{O}_6\text{Cl}_8\text{L}^5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	Marron Clair	>300	14.6 (13.7)	1.8 (1.3)	3.8 (3.2)	19.2 (20.0)	0.52	-

\*: DMSO

TABLEAU 15: RESULTATS PYSIQUES ET ANALYTIQUES DES COMPLEXES DE TUNGSTENE (V) DERIVES DU  
2-ACETYLPIRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (p-PED) et (DODA).

Complexe	Couleur	F °C	% Calc.    %(Exp.)			$\mu_{\text{eff}}$ (B.M)	$\Lambda_m^*$ $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
			C	H	N		
$[\text{W}_4\text{O}_{14}\text{L}^6]_2\text{Cl} \cdot \text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Beige	> 300	12.6 (12.9)	1.9 (2.8)	3.3 (3.0)	33.0 (32.5)	0.98
$[\text{W}_4\text{O}_2\text{Cl}_{14}\text{L}^7]_2\text{Cl} \cdot 1/2\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Beige	216 <sup>(d)</sup>	13.1 (12.9)	2.0 (2.4)	4.0 (3.6)	32.6 (32.1)	1.29
$[\text{W}_4\text{O}_2\text{Cl}_{14}\text{L}^8]_2\text{Cl} \cdot 2\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Beige	238 <sup>(d)</sup>	15.6 (15.4)	2.6 (2.8)	4.5 (4.0)	30.6 (30.2)	1.08
$[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6\text{L}^9] \cdot \text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Violet	>300	25.3 (25.7)	3.1 (3.2)	5.4 (5.2)	20.5 (20.3)	1.60
$[\text{W}_4\text{O}_6\text{Cl}_8\text{L}^{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_4\text{H}_2\text{O}$	Marron Clair	>300	15.2 (14.5)	2.4 (1.9)	3.6 (3.1)	18.0 (17.4)	0.48
							36.5

\*: DMSO

(d): Décomposition

Deux séries de complexes de W(V) dérivés de ligands mentionnés ci-dessus ( $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $L^4$ ,  $L^5$ ,  $L^6$ ,  $L^7$ ,  $L^8$ ,  $L^9$  et  $L^{10}$ ) sont isolées et caractérisées. Tous ces complexes sont préparés par réaction de condensation du 2-formyl ou du 2-acétylpyridines avec respectivement les amines suivantes: l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, la p-phénylènediamine et la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine et avec  $WCl_6$  dans une solution éthanolique sous un courant d'azote. Malgré que les réactions ont été effectuées dans un milieu inerte, le sel  $WCl_6$  s'est hydrolysé en formant différents types de complexes contenant un pont chlorure avec formation d'oxychlorure de tungstène. Les différentes structures isolées dépendent essentiellement du type de ligand utilisé ainsi que du pH de la solution.

Les analyses élémentaires reportées dans les (Tableaux 14 et 15), coïncident avec les structures proposées des complexes solides isolés. Tous ces complexes sont stables à l'air.

Les valeurs élevées de la conductance molaire ( $35.1 - 90.0 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ), n'indiquent pas la nature électrolytique de ces complexes mais elles expliquent la substitution des ions chlorures par les molécules de DMSO (solvolysse partielle) [62].

Les spectres IR dans KBr des complexes de W(V) dérivés du 2-formylpyridine avec l'éthylènediamine ( $L^1$ ), la diéthylènetriamine ( $L^2$ ), la triéthylènetétramine ( $L^3$ ), la p-phénylènediamine ( $L^4$ ) et ou la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine ( $L^5$ ), sont représentés dans les (Figs. 9 et 10), et ceux des dérivés du 2-acétylpyridine avec l'éthylènediamine ( $L^6$ ), la diéthylènetriamine ( $L^7$ ), la triéthylènetétramine ( $L^8$ ), la p-phénylènediamine ( $L^9$ ) et ou la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine ( $L^{10}$ ), apparaissent dans les (Figs. 11-13).

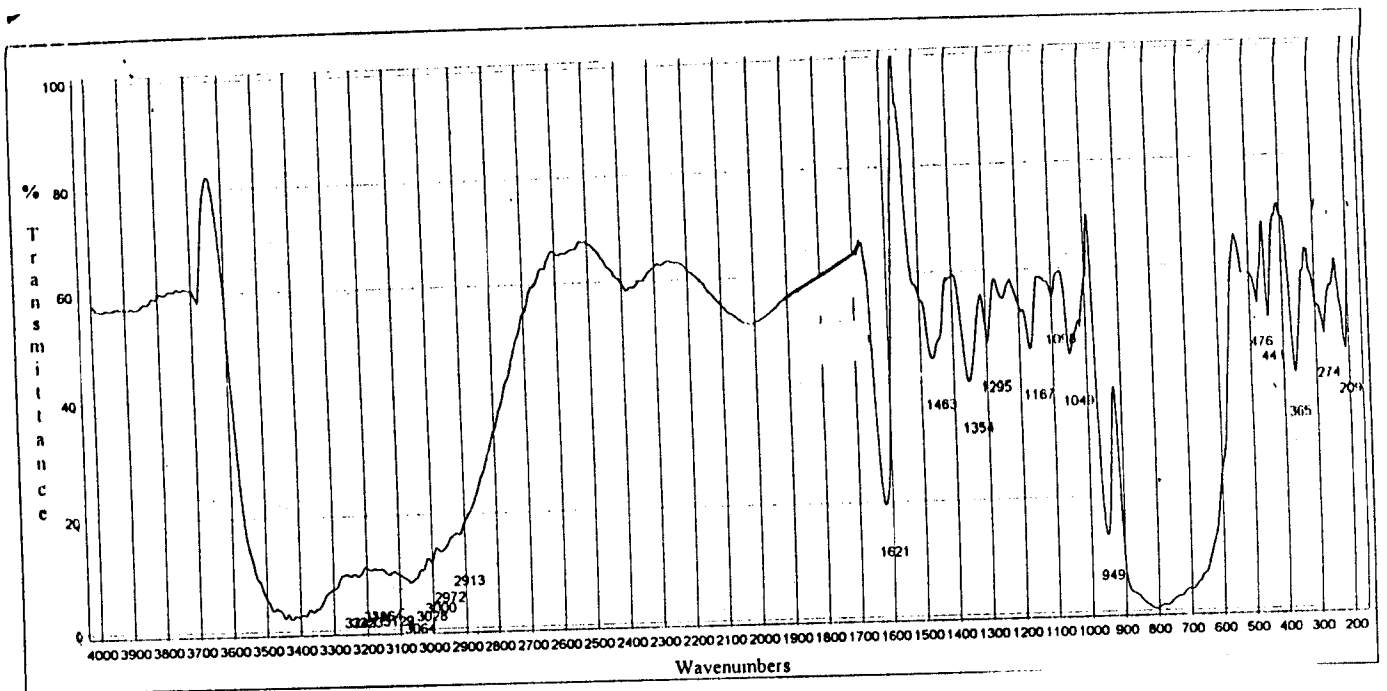


Fig. 9- Spectre IR, du complexe  $[W_4O_6Cl_8L^1] \cdot 1/2EtOH \cdot H_2O$  dans KBr.

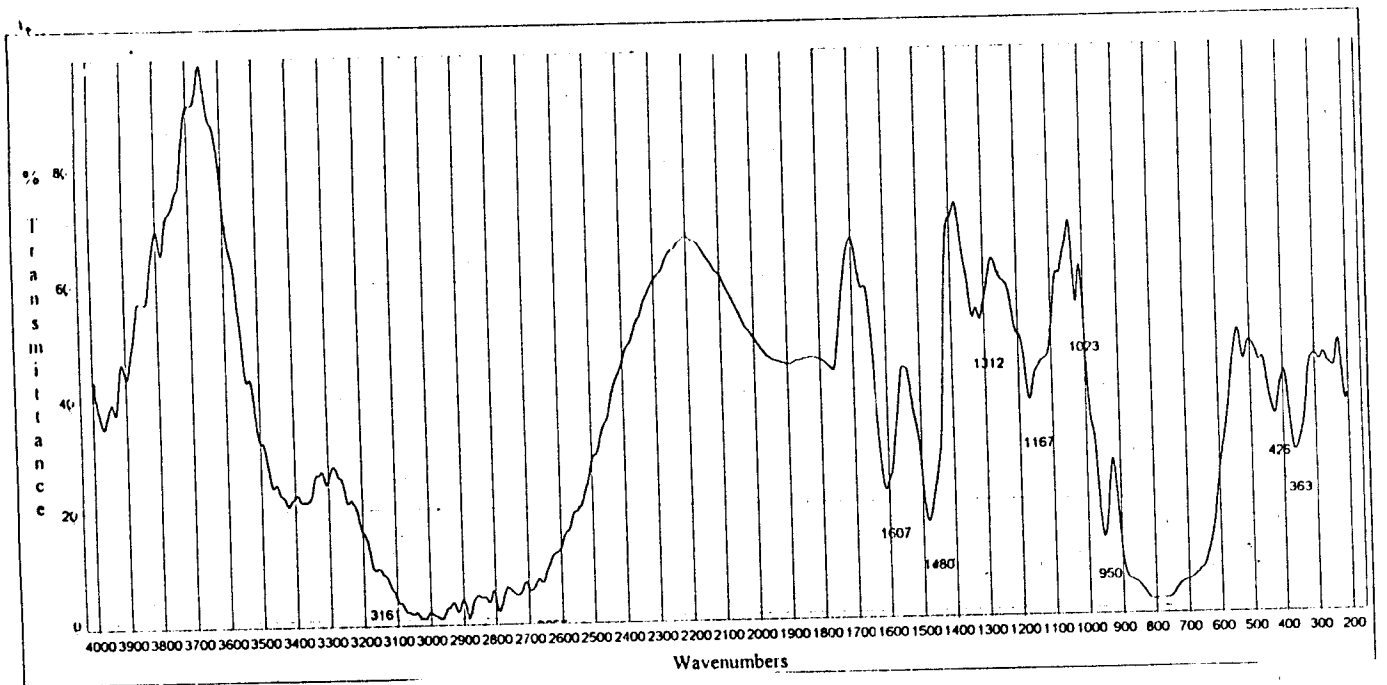


Fig. 10- Spectre IR, du complexe  $[W_2O_2Cl_6L^2] \cdot 1/2EtOH$  dans KBr



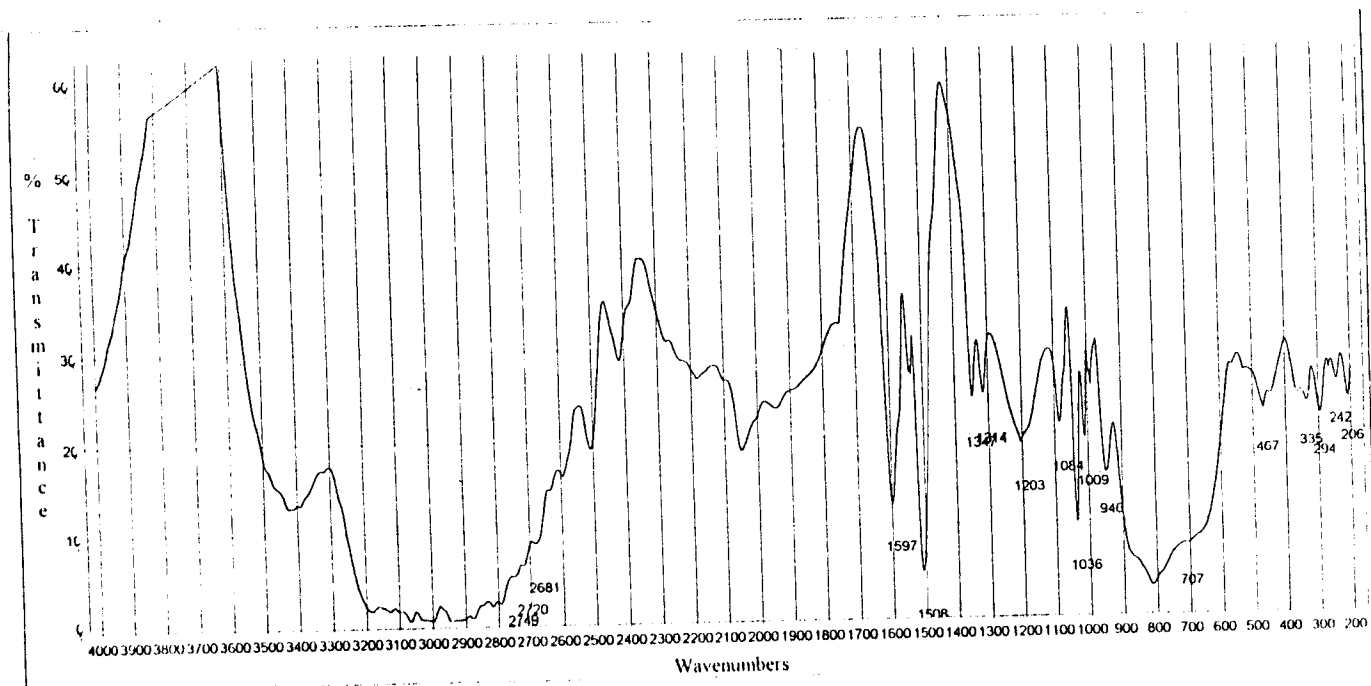


Fig. 11- Spectre IR, du complexe  $[W_4O_2Cl_{14}L^6]_2Cl.EtOH.4H_2O$  dans KBr

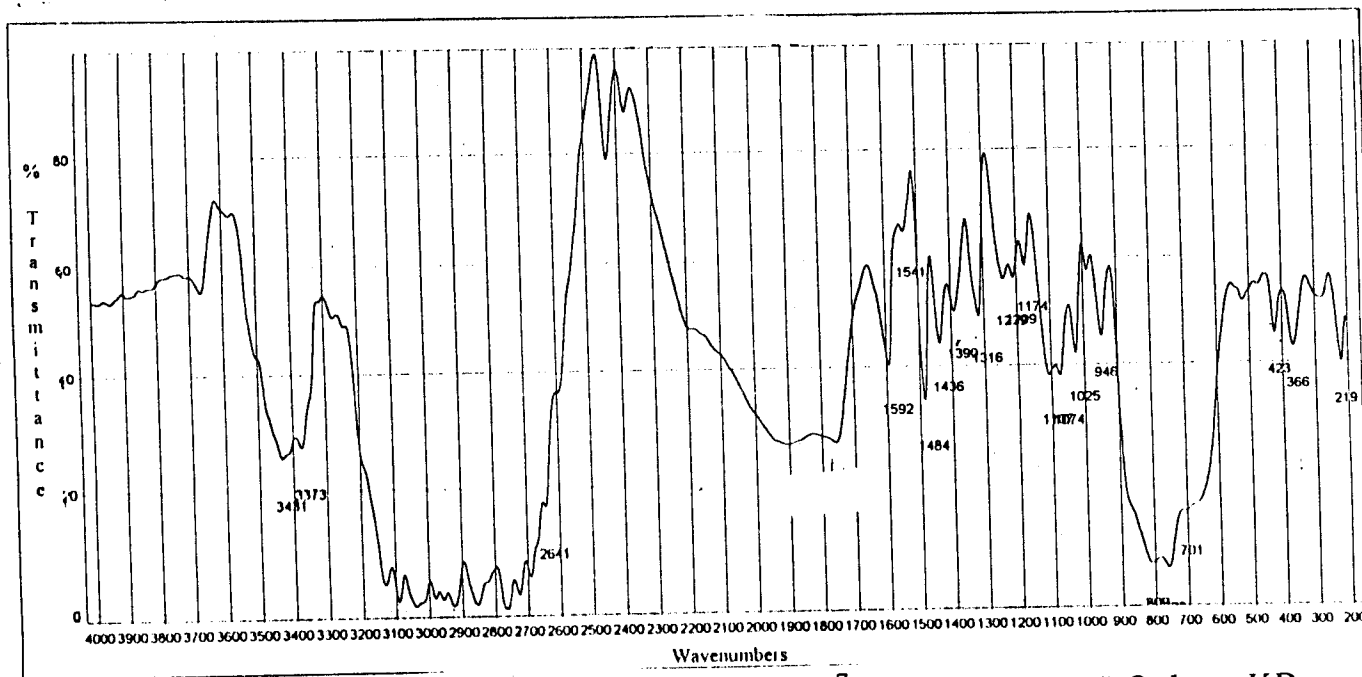


Fig. 12- Spectre IR, du complexe  $[W_4O_2Cl_{14}L^7]_2Cl.1/2EtOH.4H_2O$  dans KBr



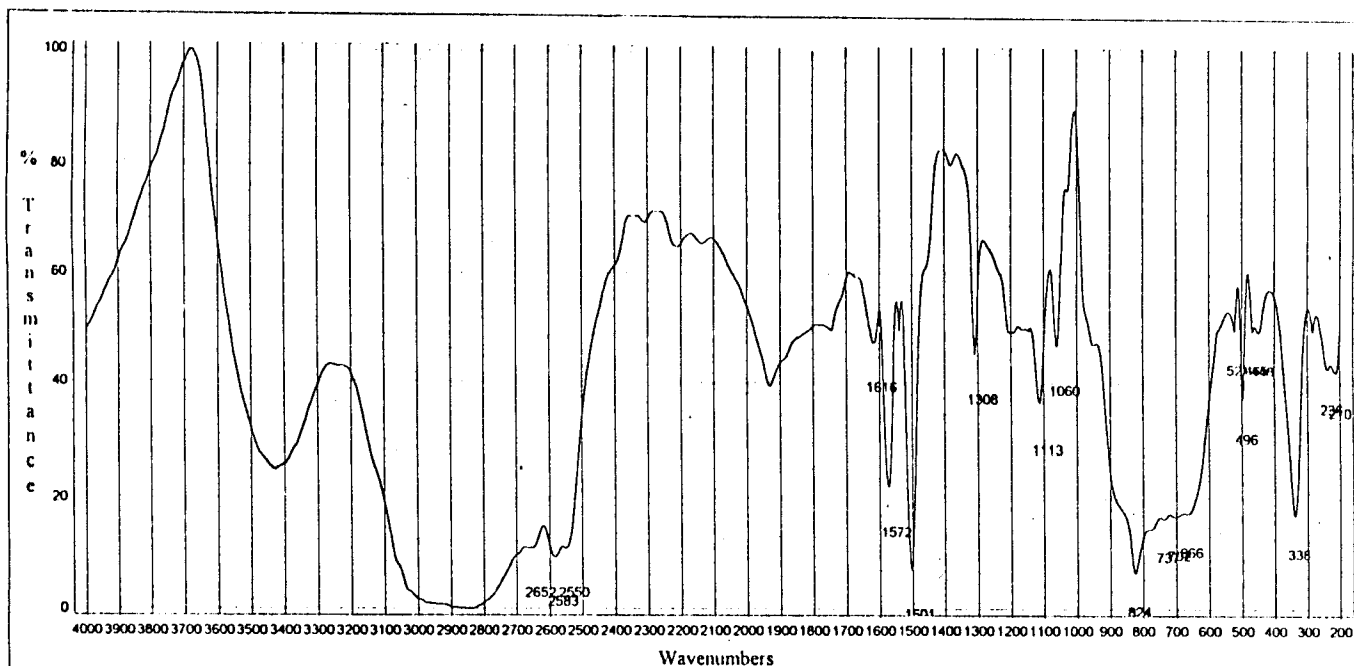


Fig. 13- Spectre IR, du complexe  $[W_2O_2Cl_6L^9]EtOH.4H_2O$  dans KBr.



Tous les spectres infrarouges (Figs. 9-13) montrent une forte bande dans la région  $3500-3400\text{ cm}^{-1}$  suggérant l'existence de l'eau et/ou l'éthanol ou même les deux à la fois. L'absence de la bande du groupement carbonyle située à moins de  $1700\text{ cm}^{-1}$  confirme la condensation complète du 2-formyl ou du 2-acétylpyridines avec les amines correspondantes.

L'observation d'une nouvelle bande dans la région  $1600-1620\text{ cm}^{-1}$  est une évidence de la condensation avec formation du groupement azométhine ( $C=N$ ) ainsi que la bande observée à  $\sim 950\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration  $\nu(W=O)$  terminale [65-66]. Par ailleurs, la présence des deux bandes à  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  et à  $\sim 650\text{ cm}^{-1}$  est aussi une preuve supplémentaire de la formation de la liaison W-O.

L'existence de cette liaison rend ces complexes insolubles dans les solvants organiques usuels et ceci est dû à la formation du pont chlorure. Les bandes observées à  $\sim 360$  et  $240\text{ cm}^{-1}$  indiquent respectivement la présence des liaisons (W-Cl) ponts et terminales [61]. La bande à  $\sim 460\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration  $\nu(W-N)$  [61].

Les spectres électroniques des complexes de W(V), (Figs. 14-19) sont presque similaires à ceux reportés pour les complexes de Mo(V). Ces spectres présentent un épaulement à  $\sim 23000\text{ cm}^{-1}$  assigné à la transition  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  et des faibles bandes à  $\sim 13000\text{ cm}^{-1}$  assignée à la transition  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$  [64]. L'apparition de la première bande sous forme d'un épaulement est due au fait qu'elle est masquée par la forte bande de transfert de charge qui se trouve dans son voisinage et qui la rend aussi faible.

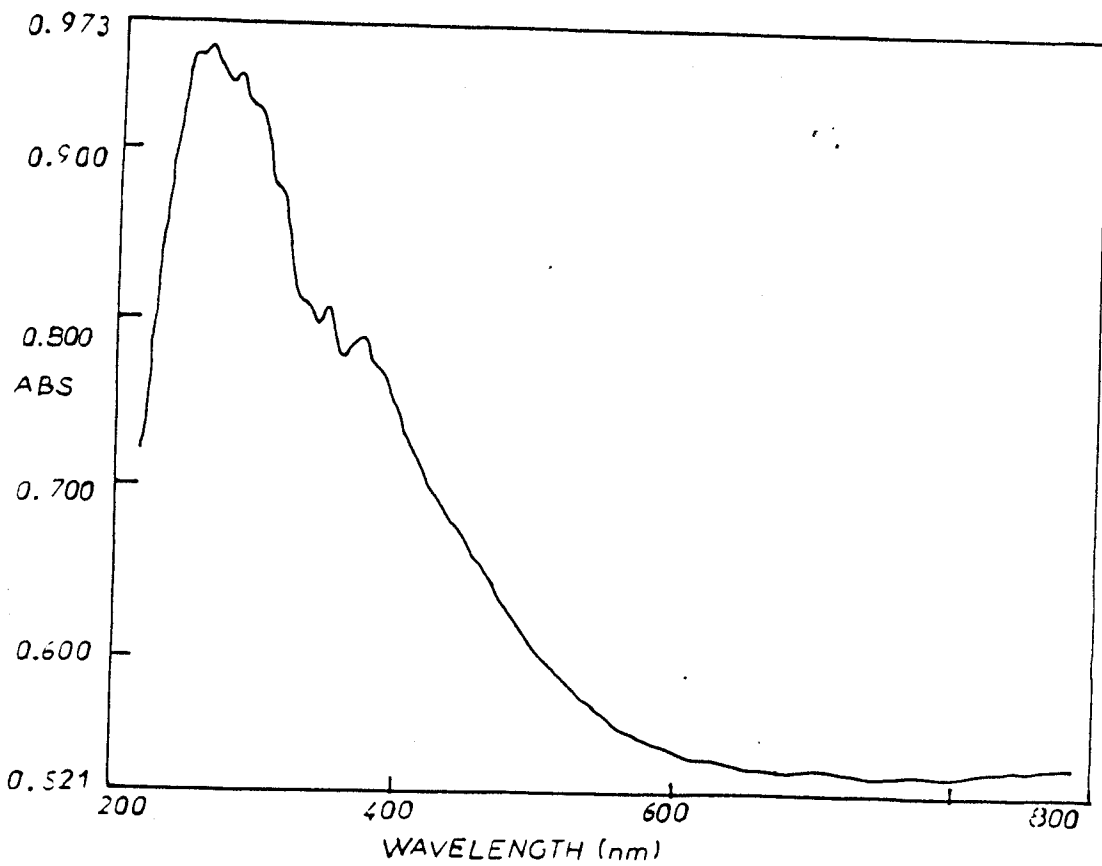


Fig. 14- Spectre visible du complexe  $[W_4O_6Cl_8L^1] \cdot 1/2EtOH \cdot H_2O$  dans le Nujol.

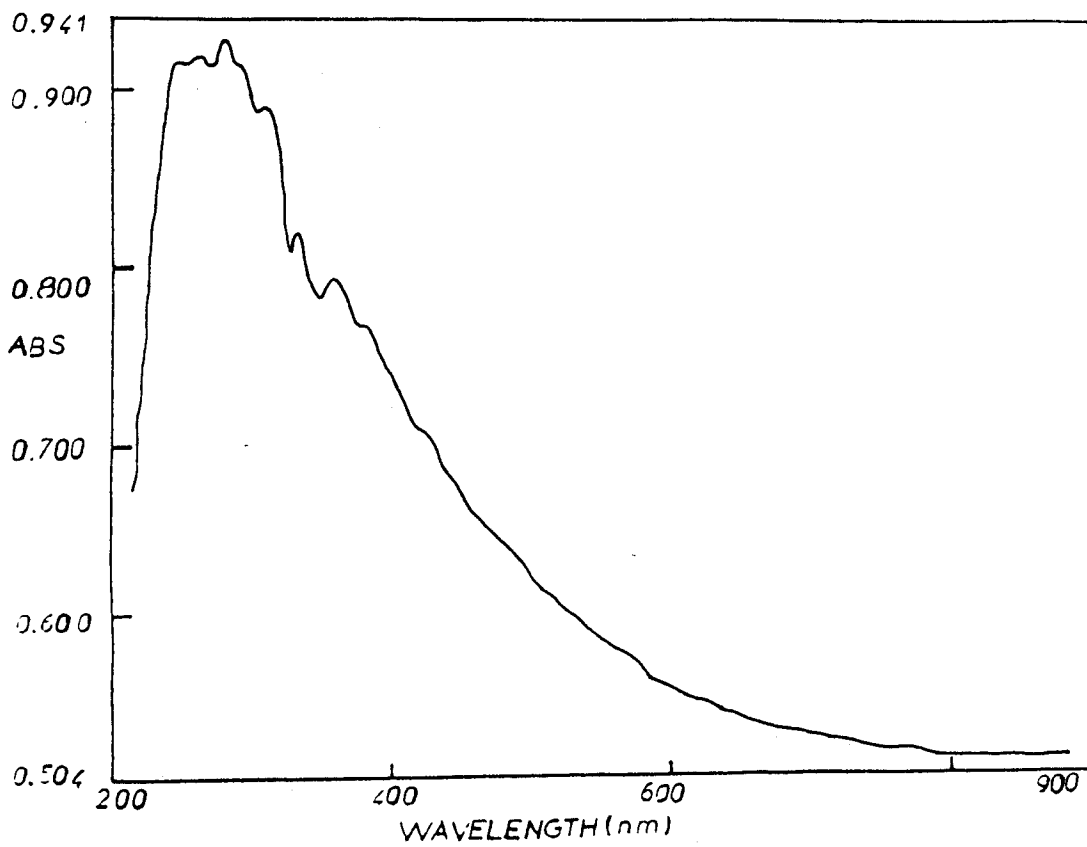


Fig. 15- Spectre visible du complexe  $[W_2O_2Cl_6L^2] \cdot 1/2EtOH$  dans le Nujol.



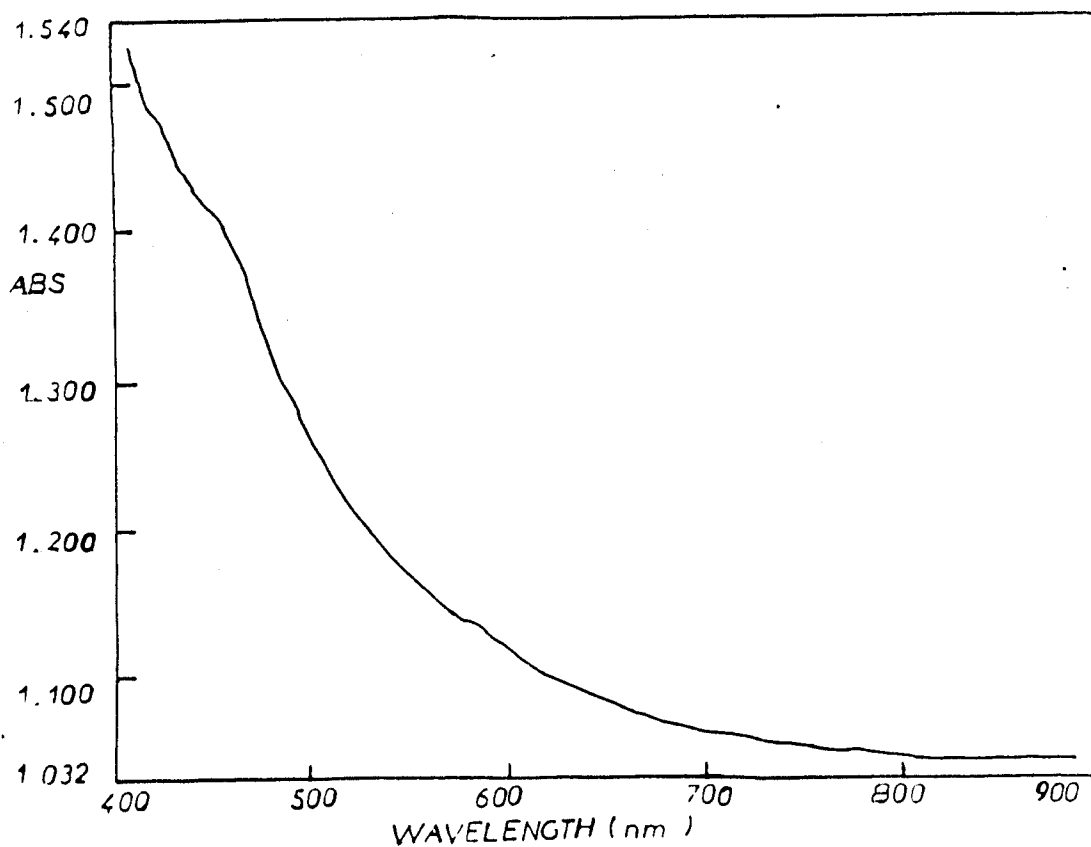


Fig. 16- Spectre visible du complexe  $[W_4O_2Cl_{14}L^6]2CL.EtOH.4H_2O$  dans le Nujol

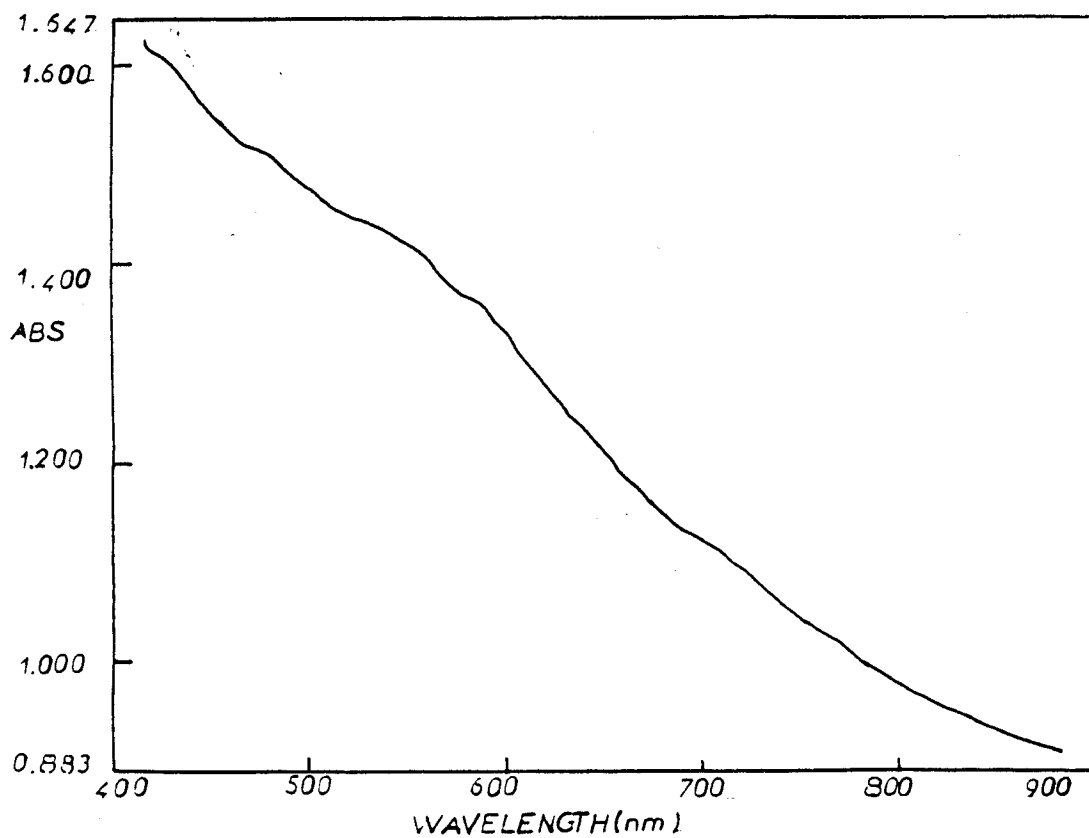


Fig. 17- Spectre visible du complexe  $[W_2O_2Cl_6L^9]EtOH.4H_2O$  dans le Nujol.



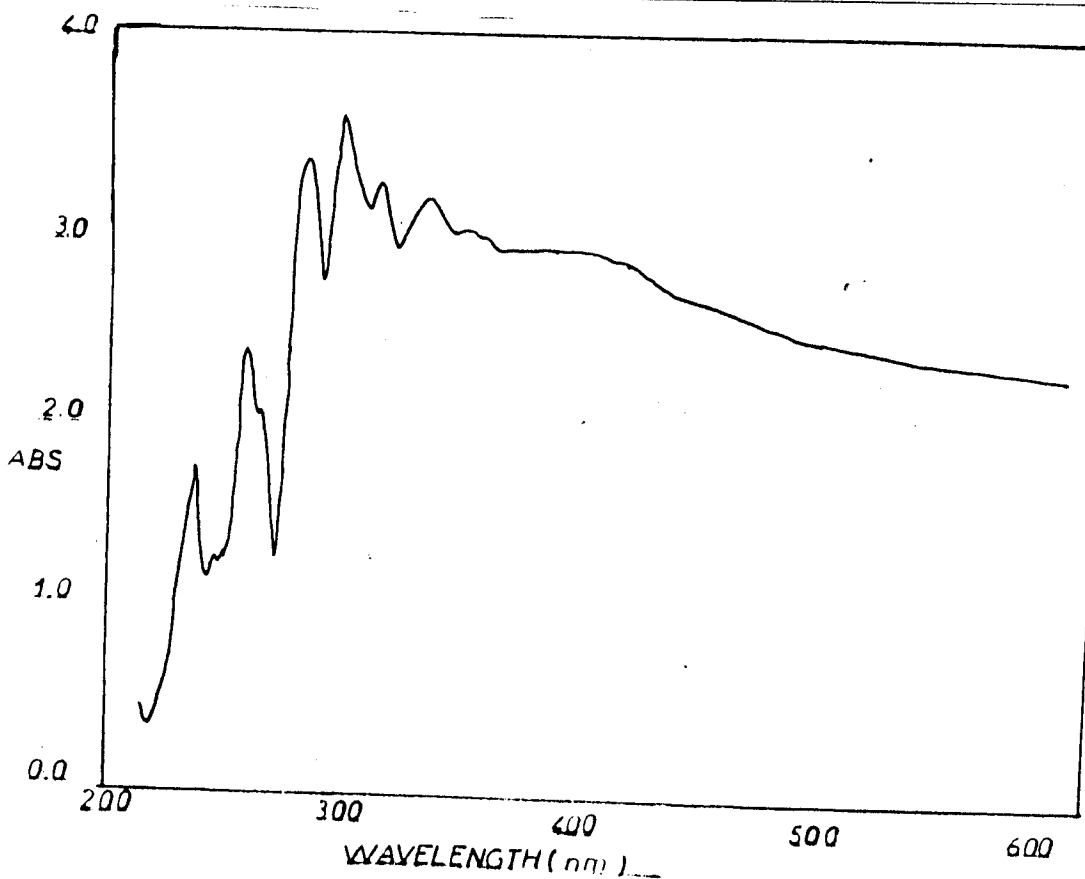


Fig. 18- Spectre visible du complexe  $[W_4O_2Cl_{14}L^7]_2Cl \cdot 1/2EtOH \cdot 4H_2O$  dans le Nujol

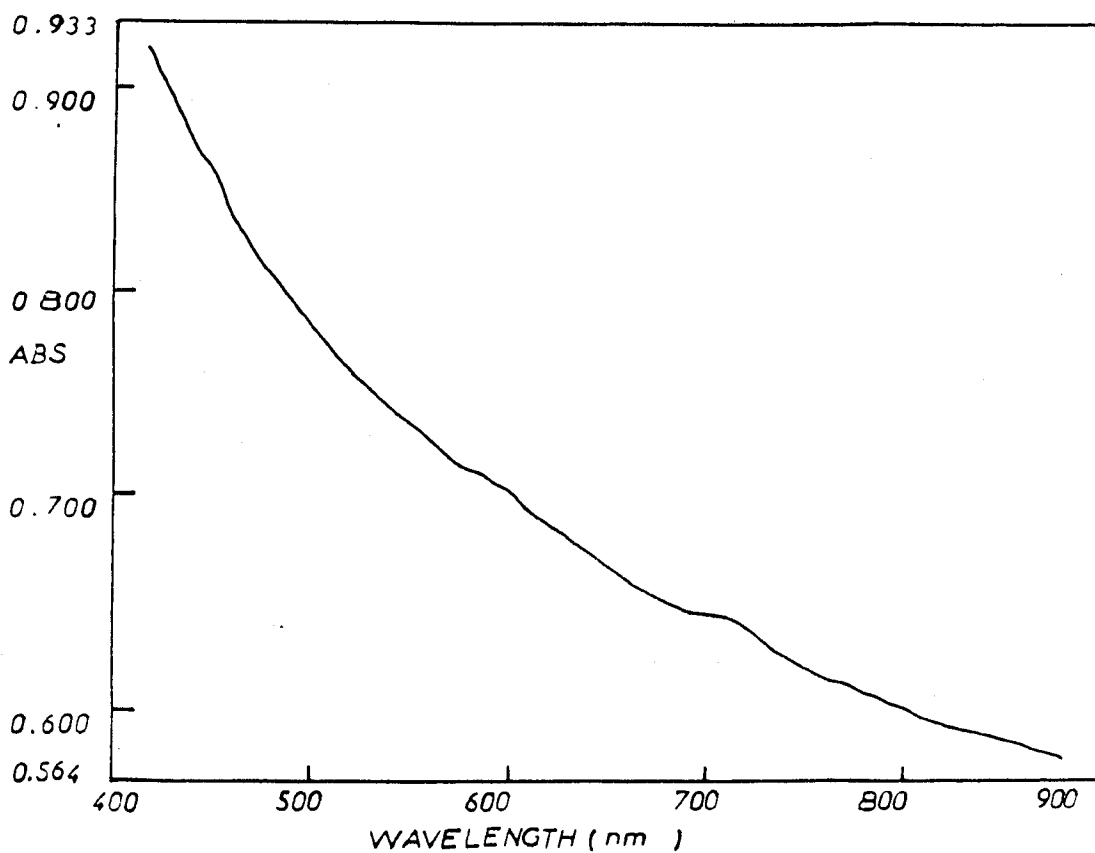
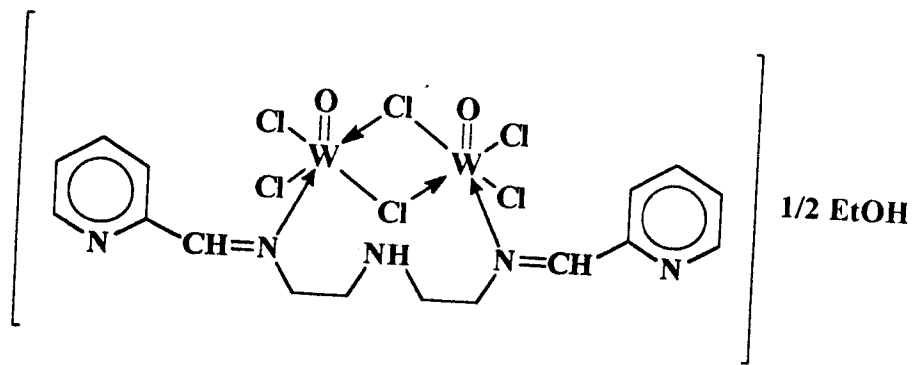
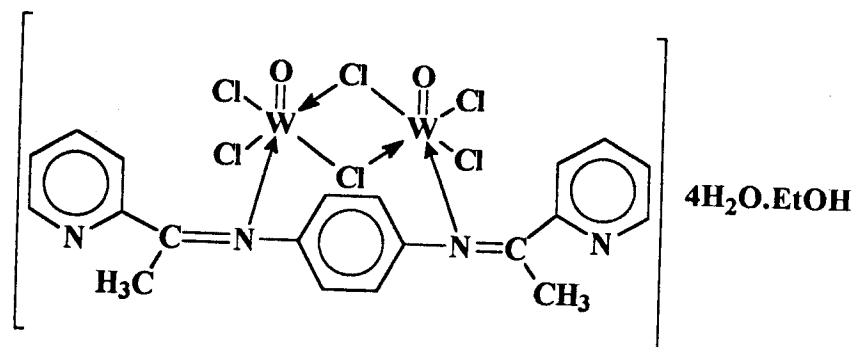


Fig. 19- Spectre UV du complexe  $[W_4O_2Cl_{14}L^7]_2Cl \cdot 1/2EtOH \cdot 4H_2O$  dans le Nujol.

Tous les résultats cités ci-dessus sont en accord avec les structures (27) et (28) suivantes:



$[W_2O_2Cl_6L^2]1/2EtOH$   
(27)



$[W_2O_2Cl_6L^9]EtOH.4H_2O$   
(28)

### 3- Complexes $UO_2^{2+}$ dérivés des ligands $L^1, L^2, L^3, L^4, L^5$ et $L^6$ .

La réaction "template" de l'acétate d'uranyle dihydrate avec les produits de condensation du 2,6-diformylpyridine avec l'éthylènediamine ( $L^1$ ), la diéthylènediamine ( $L^2$ ), la triéthylènetétramine ( $L^3$ ), la p-phénylènediamine ( $L^4$ ), l'o-phénylènediamine ( $L^5$ ) et ou la 3.6-dioxaoctane-1,8-diamine ( $L^6$ ) dans une solution éthanolique a permis d'isoler de nouveaux complexes d'uranyle de nature polymérique.

Les résultats d'analyses élémentaires avec les propriétés physiques sont reportés dans le (Tableau 16). Tous les complexes solides isolés possèdent des points de fusion élevés, ils sont très stables à l'air libre.

Par ailleurs la majorité de ces derniers sont insolubles dans les solvants organiques usuels, seuls quelques uns sont solubles dans le DMSO et le DMF. ~~Cela peut être aussi expliqué par la substitution des ions chlorures par ces solvants et non à la solubilité.~~ L'insolubilité des complexes d'uranyle confirment la nature polymérique de leurs structures. Contrairement à nos travaux précédents, où les complexes solides d'uranyle, à l'exception de ceux isolés en utilisant un milieu tamponné en acétate de sodium ont des structures monomères et sont facilement solubles dans le DMSO et dans le DMF.

La formation de nos présents complexes d'uranyle de nature polymérique, possédant un pont hydroxo est dûe à la basicité du milieu ( $pH > 8$ ) [67-69]. En effet la présence des amines facilite la formation des complexes hydroxo, et leurs effets sont similaires à celui d'acétate de sodium employé dans la synthèse des complexes d'uranyle déjà isolés. Par conséquent, nous pouvons confirmer que la formation de ces derniers avec un pont hydroxo dépend essentiellement du pH du milieu.



TABLAU 16: RESULTATS PYSIQUES ET ANALYTIQUES DES COMPLEXES D'URANYLE (VI) DERIVES DU 2,6-DIFORMYLPYRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (p-PED), (o-PED) et (DODA).

Complexe	Couleur	F °C	% Calc. %(Exp.)			Transfert de charge (nm)	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M)	$\Lambda_m^*$ Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
			C	H	U			
$[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{Ac})_2\text{L}^1 \cdot (\text{EtOH})_3] \cdot \text{EtOH}$	Jaune foncé	>300	30.2 (29.3)	4.2 (4.1)	39.8 (38.9)	340	Diamag.	-
$[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4(\text{Ac})_2\text{L}^2 \cdot (\text{EOH})_3] \cdot \text{EtOH}$	Marron	>300	25.8 (24.8)	3.9 (3.7)	45.1 (44.6)	363	"	-
$[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4(\text{Ac})_2\text{L}^3 \cdot (\text{EtOH})_{2.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$	Jaune foncé	>300	25.7 (25.6)	4.1 (3.5)	43.6 (43.2)	344	"	-
$[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{Ac})_2\text{L}^4 \cdot (\text{EtOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	Marron foncé	>300	34.2 (34.6)	3.7 (3.4)	37.7 (37.0)	368	"	-
$[(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_4(\text{Ac})_4\text{L}^5 \cdot (\text{EtOH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$	Jaune	>300	24.8 (25.6)	3.2 (3.1)	46.7 (46.3)	354	"	3.92
$[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4(\text{Ac})_2\text{L}^6 \cdot (\text{EtOH})_3] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Jaune foncé	>300	26.1 (25.6)	4.0 (3.5)	43.1 (43.4)	360	"	-

\*: DMSO

Les spectres IR, dans KBr de tous les complexes  $UO_2^{2+}$  (Figs. 20-23) montrent l'apparition d'une nouvelle bande dans la région  $1643-1624\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au groupement azométhine (C=N), et l'absence du groupement carbonyle du 2,6-diformylpyridine. Ce comportement conclut, l'évidence de la condensation des amines avec la 2,6-diformylpyridine formant la base de Schiff. L'observation du groupement azométhine à des longueurs d'ondes inférieures suggère la participation du groupement (C=N) dans la liaison.

Ils présentent une forte bande dans la région  $3446-3425\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration  $\nu(\text{OH})$ . Cette bande est due aux solvants  $H_2O$ , ou  $EtOH$ , ou les deux à la fois, ainsi qu'aux ponts hydroxo. L'observation de la bande forte dans la région  $1170-1160\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration  $\nu(\text{OH})$  prouve l'existence du pont hydroxo dans ces complexes solides isolés. Cependant l'insolubilité de ces derniers dans le DMSO et le DMF a empêché la confirmation de l'existence du pont hydroxo en RMN<sup>1</sup>H.

Les modes de valence et de déformation de la bande C-H sont observés respectivement dans les régions  $3000-2900\text{ cm}^{-1}$  et dans la région de  $1390-1370\text{ cm}^{-1}$  [70]. L'apparition de nouvelles bandes à  $1600$ ,  $610$  et  $430\text{ cm}^{-1}$  indiquent la coordination de l'azote de la pyridine à l'ion uranyle. La bande à  $320\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration  $\nu(\text{U-N})$  [61]. L'acétate réagit comme ligand monodenté dans tous les complexes. La différence ( $79-118\text{ cm}^{-1}$ ) entre  $\nu_s \text{Ac}^-$  ( $1438-1457\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_{as} \text{Ac}^-$  ( $1540-1568\text{ cm}^{-1}$ ) confirme sa participation comme ligand monodenté [71].

*avant a celle a ...  
a la suite de  
1540-1568*





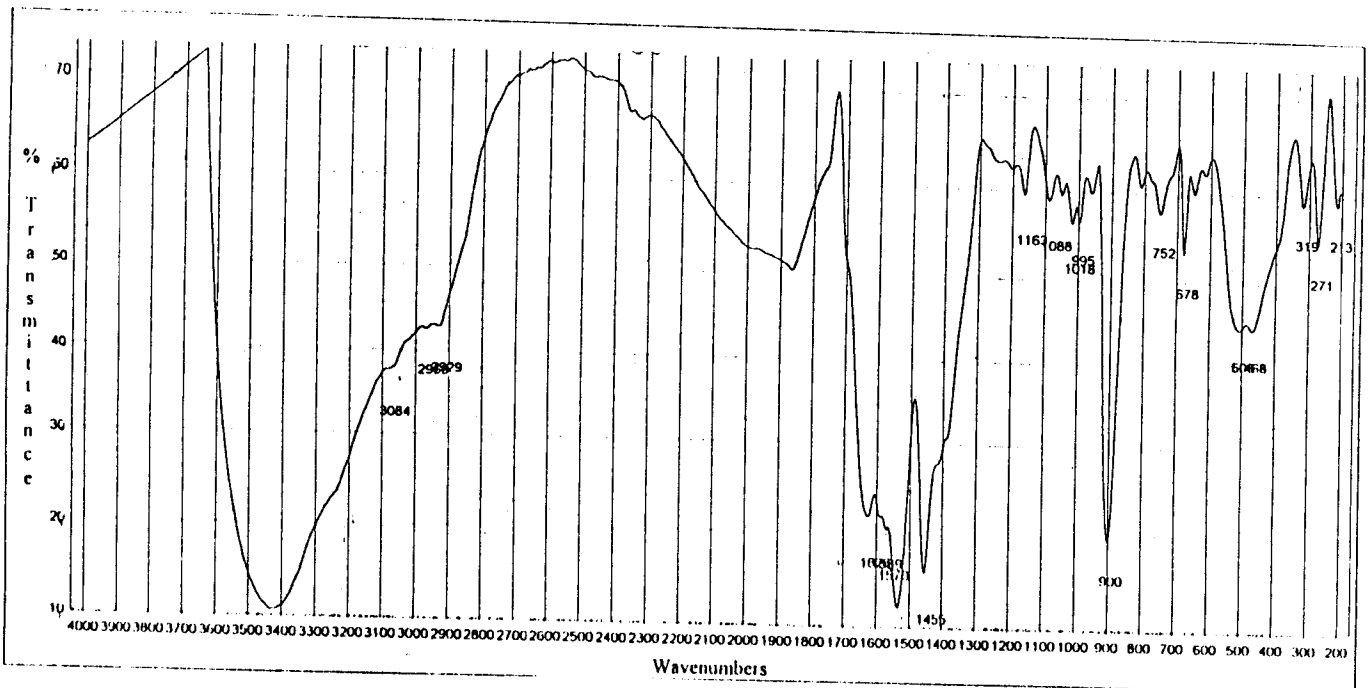


Fig. 20- Spectre IR, du complexe  $[(UO_2)_2(OH)_2(Ac)_2L^1.(EtOH)_3]EtOH$  dans KBr.

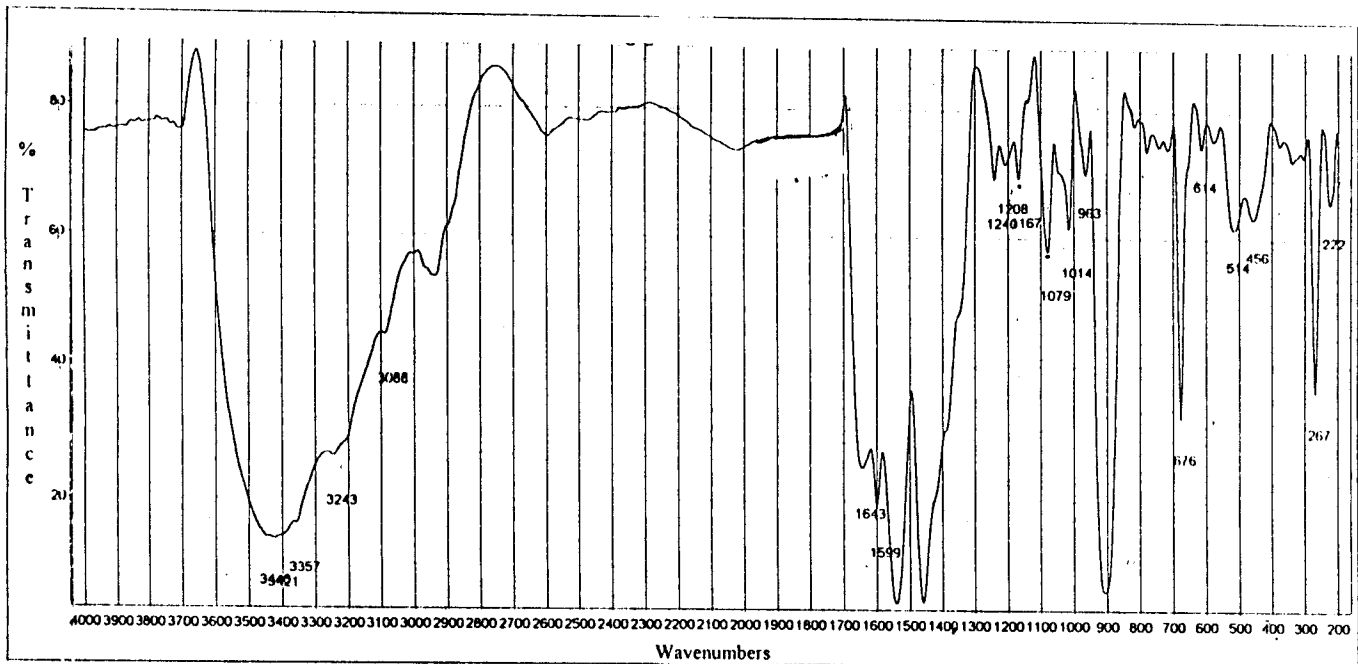


Fig. 21- Spectre IR, du complexe  $[(UO_2)_3(OH)_4(Ac)_2L^2'.(EtOH)_3]EtOH$  dans KBr.

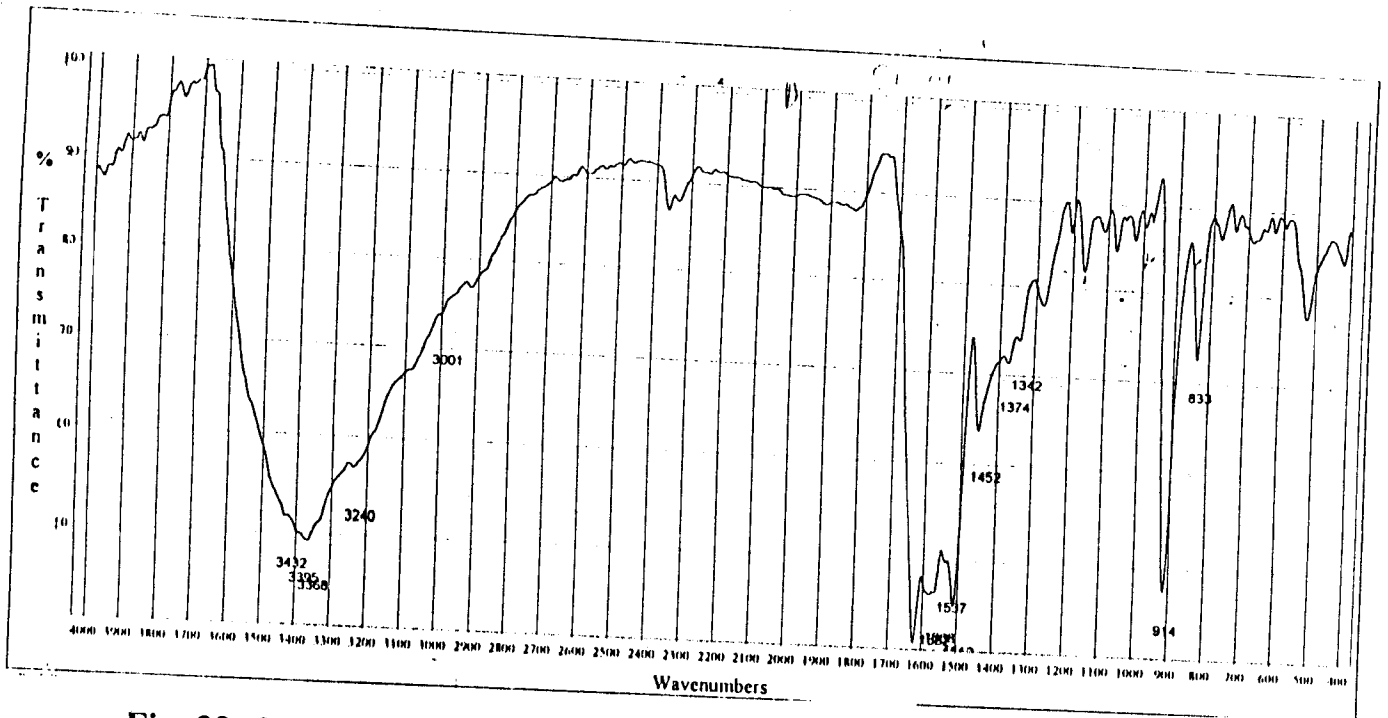


Fig. 22- Spectre IR, du complexe  $[(UO_2)_2(OH)_2(Ac)_2L^{4+} \cdot (EtOH)_3 \cdot H_2O]$  dans KBr.

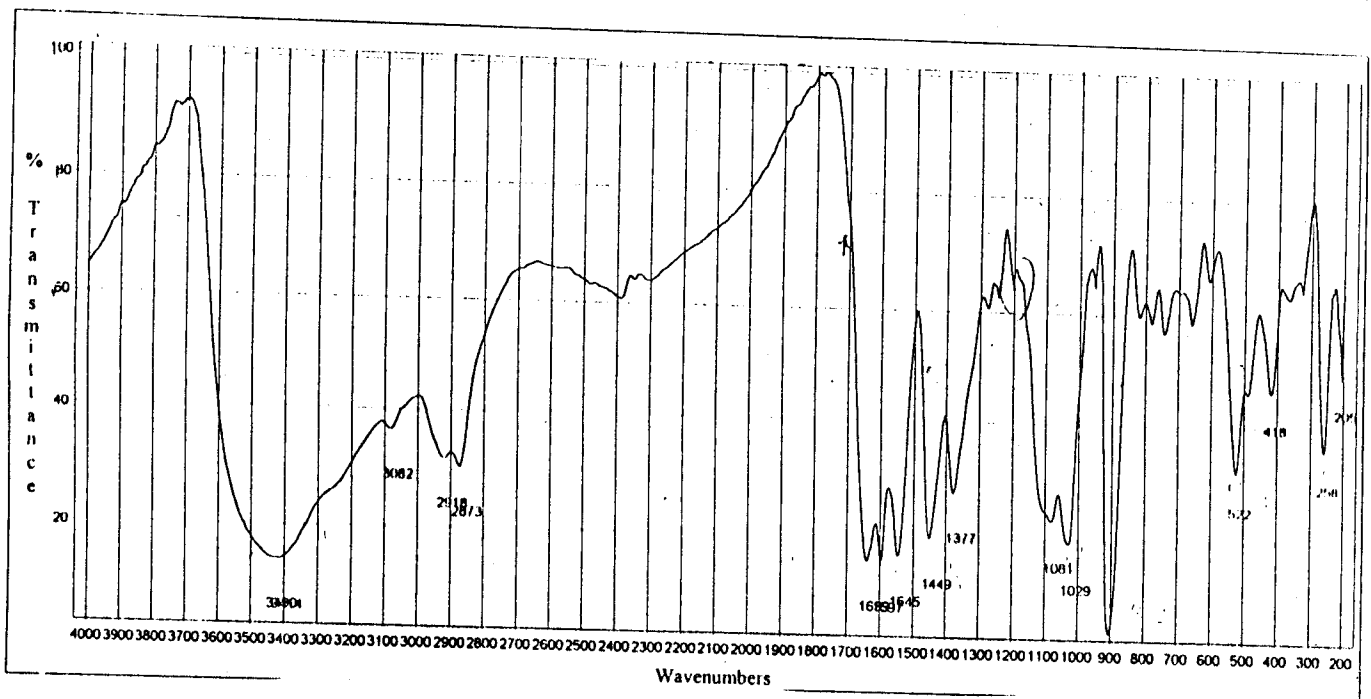


Fig. 23- Spectre IR, du complexe  $[(UO_2)_3(OH)_4(Ac)_2L^{6+} \cdot (EtOH)_3] \cdot 1.1/2H_2O$  dans KBr.

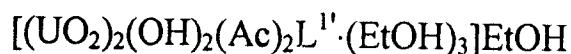
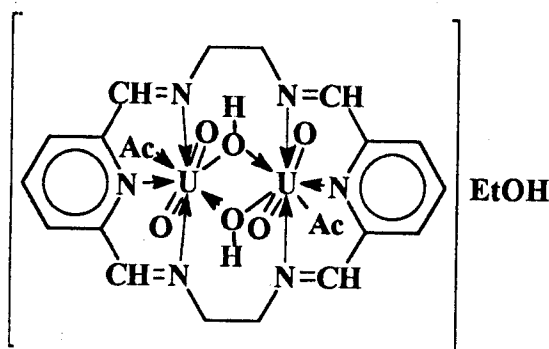
Les spectres IR des complexes d'uranyle présentent de fortes bandes dans les régions 899-911, 810-833 et 258-275  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations de valences  $\nu_3$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_4$  de l'ion uranyle. Les valeurs des fréquences de  $\nu_3$  sont utilisées pour calculer la constante de force ( $F_{\text{U-O}}$ ) par l'équation de

$$\text{McGLynn's } F_{\text{U-O}} = \frac{14,189 \nu_3^2}{(1307)^2} [72].$$

La constante de force obtenue pour chaque complexe est utilisée dans la relation  $R_{\text{U-O}} = 1.08 F^{-1/3} + 1.17$  donnée par Jones [73] pour estimer la longueur de liaison U-O en Å. Les calculs obtenus pour  $F_{\text{U-O}}$  (6.713-6.893 *mdyne* /Å) et  $R_{\text{U-O}}$  (1.738-1.742 Å) (Tableau 17) sont en bon accord avec les résultats trouvés dans les mesures cristallographiques pour les différents complexes d'uranyle.

Les spectres visibles des complexes d'uranyle (Figs. 24-27) ne présentent aucune bande après 20.000  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui confirme que ces complexes contiennent plus de quatre groupements dans le plan équatorial [74-75].

A la suite de tous les résultats cités ci-dessus, les structures suivantes (29-32) sont suggérées.



(29)

TABLEAU 17: RESULTATS SPECTROSCOPIQUES IR, CONSTANTES DE FORCE ET DISTANCES DE LIAISON, DU GROUPEMENT O=U=O DES COMPLEXES D'URANYLES DERIVES DES LIGANDS L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, L<sup>6</sup>.

Complexe	O=U=O (cm <sup>-1</sup> )				F <sub>U-O</sub> mdynes/Å	R <sub>U-O</sub> Å
	v <sub>3</sub>	v <sub>1</sub>	v <sub>4</sub>	v <sub>4</sub>		
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ·(EtOH) <sub>3</sub> ]EtOH	900	815	275		6.728	1.742
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ·(EOH) <sub>3</sub> ]EtOH	905	820	267		6.803	1.740
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ·(EtOH) <sub>2.5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	911	833	258		6.893	1.738
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ·(EtOH) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]	899	810	267		6.713	1.743
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (Ac) <sub>4</sub> L <sup>5</sup> ·(EtOH) <sub>4</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	911	820	258		6.893	1.738
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ·(EtOH) <sub>3</sub> ]·1/2H <sub>2</sub> O	905	825	258		6.803	1.740

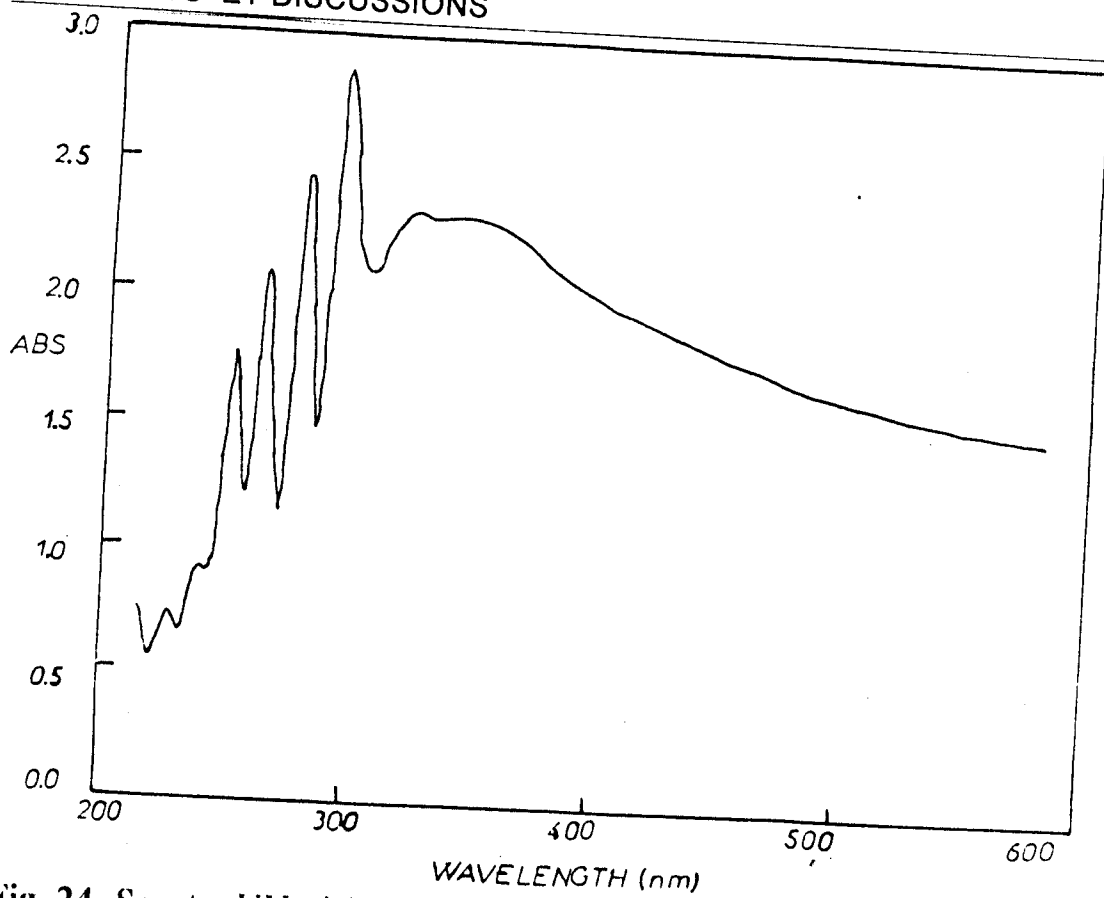


Fig. 24- Spectre UV-visible du complexe  $[(UO_2)_2(OH)_2(Ac)_2L''.(EtOH)_3]EtOH$  dans le Nujol

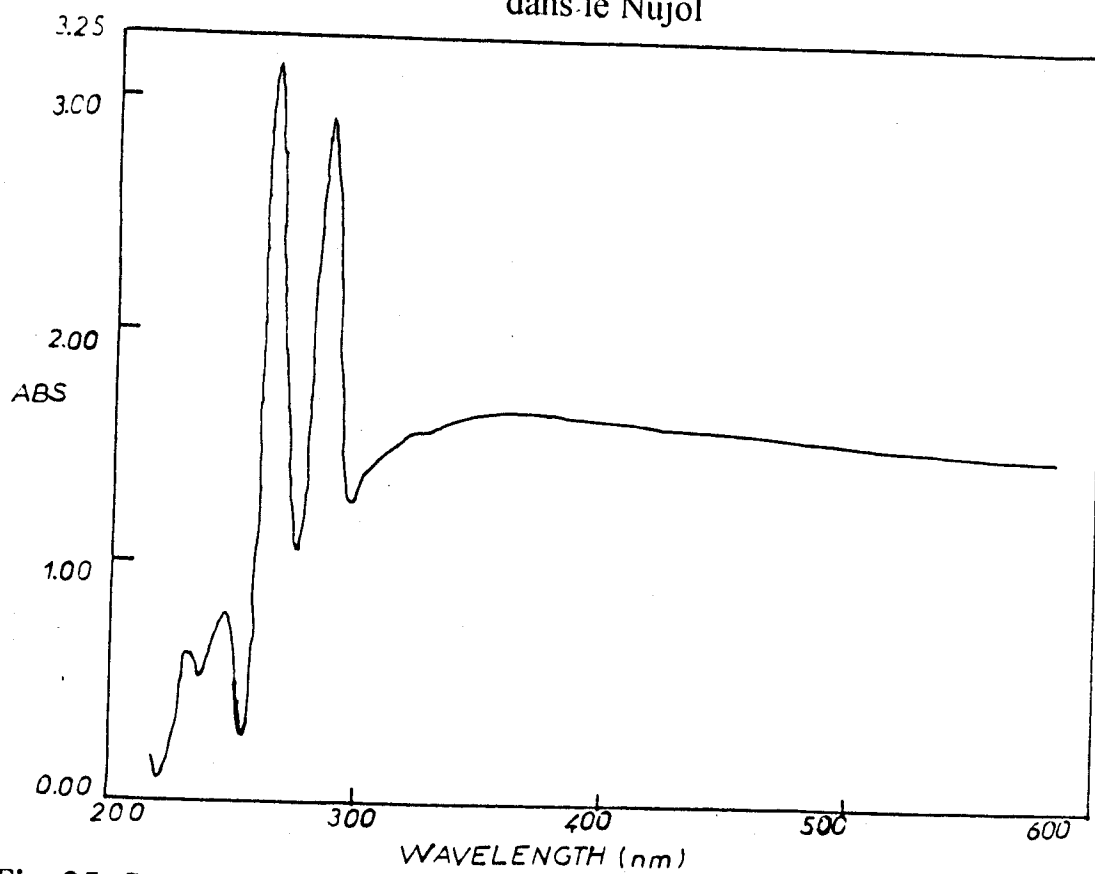
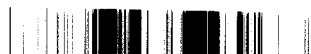


Fig. 25- Spectre UV-visible du complexe  $[(UO_2)_3(OH)_4(Ac)_2L^{2'}.(EOH)_3]EtOH$  dans le Nujol.



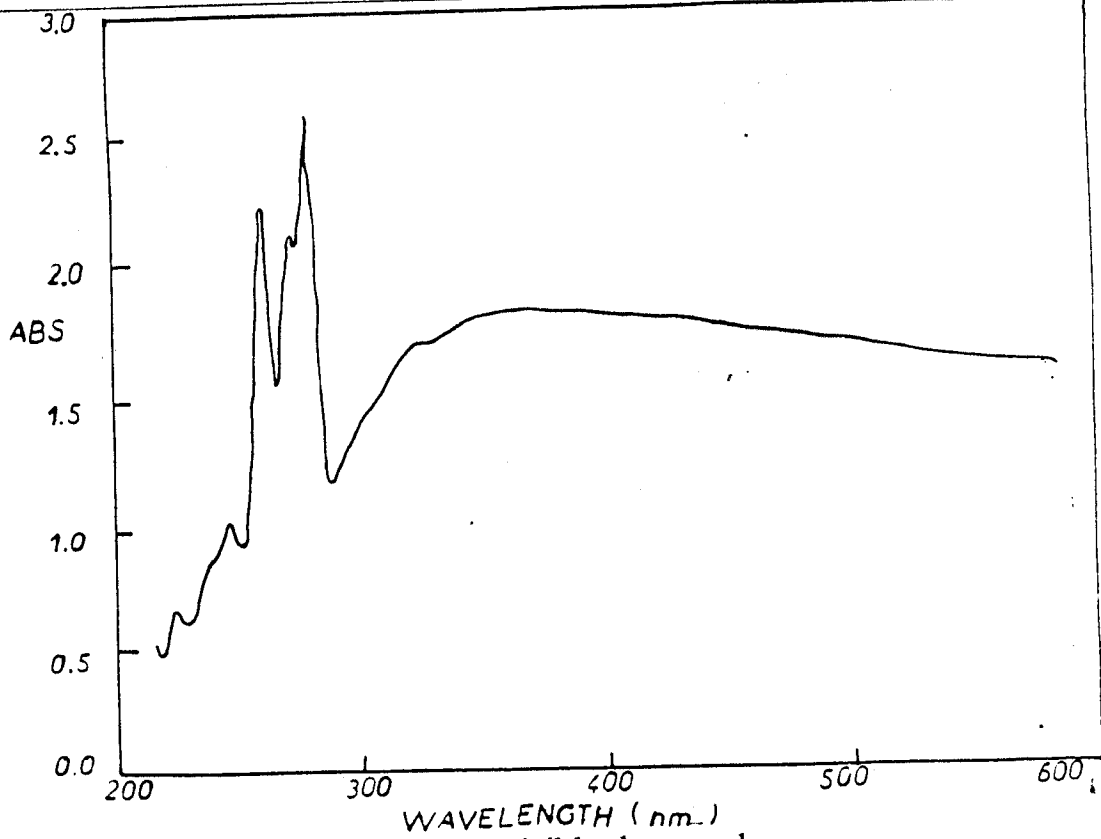


Fig. 26-Spectre UV-visible du complexe

$[(UO_2)_2(OH)_2(Ac)_2L^4.(EtOH)_3.(H_2O)]$  dans le Nujol.

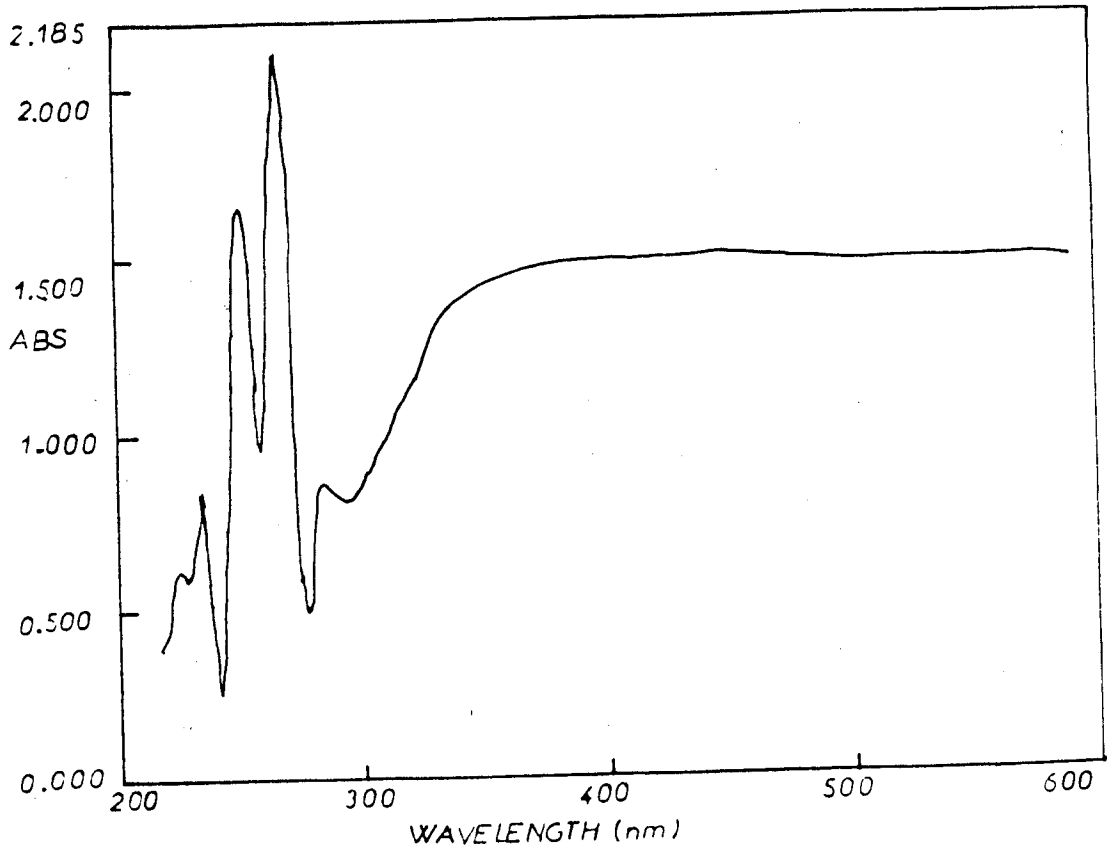
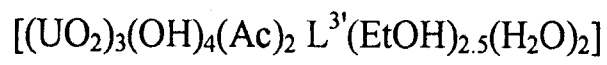
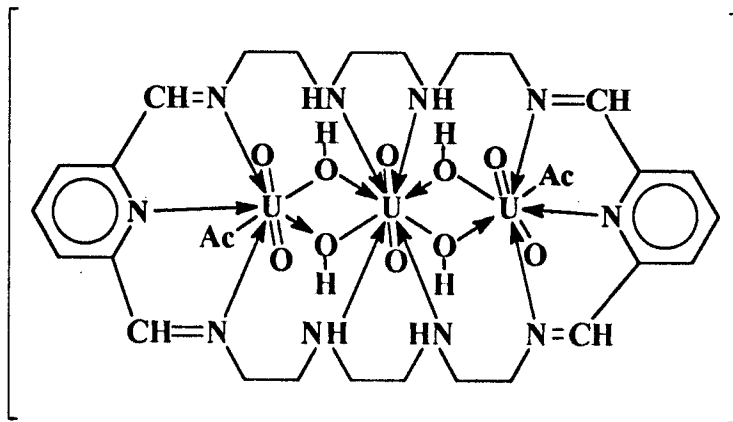


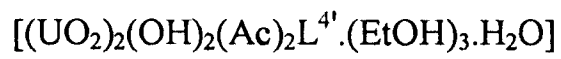
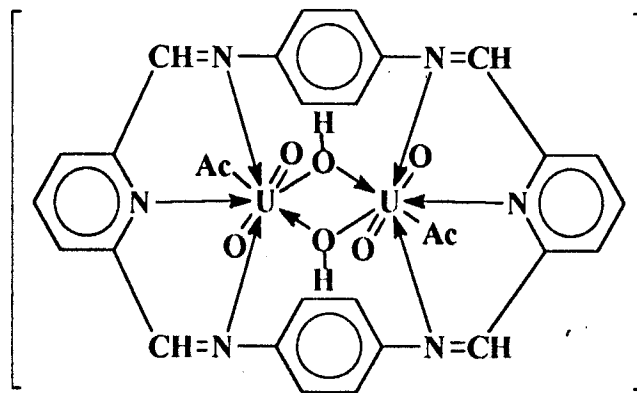
Fig. 27-Spectre UV-visible du complexe

$[(UO_2)_3(OH)_4(Ac)_2L^6.(EtOH)_3]1.1/2H_2O$  dans le Nujol.



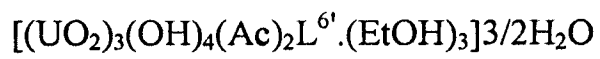
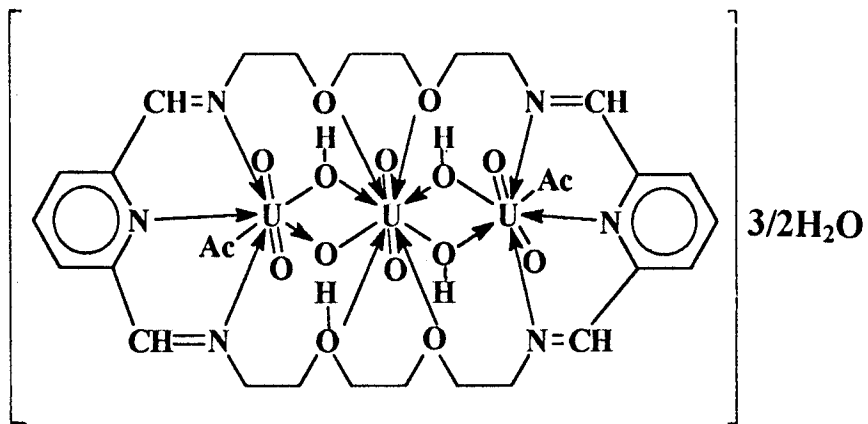


(30)



(31)





(32)





#### 4- Complexes $\text{UO}_2^{2+}$ dérivés des ligands $L^{7'}$ , $L^{8'}$ , $L^{9'}$ , $L^{10'}$ et $L^{12'}$

La réaction "template" de dihydrate d'acétate d'uranyle avec les produits de condensation du 2,6-diacétylpyridine avec l'éthylènediamine ( $L^{7'}$ ), la diéthylènediamine ( $L^{8'}$ ), la triéthylènetétramine ( $L^{9'}$ ), la p-phénylènediamine ( $L^{10'}$ ), l'o-phénylènediamine ( $L^{11'}$ ) et ~~ou~~ la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine ( $L^{12'}$ ) dans une solution éthanolique a été effectuée. Ces complexes sont similaires à ceux des complexes isolés à partir du 2,6-diformylpyridine, ils contiennent également un pont hydroxo, et ont des structures de nature polymérique. Les neufs complexes solides isolés ont des points de fusion élevés ( $>300^\circ\text{C}$ ) et sont très stables à l'air libre.

La majorité des complexes d'uranyle sont insolubles dans la plupart des solvants organiques communs, cependant certains d'entre eux sont solubles dans le DMSO et le DMF. Leur insolubilité ainsi que leur point de fusion élevé confirment leur nature polymérique qui est dûe au pH élevé du mélange réactionnel (Tableau 18).

La présence en IR des bandes fortes à  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  et  $1111-1128 \text{ cm}^{-1}$  relatives aux vibrations  $\nu(\text{OH})$  est une évidence de l'existence du pont hydroxy OH dans les complexes d'uranyle. L'existence du ligand macrocyclique coordonné à l'ion uranyle est confirmée d'une part par l'absence en IR de deux bandes carbonyles du 2,6-diacétylpyridine et d'autre part par l'apparition d'une nouvelle bande à  $\sim 1638 \text{ cm}^{-1}$  relative à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Ceci prouve la condensation complète du 2,6-diacétylpyridine avec les amines correspondantes.



TABLEAU 18: RESULTATS PYSIQUES ET ANALYTIQUES DES COMPLEXES D'URANYLE (VI) DERIVES DU 2,6-DIACETYLPIRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), ( p-PED) et (DODA).

Complexe	Couleur	F °C	%Calc. %(Exp.)			Transfert de charge (nm)	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M)	$\Lambda_m^*$ Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
			C	H	U			
$[(\text{UO}_2)_5(\text{OH})_8(\text{Ac})_2\text{L}^7]10\text{H}_2\text{O}$	Marron	>300	14.4 (13.7)	2.8 (2.7)	55.1 (55.0)	363	Diamag.	-
$[(\text{UO}_2)_6(\text{OH})_{10}(\text{Ac})_2\text{L}^8]1/2\text{EtOH}.6\text{H}_2\text{O}$	Marron clair	>300	14.9 (14.1)	2.7 (3.4)	57.1 (56.3)	360	"	-
$[(\text{UO}_2)_6(\text{OH})_{10}(\text{Ac})_2\text{L}^9]1\text{EtOH}.6\text{H}_2\text{O}$	Marron	>300	16.6 (16.3)	3.1 (3.2)	54.7 (53.9)	368	"	-
$[(\text{UO}_2)_5(\text{OH})_4(\text{Ac})_2\text{L}^{10}]1\text{EtOH}.6\text{H}_2\text{O}$	Marron	>300	26.7 (26.0)	3.4 (3.8)	44.1 (43.9)	368	"	23.6
$[(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_4(\text{Ac})_4\text{L}^{12}]6\text{H}_2\text{O}$	Marron foncé	>300	22.3 (22.4)	3.5 (2.7)	46.6 (46.0)	378	"	23.5

\*: DMSO.

La présence des solvants H<sub>2</sub>O, ou EtOH, ou les deux à la fois autour de l'ion uranyle est indiquée par l'apparition d'une forte et large bande centrée à  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres IR dans le KBr des complexes d'uranyle (Figs. 28-30) présentent deux bandes dans les régions  $1525-1536 \text{ cm}^{-1}$  et  $1427-1431 \text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations  $\nu_{\text{as}} \text{ Ac}^-$  et  $\nu_{\text{s}} \text{ Ac}^-$ . Le petit écart entre ces deux bandes suggère que le groupement acétate réagit comme ligand monodenté vis-à-vis de l'ion uranyle [71]. Ils montrent deux bandes l'une à  $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$  et l'autre à  $316 \text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations  $\nu \text{U-N}$  (pyridine) et  $\nu \text{U-N}$  (amine) [61]. La présence de ces bandes indique que l'atome d'azote de la pyridine et le groupement amine participent dans la liaison.

D'autre part, les bandes observées dans les régions  $3000-2900 \text{ cm}^{-1}$  et  $1390-1370 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux modes de vibration de valence et de déformation. Ils présentent trois bandes dans les régions 898-915, 810-825 et  $261-270 \text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations de valence  $\nu_3, \nu_1, \nu_4$  de l'ion uranyle.

*du groupement C-H*

La constante de force  $F$  a été calculée pour chaque ion uranyle, en utilisant l'équation de McGlynn's [72] estimée dans l'intervalle 6.70-6.95  $\text{mdyne}/\text{\AA}$ . Les distances de la liaison U-O [73] varient entre 1.67 et 1.74  $\text{\AA}$  ceci est conforme aux résultats de la littérature (Tableau 19).

Les spectres du visible des complexes d'uranyle (Figs. 31-33) ne présentent aucune bande après  $20.000 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui prouve que les complexes ont plus de quatre groupements équatoriaux [74-75].



TABLEAU 19: RESULTATS SPECTROSCOPIQUES IR, CONSTANTES DE FORCE ET DISTANCES DE LIAISON, DU GROUPEMENT O=U=O DES COMPLEXES D'URANYLES DERIVES DES LIGANDS L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup>, L<sup>10</sup>, L<sup>12</sup>.

Complexe	O=U=O (cm <sup>-1</sup> )			F <sub>U-O</sub> mdynes/ Å	R <sub>U-O</sub> Å
	v3	v1	v4		
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>7</sup> ]10H <sub>2</sub> O	902	815	270	6.76	1.67
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>10</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>8</sup> ]1/2EtOH.6H <sub>2</sub> O	898	810	270	6.70	1.74
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>10</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>9</sup> ]EtOH.6H <sub>2</sub> O	904	815	267	6.79	1.74
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> (Ac) <sub>2</sub> L <sup>10</sup> ]EtOH.6H <sub>2</sub> O	915	825	261	6.95	1.74
[(UO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (Ac) <sub>4</sub> L <sup>12</sup> ]6H <sub>2</sub> O	902	820	268	6.76	1.74

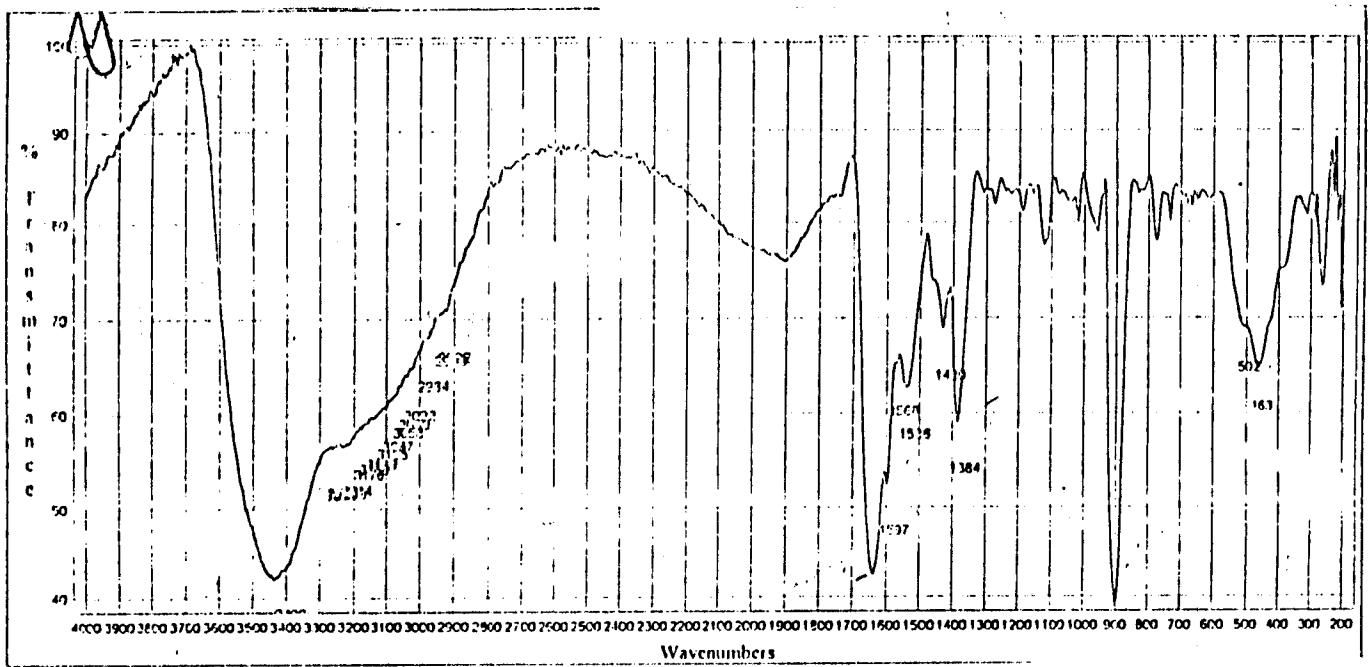


Fig. 28- Spectre IR, du complexe  $[(UO_2)_6(OH)_{10}(Ac)_2L^{8}]1/2EtOH.6H_2O$  dans KBr.

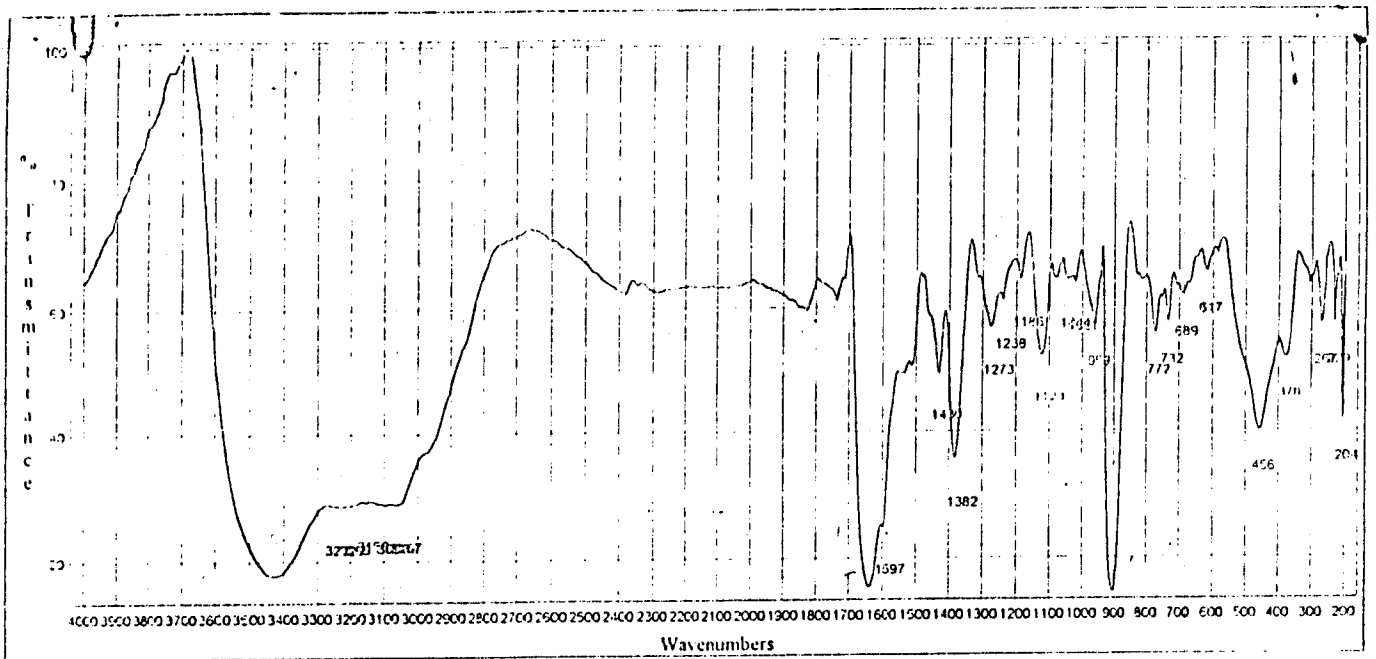


Fig. 29- Spectre IR, du complexe  $[(UO_2)_6(OH)_{10}(Ac)_2L^9]EtOH.6H_2O$  dans KBr.

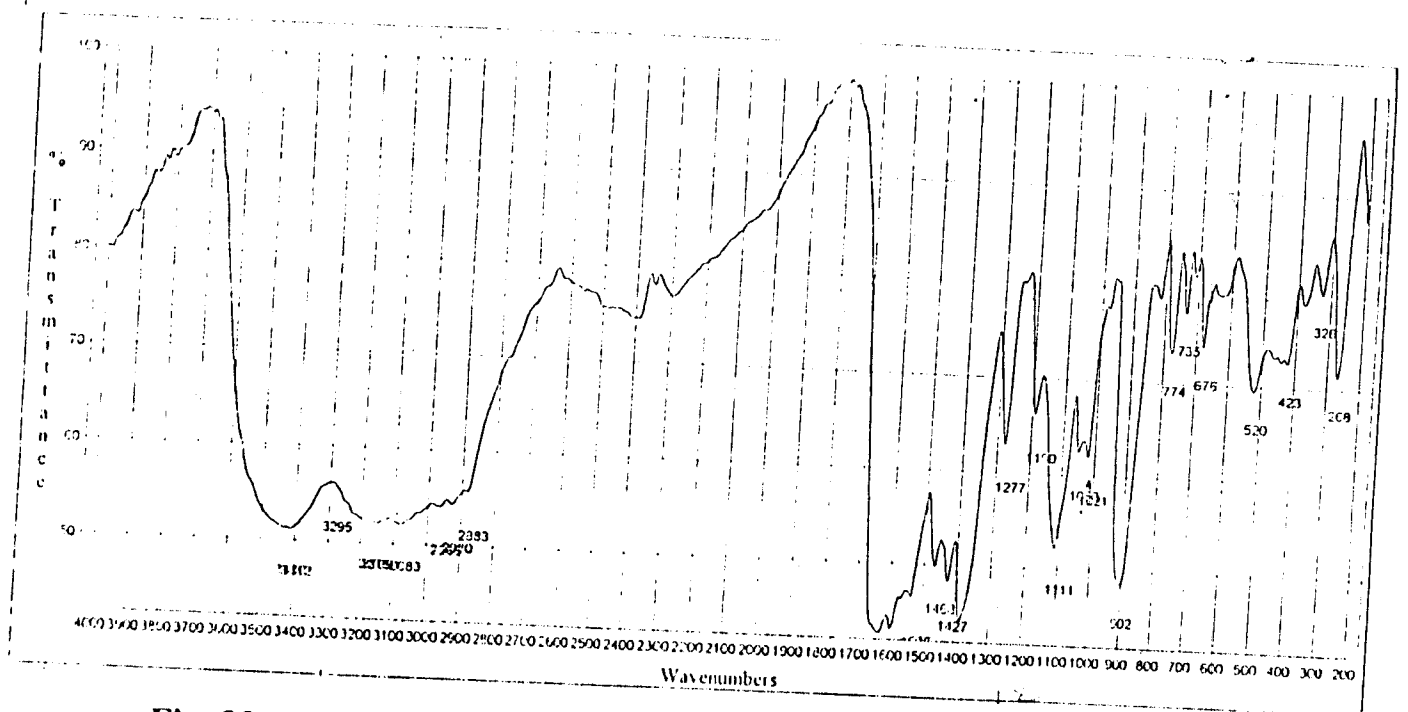


Fig. 30- Spectre IR, du complexe  $[(UO_2)_4(OH)_4(Ac)_4L^{12'}]6H_2O$  dans KBr.

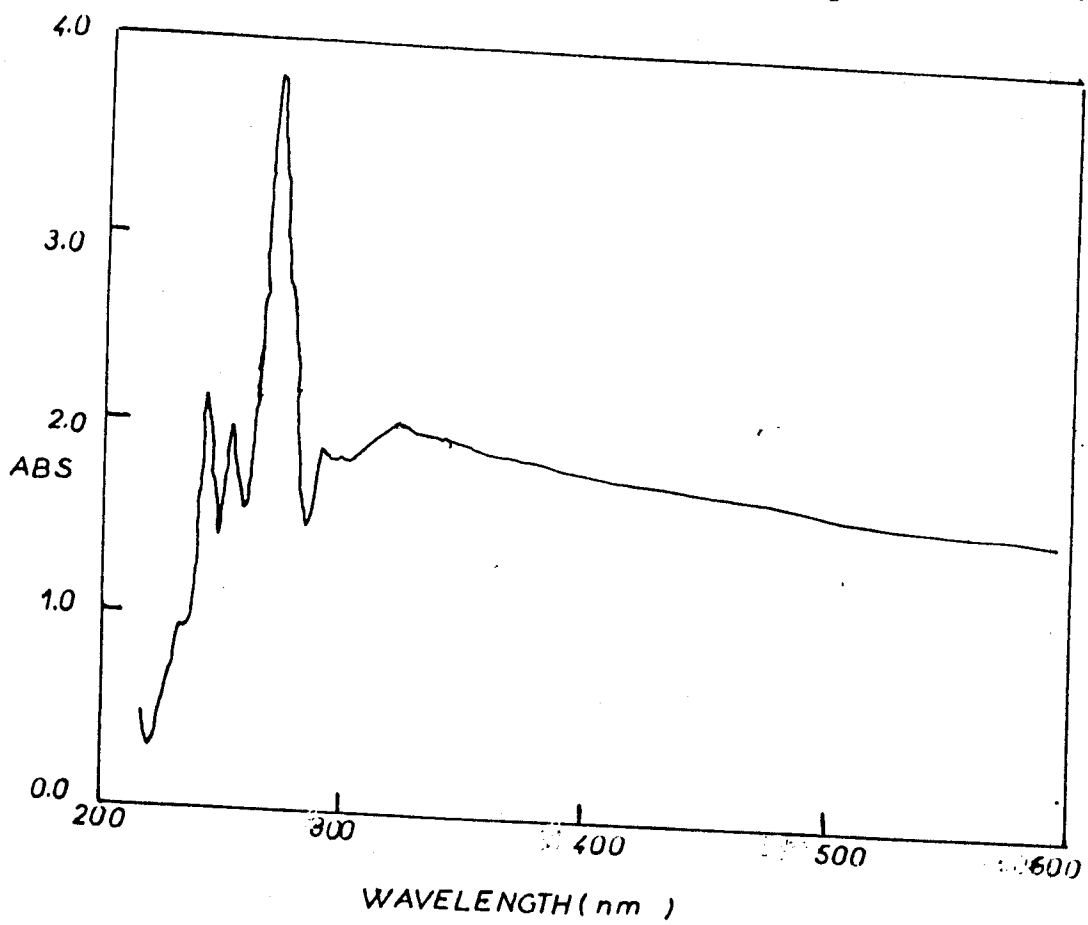


Fig. 31- Spectre visible du complexe  $[(UO_2)_6(OH)_{10}(Ac)_2L^{8'}]1/2EtOH.6H_2O$  dans le Nujol

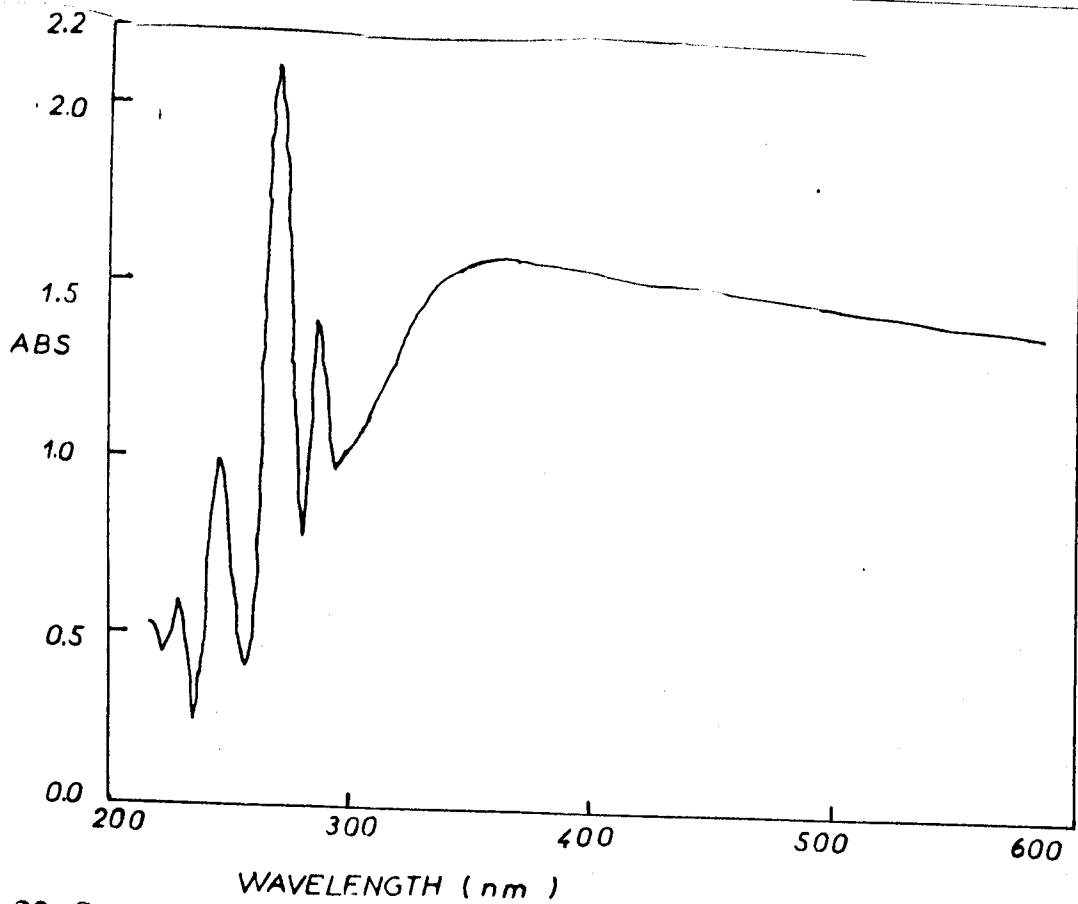


Fig. 32- Spectre visible du complexe  $[(UO_2)_6(OH)_{10}(Ac)_2 L^9]EtOH.6H_2O$  dans le Nujol.

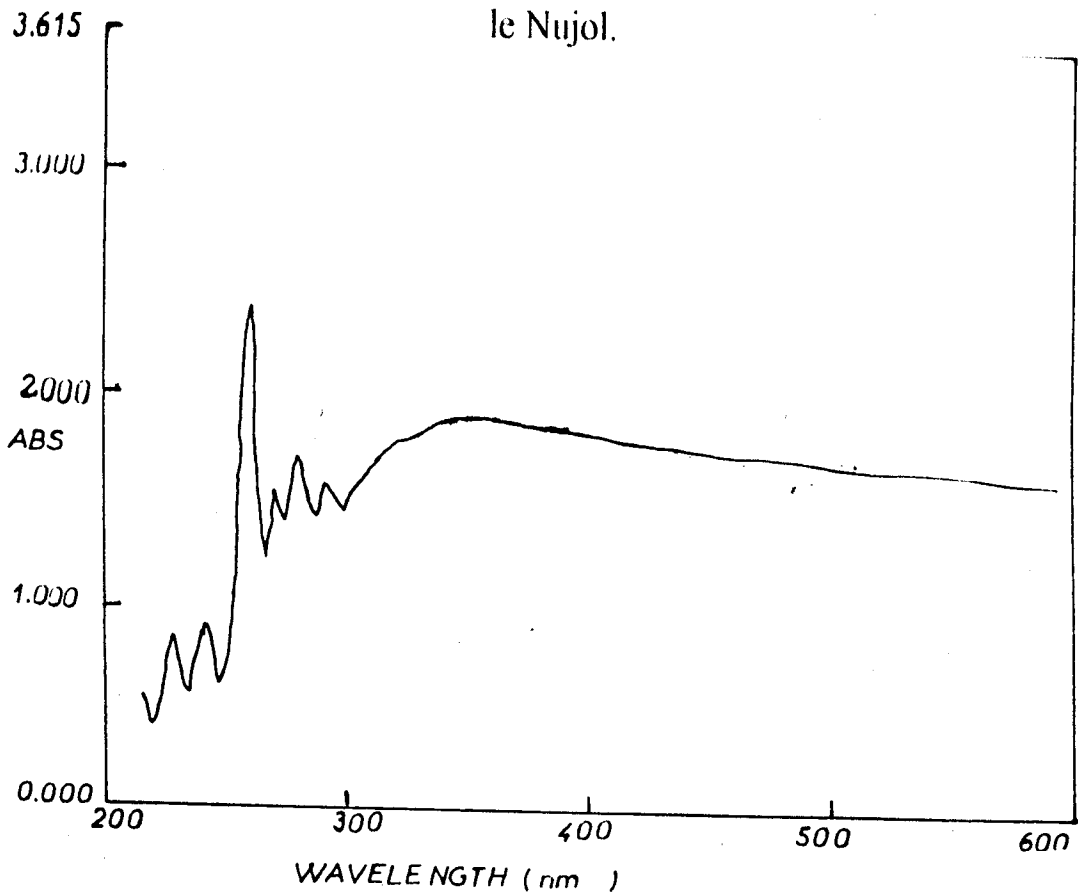
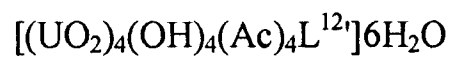
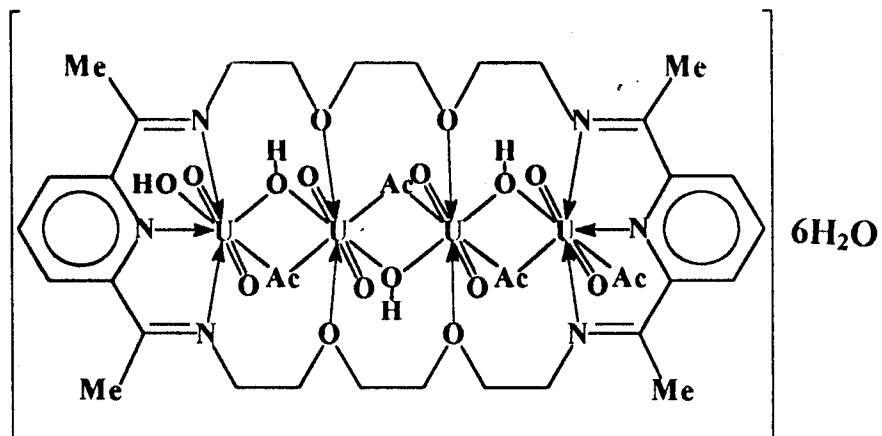


Fig. 33- Spectre visible du complexe  $[(UO_2)_4(OH)_4(Ac)_4 L^{12}]6H_2O$  dans le Nujol.



La structure (33) représente le mode de chélation pour ces types de complexes mentionnés ci-dessus.



(33)



**5- Complexes de Mo (V) dérivés de ligands L<sup>1'</sup>, L<sup>2'</sup>, L<sup>3'</sup> et L<sup>5'</sup>.**

La réaction de MoCl<sub>5</sub> avec les produits de condensation du 2,6-diformylpyridine avec l'éthylènediamine (L<sup>1'</sup>), la diéthylènetriamine (L<sup>2'</sup>), la triéthylènetétramine (L<sup>3'</sup>) et ou l'o-phénylènediamine (L<sup>5'</sup>) dans une solution éthanolique et à l'air libre en utilisant l'effet "template", donnent de nouveaux complexes polymériques.

Les résultats de leurs analyses élémentaires ainsi que leurs propriétés physiques sont reportés dans le (Tableau 20). Tous les complexes solides isolés sont stables à l'air, de couleur bleue claire, de point de fusion élevé (>300°C) et sont insolubles dans la majorité des solvants organiques.

L'insolubilité, ainsi que les points de fusion élevés suggèrent une nature polymérique de ces complexes. D'autre part les complexes de Mo(V) sont partiellement solubles dans le DMSO et DMF, et changent de couleur dans ces solvants, ce qui nous a empêché de mesurer la conductance molaire.

Les tentatives d'isoler des complexes monomères à l'air libre ont échoué et cela est dû à l'hydrolyse de MoCl<sub>5</sub>. Par conséquent tous les complexes solides isolés contiennent un pont hydroxo, et un pont chlorure autour de l'ion molybdène. L'existence du pont hydroxo dans les complexes de Mo(V) est dûe à la présence des amines qui augmentent le pH du milieu et favorisent la formation des ponts OH.



TABLEAU 20. RESULTATS PYSIQUES ET ANALYTIQUES DES COMPLEXES DE MOLYBDENE (V) DERIVES DU  
2,6- DIFORMYLPYRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET) ET (o-PED).

Complexe	Couleur	F °C	% Calc. %(Exp.)				$\mu_{\text{eff}}$ (B.M)	$\Lambda_m^*$ Ohm <sup>1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
			C	H	Mo	Cl		
[Mo <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> L <sup>1</sup> ]10H <sub>2</sub> O	Bleue foncé	>300	13.9 (13.7)	3.4 (3.6)	37.1 (36.6)	9.1 (9.2)	0.4	-
[Mo <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>10</sub> (OH) <sub>11</sub> L <sup>2</sup> ]12H <sub>2</sub> O	Bleue Vert	>300	13.6 (13.1)	3.3 (4.2)	34.5 (34.3)	18.2 (17.7)	1.12	-
[Mo <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> L <sup>3</sup> ]10H <sub>2</sub> O	Bleue Vert	>300	21.2 (20.9)	4.3 (5.1)	26.1 (25.4)	19.3 (18.7)	0.94	-
[Mo <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>11</sub> L <sup>5</sup> ]1.1/2H <sub>2</sub> O	Vert	>300	25.4 (25.8)	2.8 (2.8)	35.0 (35.2)	10.3 (10.1)	0.78	-

\* : DMSO

Les spectres IR des complexes de Mo(V) dans KBr (Figs. 34-36) montrent l'absence des groupements carbonyles du 2,6-diformylpyridine. Ceci indique bien d'une part la condensation complète de ce dernier avec les amines correspondantes, et d'autre part l'apparition d'une nouvelle bande à  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$  et une forte bande dans la région  $3500\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ , dont l'intensité et la position suggèrent une forte hydratation de ces complexes.

L'observation de plusieurs autres bandes larges et faibles à  $2300\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$  prévoit l'existence de la liaison hydrogène [76]. Cette dernière est due aux molécules d'eau et aux groupements OH formés durant l'hydrolyse de  $\text{MoCl}_5$ . L'existence d'une forte bande dans la région  $950\text{-}934 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration  $\nu(\text{M}=\text{O})$  [57]. L'apparition de cette bande est une autre évidence de l'hydrolyse de  $\text{MoCl}_5$  durant la complexation. La bande observée dans la région  $782\text{-}739 \text{ cm}^{-1}$  relative à la vibration  $\nu(\text{Mo-O-Mo})$  caractérise l'existence du pont hydroxo ou oxo [58-60] et la bande observée dans la région  $678\text{-}662 \text{ cm}^{-1}$  suggère la formation de la liaison Mo-O. Les deux bandes à  $218\text{-}204 \text{ cm}^{-1}$  et  $380\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$  observées dans le spectre IR de tous les complexes de Mo(V) sont attribuées respectivement aux vibrations  $\nu(\text{Mo-Cl})$  pont et aux vibrations  $\nu(\text{Mo-Cl})$  terminale [61].



Les valeurs faibles des moments magnétiques des complexes de Mo(V) ( $0.4\text{-}1.12 \text{ B.M.}$ ) sont similaires à celles discutées auparavant, elles indiquent l'existence de plusieurs ions de Mo(V) dans la chaîne polymérique. La distance entre ces ions Mo (V) est très faibles, et aide à la neutralisation partielle et aux couplage antiparallèle des deux spins  $S=1/2$  [59].



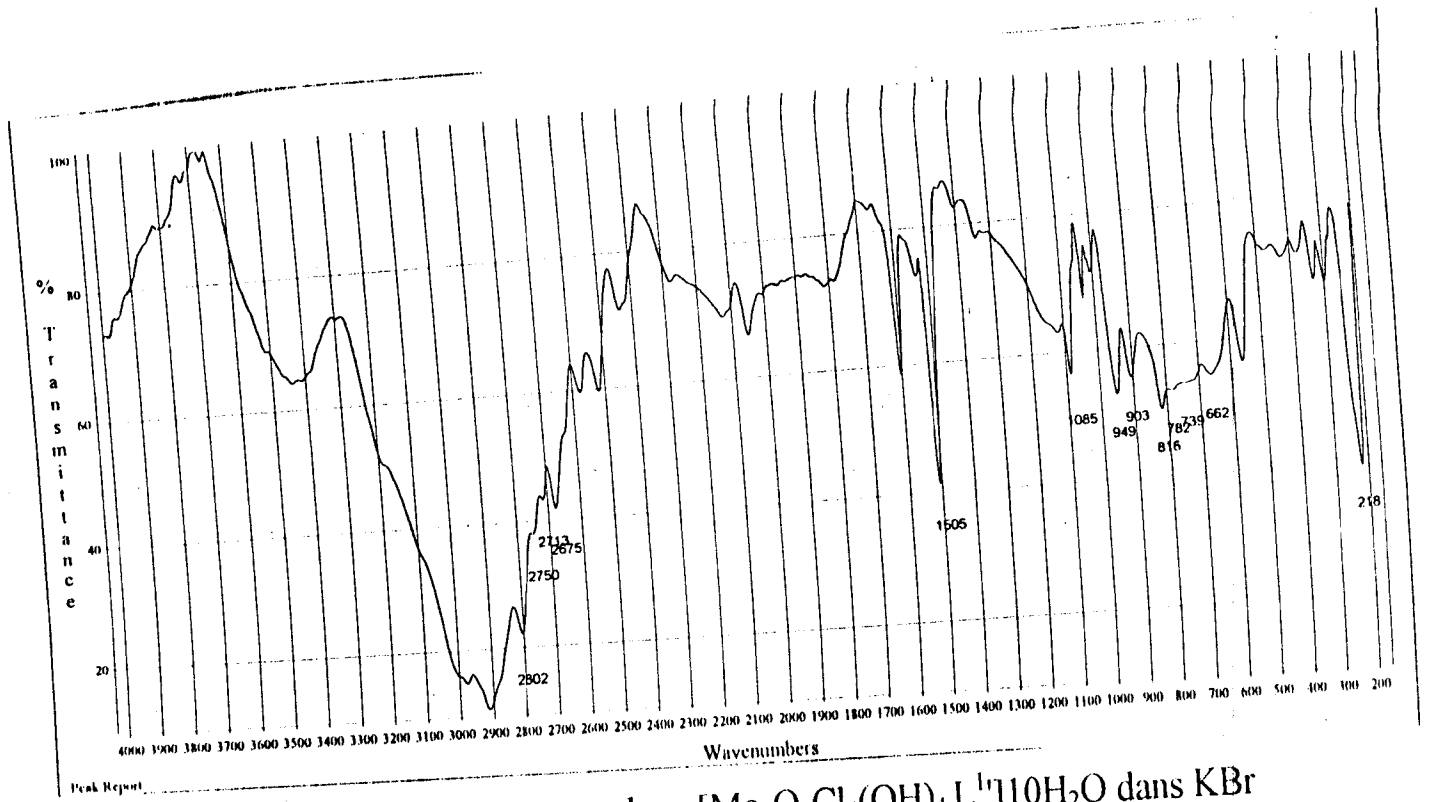


Fig. 34- Spectre IR, du complexe  $[Mo_6O_6Cl_4(OH)_4 L^1]10H_2O$  dans KBr

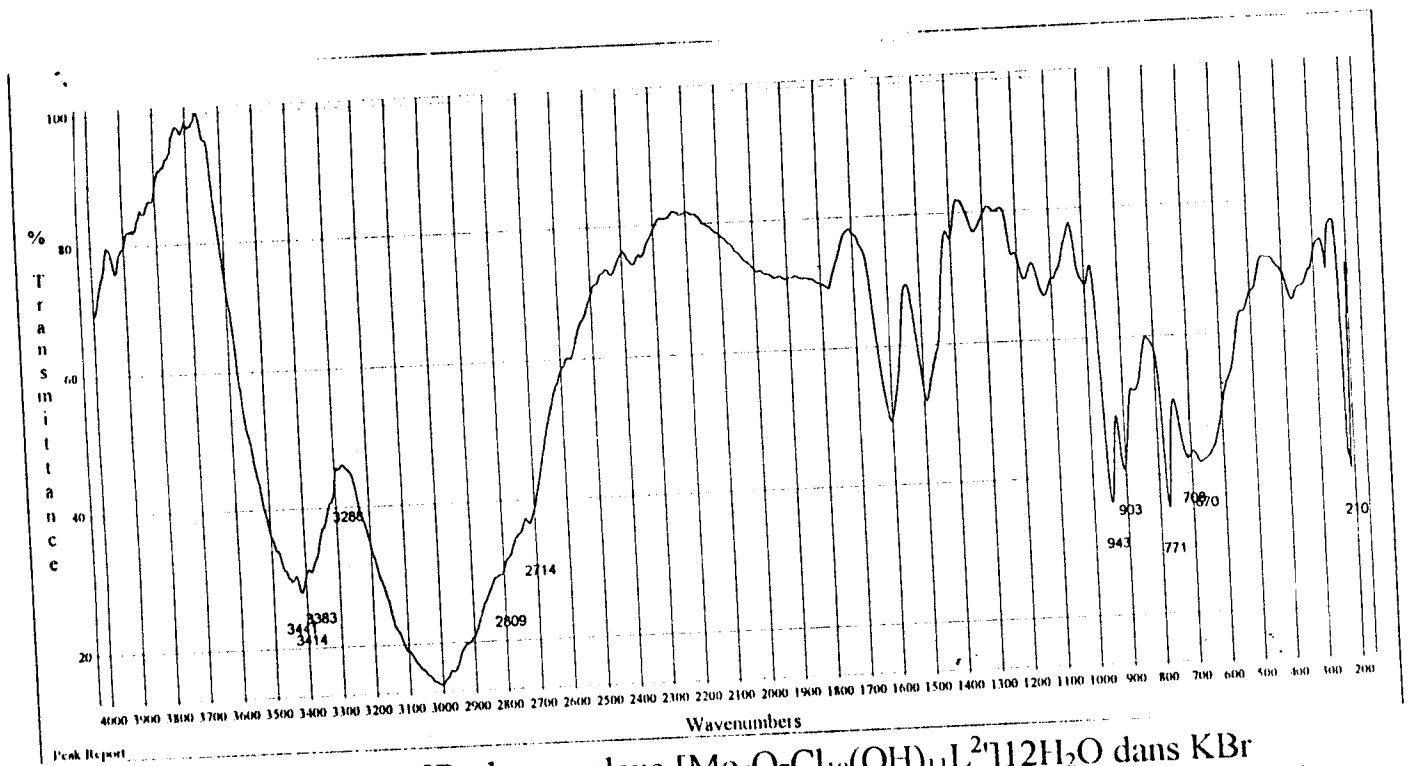


Fig. 35- Spectre IR, du complexe  $[Mo_7O_7Cl_{10}(OH)_{11}L^2]12H_2O$  dans KBr



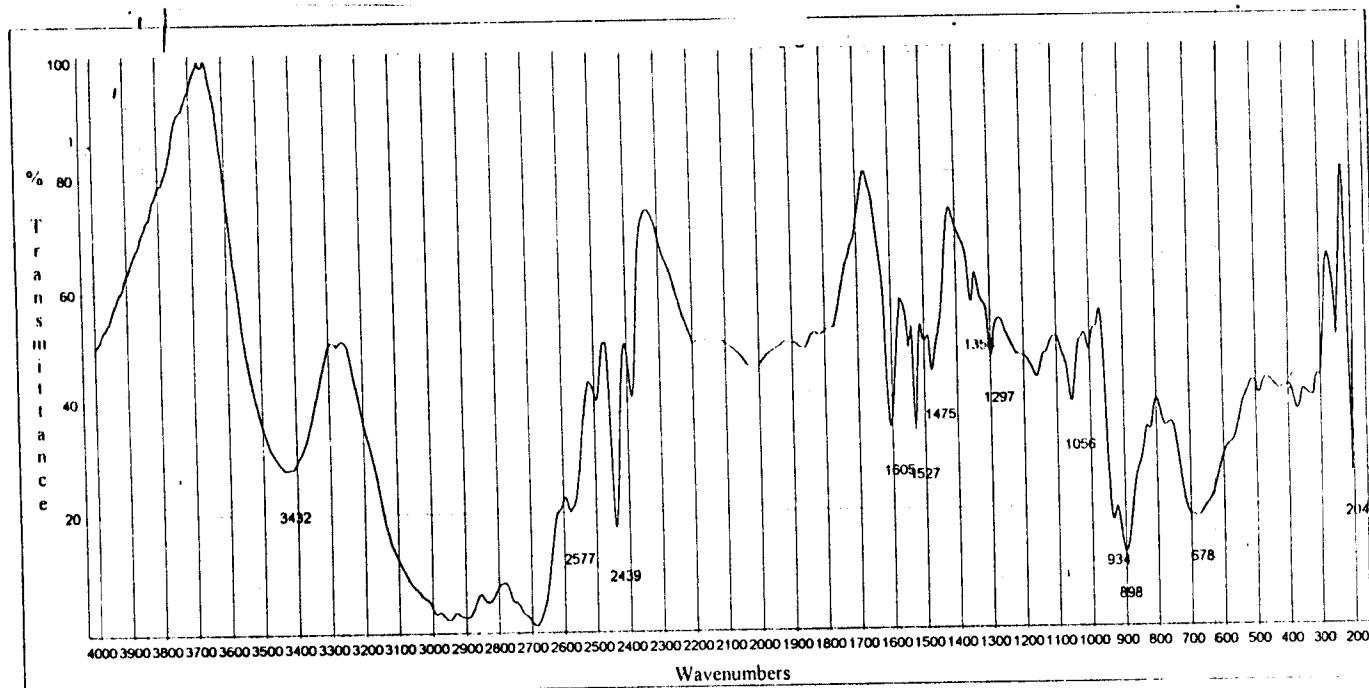


Fig. 36- Spectre IR, du complexe  $[Mo_4O_4Cl_8(OH)_4L^3]^+10H_2O$  dans KBr

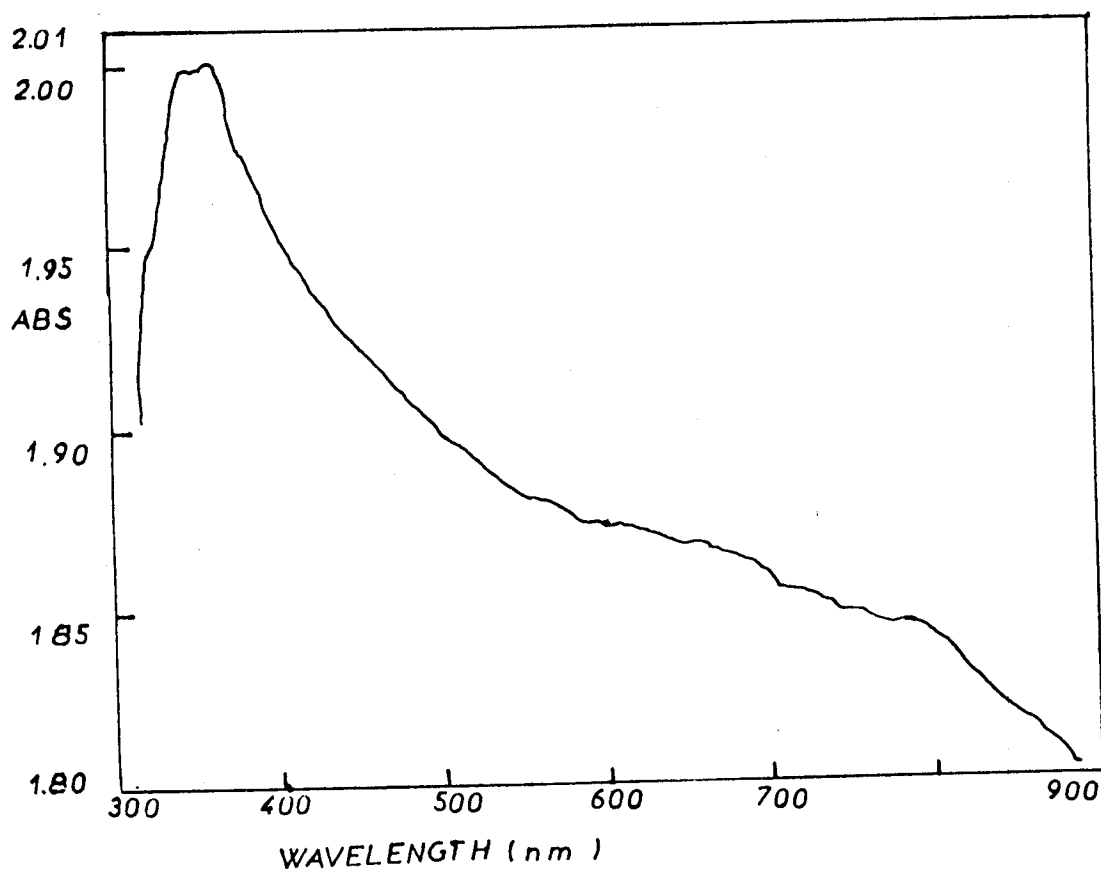


Fig. 37- Spectre UV-visible du complexe  $[Mo_6O_6Cl_4(OH)_4L^1]^+10H_2O$  dans le Nujol

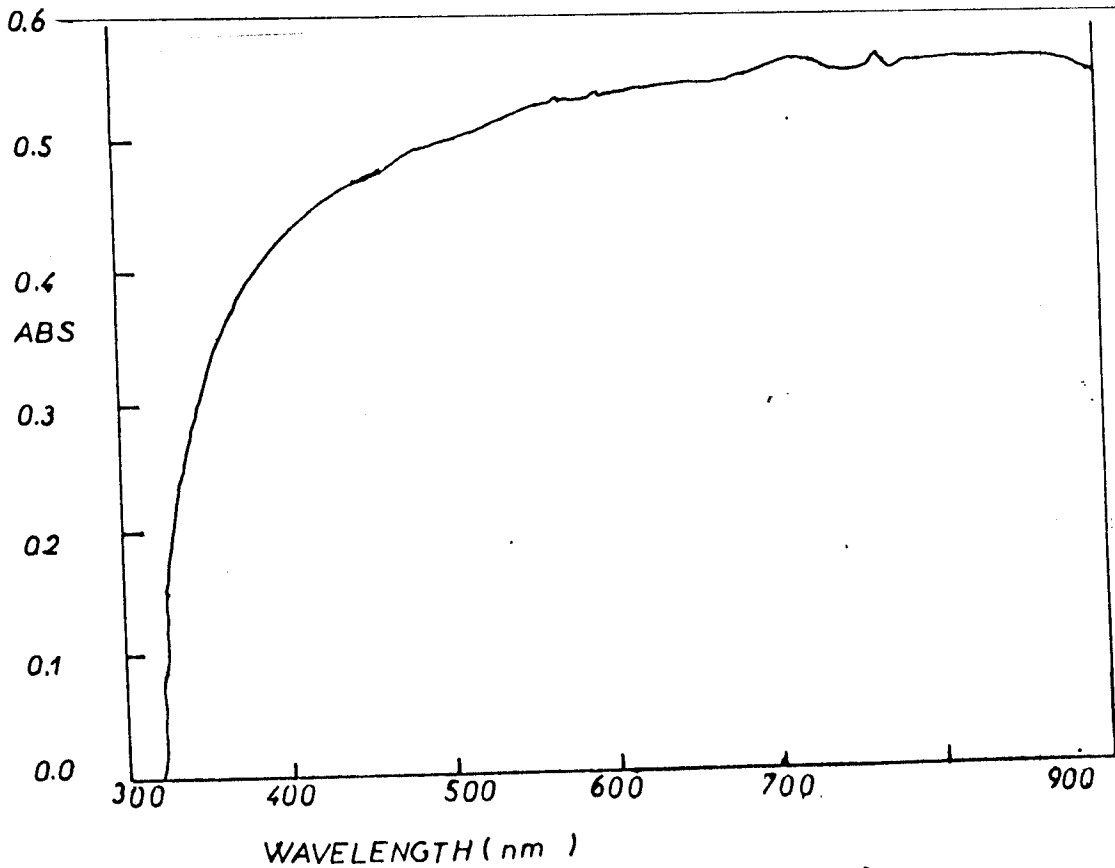


Fig. 38- Spectre UV-visible du complexe  $[Mo_7O_7Cl_{10}(OH)_{11}L^{2+}]_{12}H_2O$  dans le Nujol.

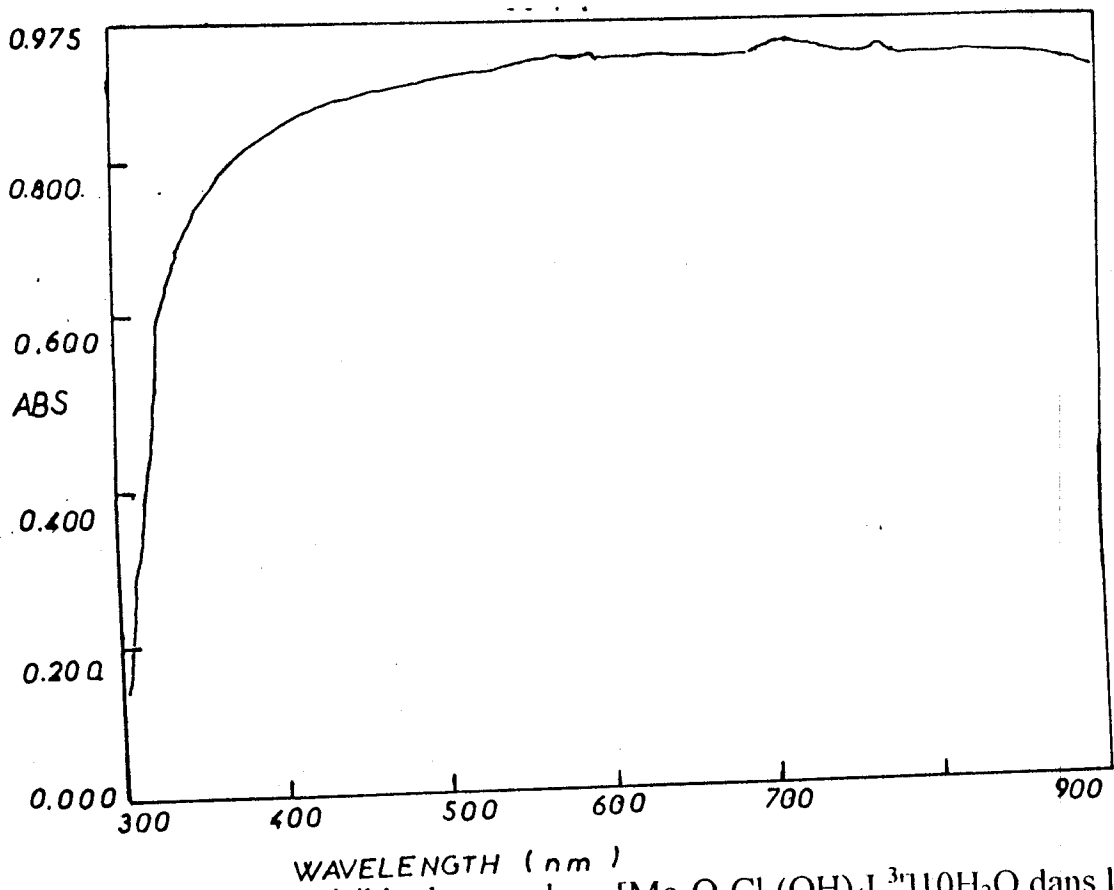
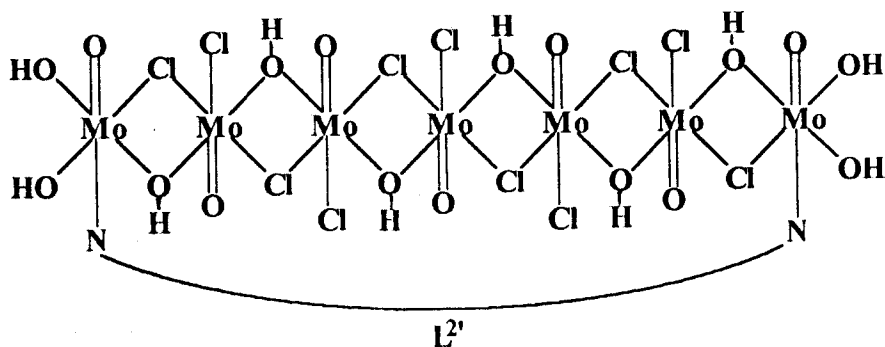


Fig. 39- Spectre UV-visible du complexe  $[Mo_4O_4Cl_8(OH)_4L^{3+}]_{10}H_2O$  dans le Nujol



Les spectres électroniques des complexes de Mo (V) dans le Nujol (Figs. 37-39) présentent deux bandes dans les régions 13.000-14.000 et 20.750-20.400  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux transitions  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$  et  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  [59, 63]. La troisième bande n'est pas observée, elle est masquée par la forte bande de transfert de charge [63, 64]. L'observation de plusieurs bandes faibles à côté des deux dernières laissent supposer l'existence de plus d'un atome de Mo(V) dans les complexes, ce qui suggère que la stéréochimie autour de ces ions Mo(V) n'est pas identique.

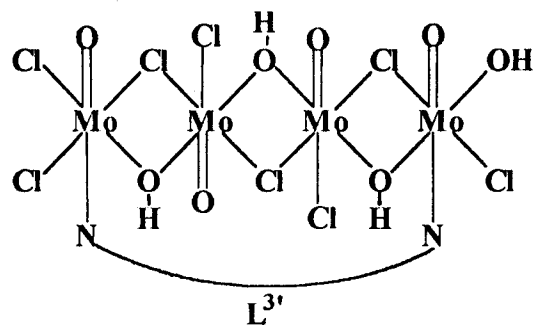
Les deux structures (34) et (35) sont présentées pour montrer le type de liaisons dans les complexes mentionnés ci-dessus.



(34)

*vu  
Tallam  
1000*





(35)

34





6- Complexes de Mo(V) dérivés des ligands L<sup>7'</sup>, L<sup>8'</sup>, L<sup>9'</sup>, L<sup>11'</sup> et L<sup>12'</sup>.

Cette série est presque similaire à celle des complexes dérivés de 2,6-diformylpyridine avec les amines correspondantes. Dans cette série, cinq complexes ont été isolés par la réaction du 2,6-diacétylpyridine avec les amines suivantes l'éthylènediamine (L<sup>7'</sup>), la diéthylènetriamine (L<sup>8'</sup>), la triéthylène-tétramine (L<sup>9'</sup>), l'o-phénylènediamine (L<sup>11'</sup>) et ou la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine et MoCl<sub>5</sub> dans l'éthanol et à l'air libre.

Les analyses élémentaires ainsi que les formules proposées sont reportées dans le (Tableau 21). Les complexes sont fortement hydratés comme le présentent les spectres IR et les résultats des analyses thermiques (ATG, ATD) qui seront discutés dans le chapitre suivant.

Par ailleurs les complexes solides sont stables à l'air, avec des points de fusion élevés (>300°C), et sont insolubles dans la majorité des solvants organiques. Ces dernières propriétés sont une évidence formelle de la nature polymérique de ces complexes.

Les spectres IR dans KBr (Figs. 40-44) montrent l'absence de la bande due au groupement carbonyle du 2,6-diacétylpyridine suggérant que la condensation entre ce dernier et les amines correspondantes est complète. L'existence d'une forte bande à ~ 950 cm<sup>-1</sup> correspond à la bande M=O [57], l'apparition de cette dernière est une preuve suffisante de l'hydrolyse de MoCl<sub>5</sub> lors de la formation du complexe.



TABLEAU 21: RESULTATS PYSIQUES ET ANALYTIQUES DES COMPLEXES DE MOLYBDENE (V) DERIVES DU  
2,6-DIACETYLPIRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (o-PED) ET (DOD.A).

Complexe	Couleur	F °C	% Calc.    % (Exp.)				$\mu_{\text{eff}}$ (B.M)	$\Lambda_m^*$ Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
			C	H	Mo	Cl		
[Mo <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>8</sub> (OH) <sub>7</sub> L <sup>7</sup> ]12H <sub>2</sub> O	Bleu indigo	>300	17.0 (17.1)	3.7 (4.0)	30.9 (30.7)	16.0 (16.5)	0.5	-
[Mo <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> L <sup>8</sup> ]10H <sub>2</sub> O 5 3	Marron	>300	23.5 (23.0)	4.6 (5.0)	21.7 (21.7)	21.4 (21.2)	1.17	-
[Mo <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> L <sup>9</sup> ]10H <sub>2</sub> O	Vert	>300	25.5 (24.8)	5.0 (4.9)	20.4 (20.0)	20.1 (20.0)	0.99	-
[Mo <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>10</sub> L <sup>11</sup> ]4H <sub>2</sub> O	Vert	>300	29.3 (28.8)	3.6 (3.6)	31.2 (31.0)	5.8 (5.3)	0.93	-
[Mo <sub>10</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>28</sub> L <sup>12</sup> ]·1/2H <sub>2</sub> O	Bleu indigo	>300	14.8 (13.7)	3.9 (3.2)	39.4 (39.0)	2.9 (2.1)	1.02	-

\*: DMSO

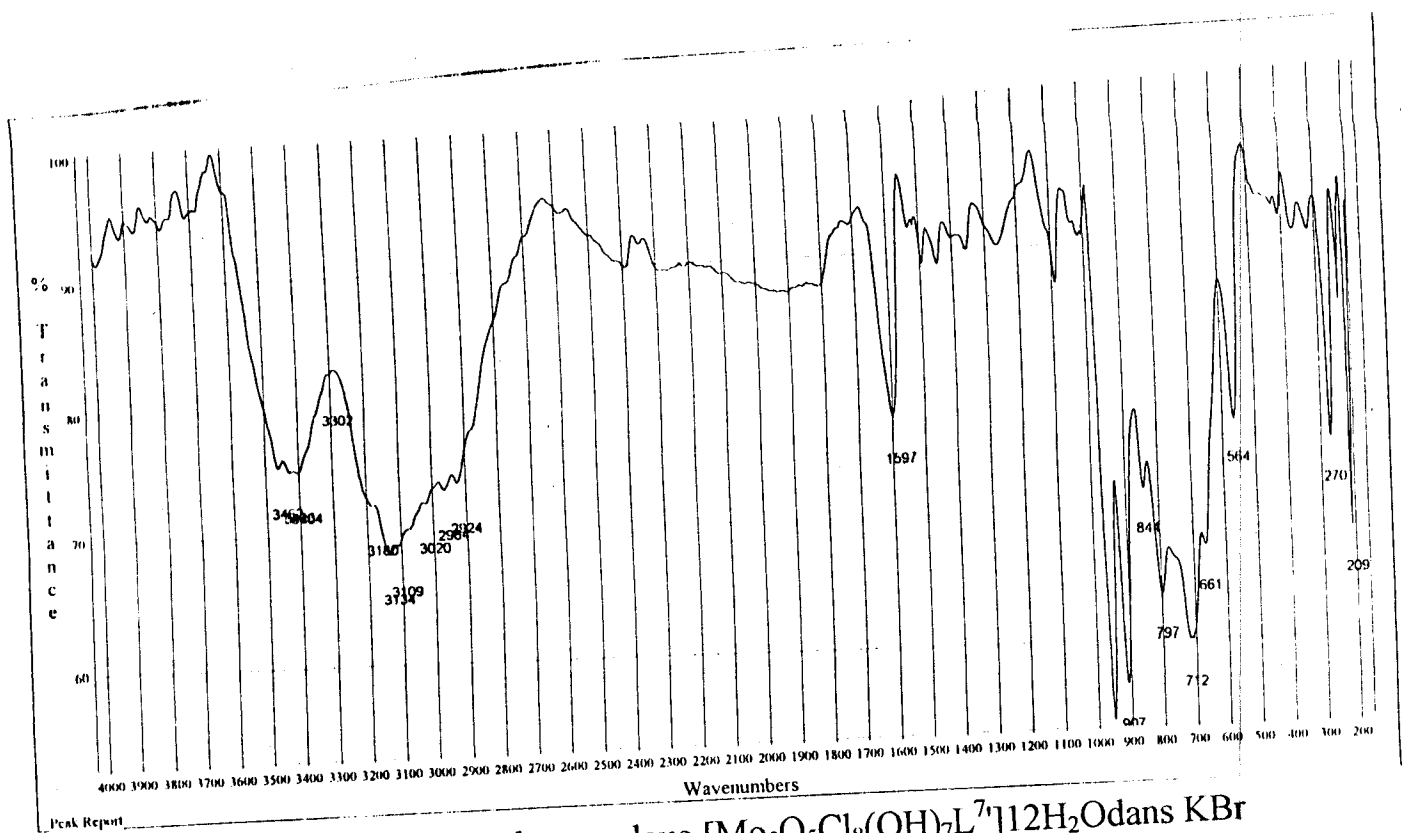


Fig. 40- Spectre IR, du complexe  $[Mo_5O_5Cl_8(OH)_7L^7]12H_2O$  dans KBr

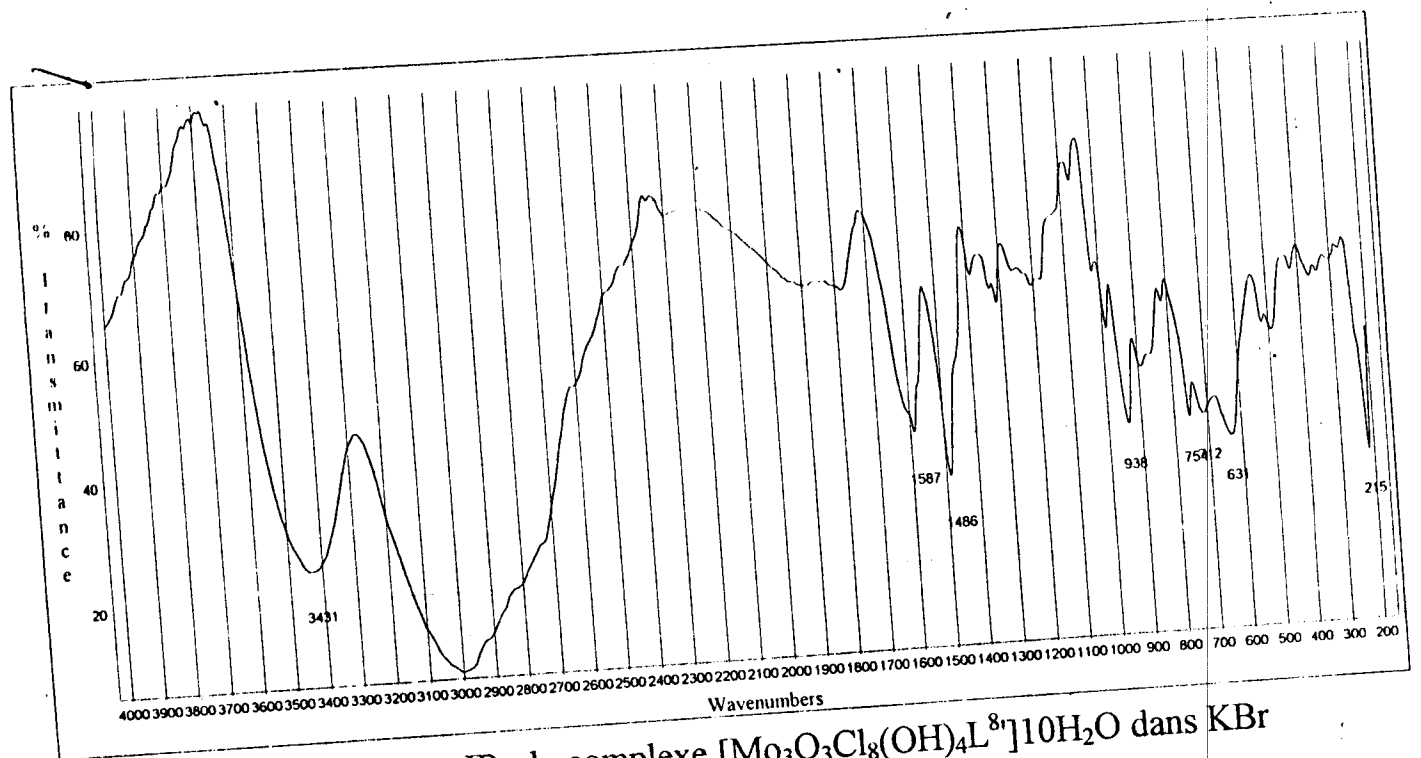
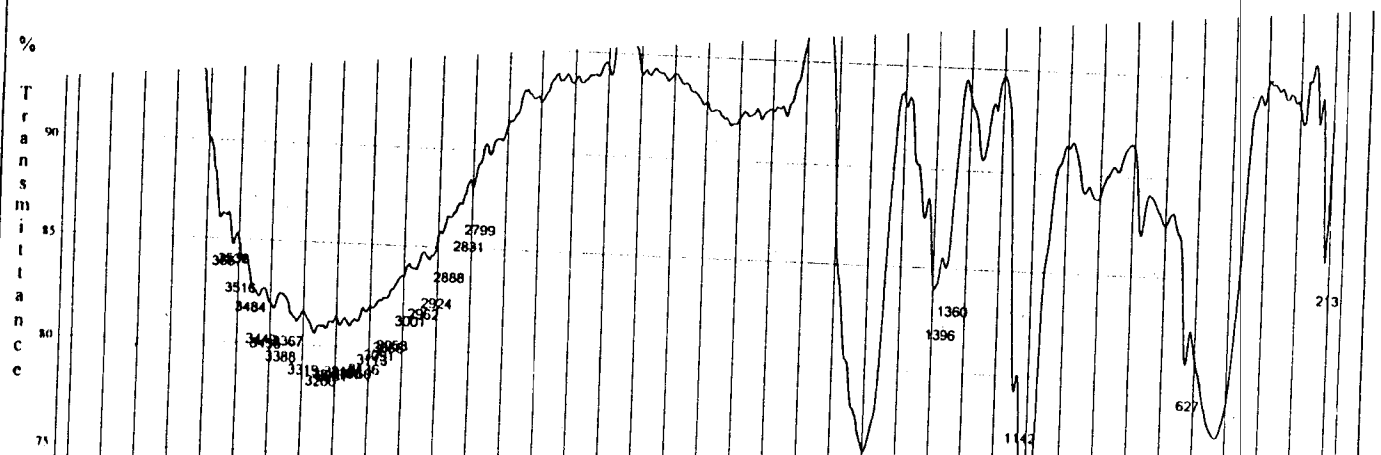


Fig. 41- Spectre IR, du complexe  $[Mo_3O_3Cl_8(OH)_4L^8]10H_2O$  dans KBr



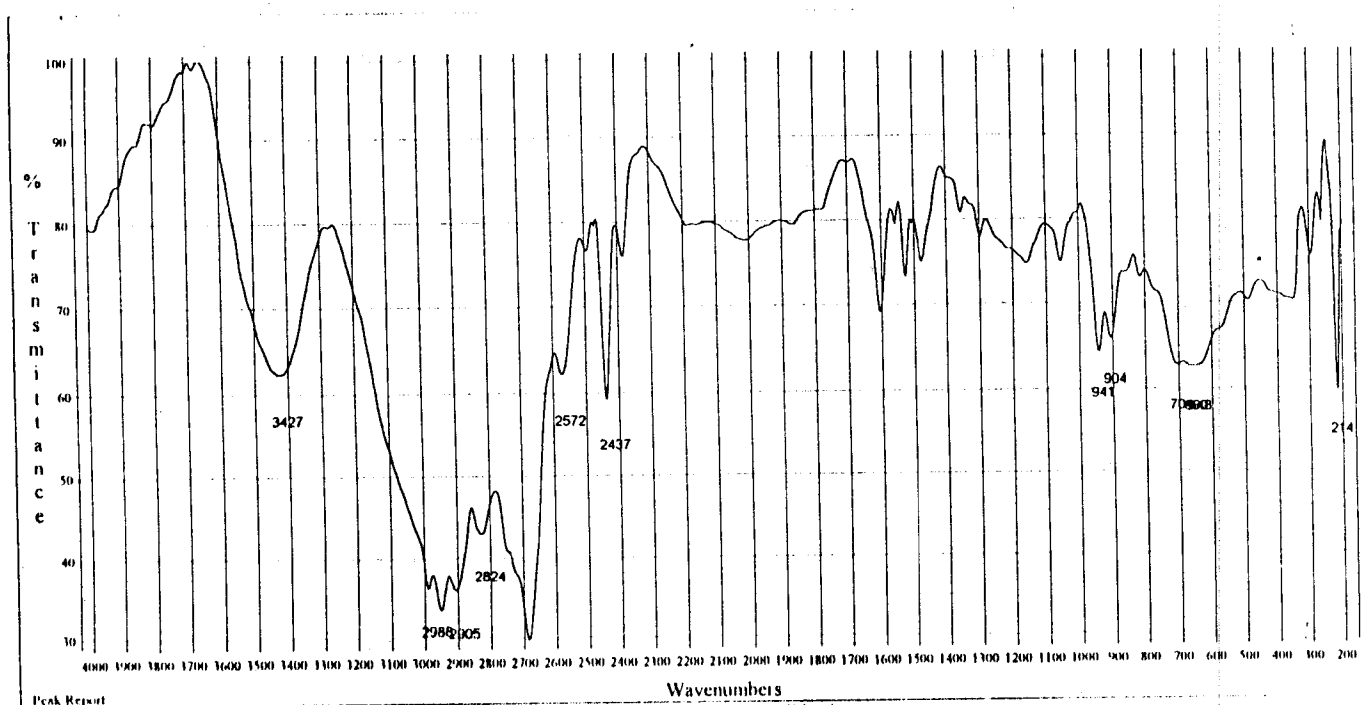


Fig. 42- Spectre IR, du complexe  $[Mo_3O_3Cl_5(OH)_4L^9]10H_2O$  dans KBr

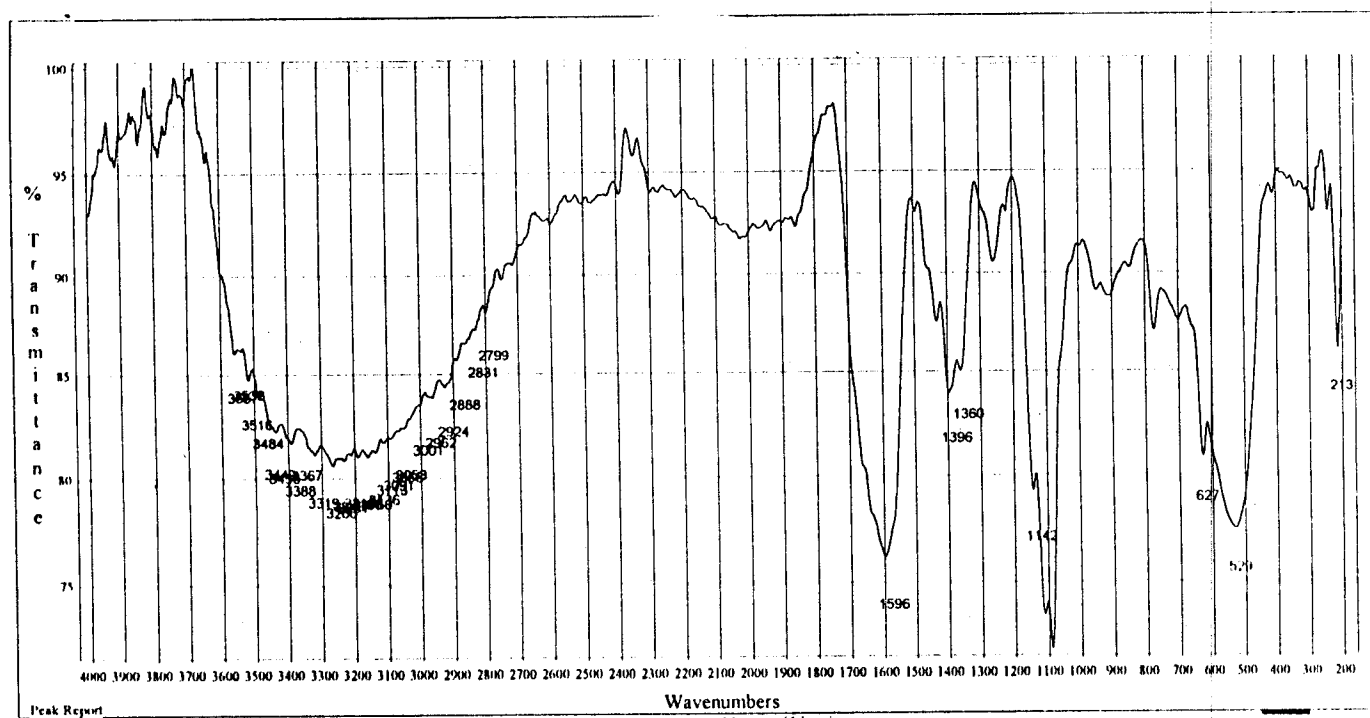


Fig. 43- Spectre IR, du complexe  $[Mo_4O_4Cl_2(OH)_{10}L^{11}]4H_2O$  dans KBr

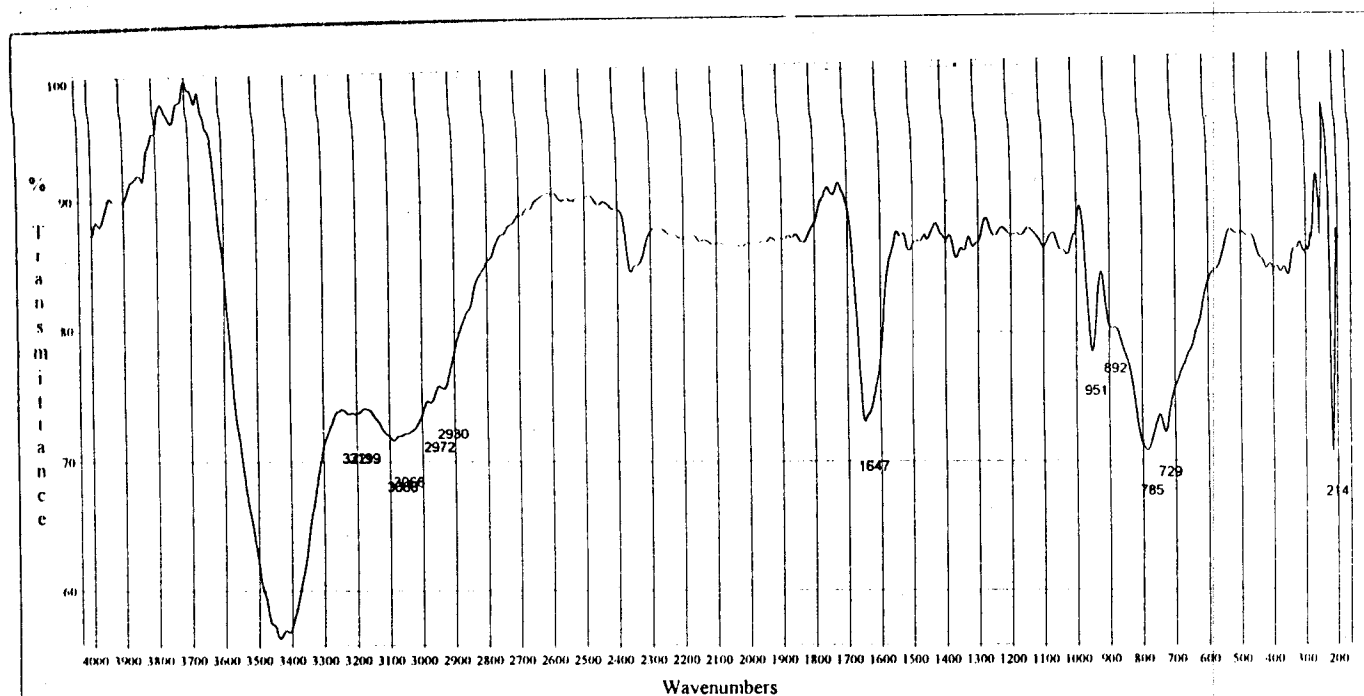


Fig. 44- Spectre IR, du complexe  $[Mo_{10}O_{10}Cl_2(OH)_{28}L^{12}]12H_2O$  dans KBr

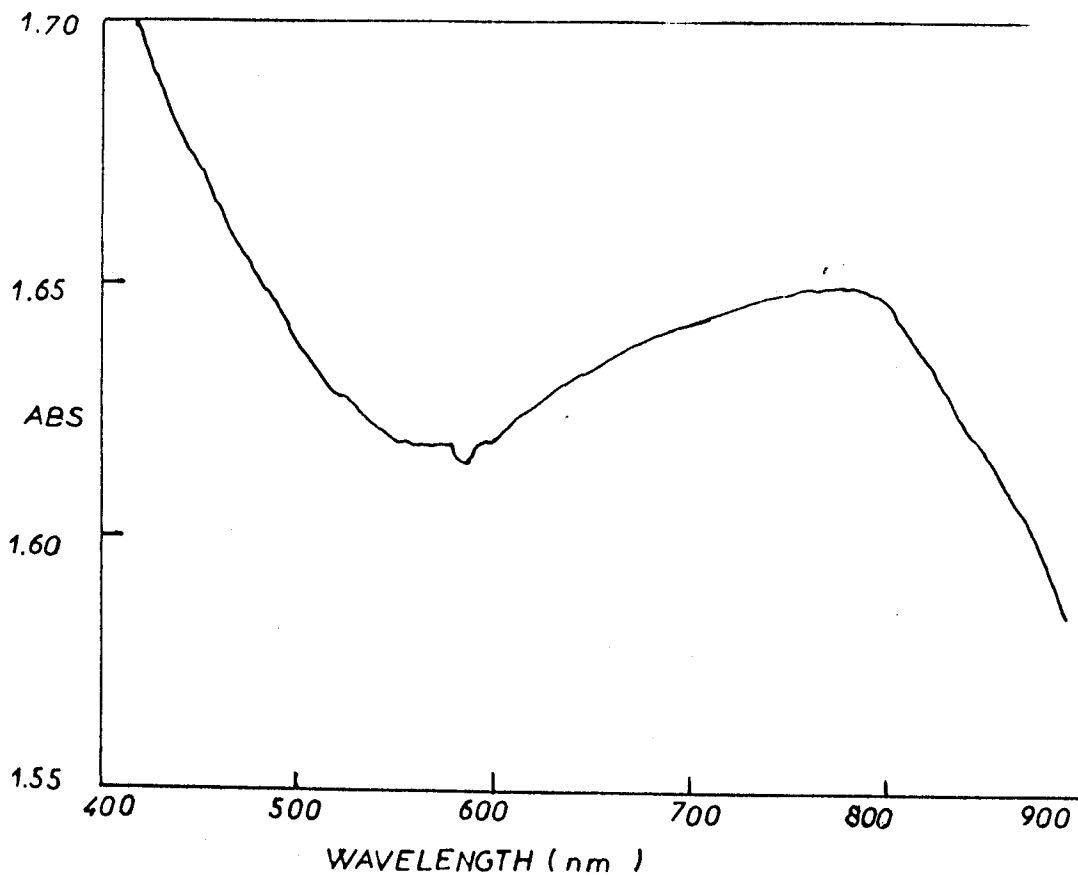


Fig. 45-Spectre UV-visible du complexe  $[Mo_5O_5Cl_8(OH)_7L^7]12H_2O$  dans le Nujol

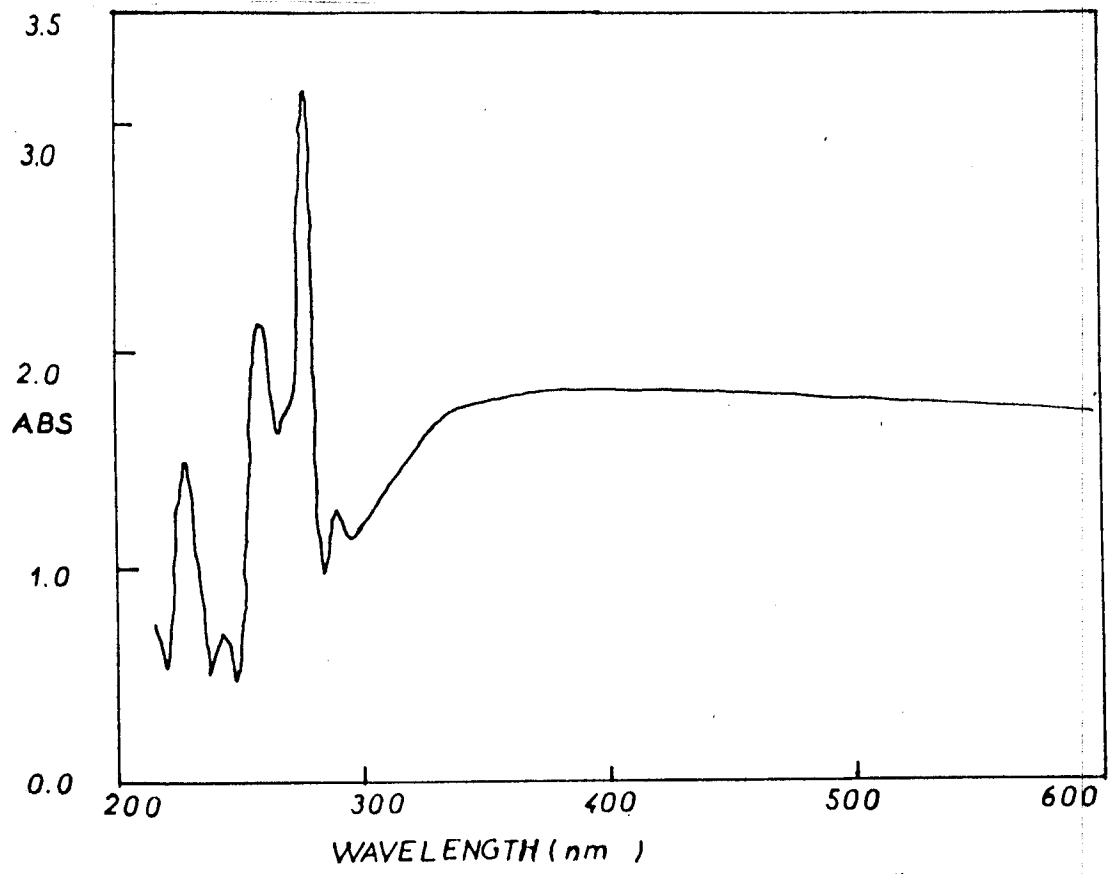


Fig. 46-Spectre UV-visible du complexe  $[Mo_3O_3Cl_8(OH)_4L^8]10H_2O$  dans le Nujol.

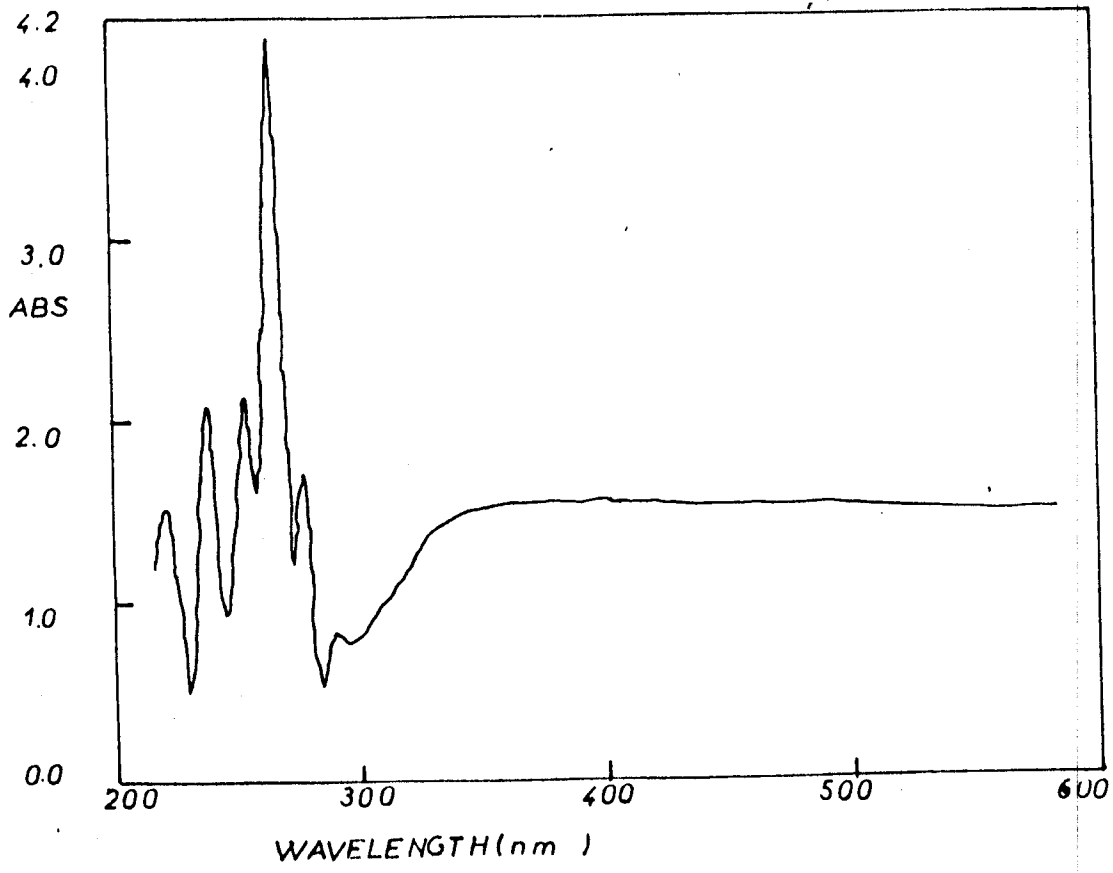


Fig. 47-Spectre UV-visible du complexe  $[Mo_4O_4Cl_2(OH)_{10}L^{11}]4H_2O$  dans le Nujol

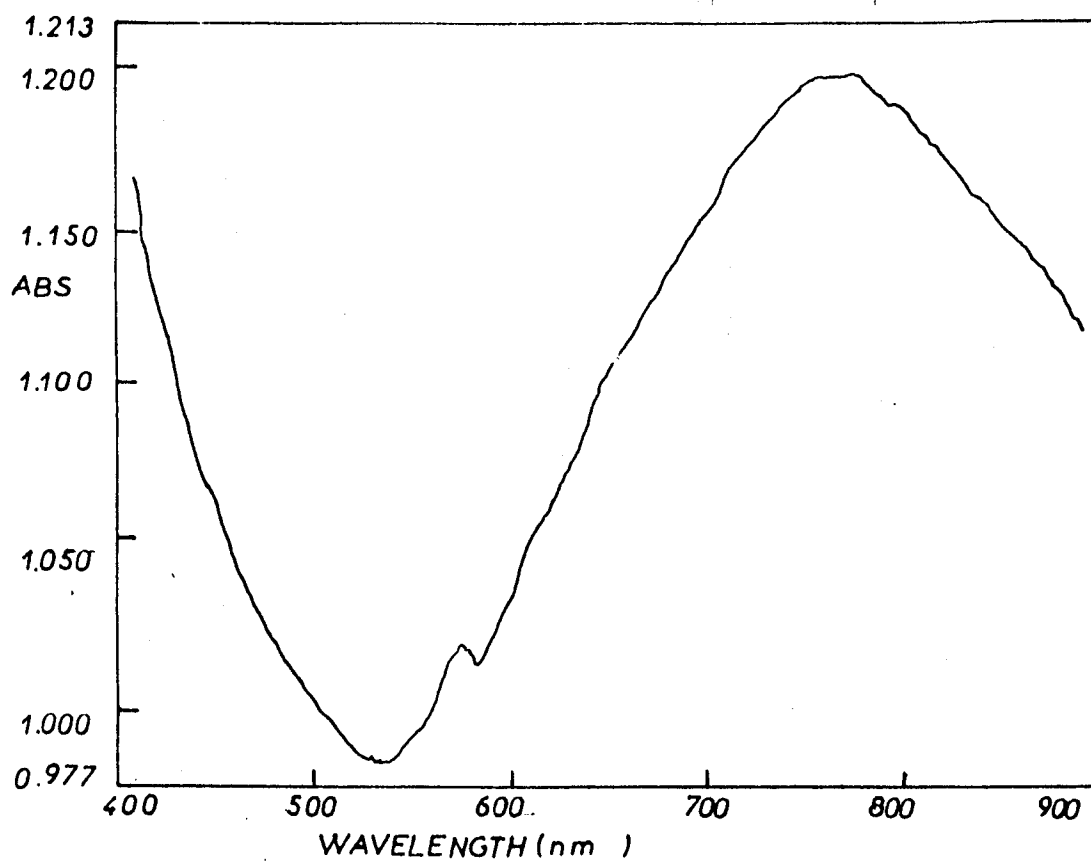


Fig. 48-Spectre UV-visible du complexe  $[Mo_{10}O_{10}Cl_2(OH)_{28}L^{12'}]_{12}H_2O$  dans le Nujol

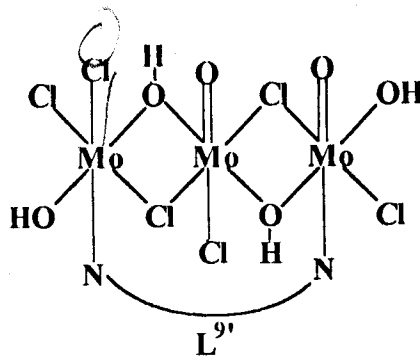


L'observation de deux bandes dans les régions 209-214 et 350-380  $\text{cm}^{-1}$  indique la présence de deux types de liaisons entre les atomes de molybdène et les ions chlorures. La première bande est due au  $\nu(\text{Mo-Cl})$  pont, alors que la seconde est attribuée à la vibration  $\nu(\text{Mo-Cl})$  terminale [61].

Les faibles valeurs des moments magnétiques (0.4-1.17 B.M) suggèrent l'existence de la structure polymérique, la neutralisation partielle et le couplage antiparallèle de chacun des deux spins  $S=1/2$  [59].

Les spectres électroniques des complexes de Mo(V) dans le Nujol (Figs. 45-48), présentent une bande de transfert de charge qui masque la bande due à la transition  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  [63-64].

Les structures (36) et (37) sont données comme exemple pour illustrer ces types de complexes cités ci-dessus.

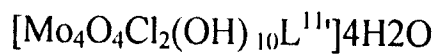
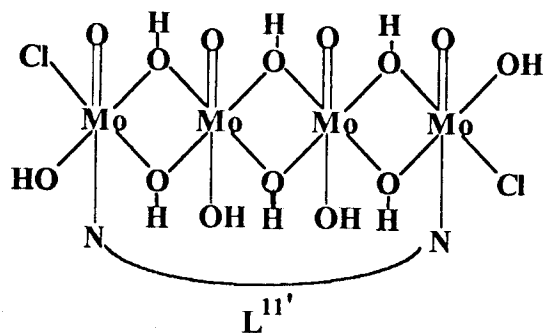


(36)

35







(37)

36  
 $\text{CrW}_3\text{O}_3$  des  $10^{11}$   $\text{L}^{8'}$   $10^{11}$



### 7- Complexes de W(V) dérivés des ligands L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> et L<sup>12</sup>.

Tous les complexes solides isolés sont similaires à ceux discutés auparavant, qui étaient dérivés du 2-formyl et du 2-acétylpyridines, ils possèdent une nature polymérique et subissent une réduction de W(VI) au W(V) lors de leurs synthèses dans le milieu basique.

Il est important d'indiquer que ces complexes solides isolés ont des structures polymériques avec des ponts chlorures. Malgré qu'ils étaient gardés sous un courant d'azote, ils ont été affectés énormément par l'hydrolyse, ceci est dû au fait que l'azote est contaminé d'une part par les impuretés du gaz oxygène, et d'autre part le milieu n'a pas été tellement inerte, et a été peut être exposé à l'air. Suite à ces résultats, la synthèse des complexes de W(VI) devrait se dérouler dans un système "glove box" et sous azote. Malgré ces conditions les complexes solides monomères contenant le W(VI) ont pu être isolés. Mais seulement notre but est d'obtenir à partir de conditions douces de nouveaux complexes possédant des structures différentes.

Le processus de la réduction et l'existence de W(V) sont confirmés par les valeurs des moments magnétiques (0.99-1.64 B.M). Les valeurs obtenues des moments magnétiques (Tableaux 22, 23) [63, 77] suggèrent l'existence d'un électron dans l'orbitale d. Les moments magnétiques imprévus indiquent l'existence des structures dimères et/ou polymères de ces complexes, ils suggèrent la neutralisation partielle du spin paramagnétique due au couplage des deux spins  $S=1/2$ . L'existence de la nature polymérique de ces complexes est aussi confirmée d'une part par les valeurs élevées des points de fusion ( $>300^{\circ}\text{C}$ ) et d'autre part par leur insolubilité dans les solvants organiques usuels, et même dans le DMSO et DMF.



**TABEAU 22: RESULTATS PHYSIQUE ET ANALYTIQUES DES COMPLEXES DE TUNGSTENE (V) DERIVES DU  
2,6-DIFORMYLPIRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET), (p-PED) et (o-PED).**

Complexe	Couleur	F °C	% Calc. (%(Exp.))				$\mu_{\text{eff}}$ (B.M)	$\Lambda_m^*$ Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
			C	H	N	Cl		
[W <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> L <sup>1</sup> ]EtOH.2H <sub>2</sub> O	Marron	>300	18.2 (18.1)	2.1 (2.0)	6.4 (6.6)	24.2 (24.5)	1.33	-
[W <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> L <sup>2</sup> ]8H <sub>2</sub> O	Marron	>300	18.0 (17.6)	3.0 (3.0)	7.6 (7.8)	21.7 (21.8)	1.52	-
[W <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>15</sub> L <sup>3</sup> ]8H <sub>2</sub> O	Marron	>300	18.6 (18.9)	3.2 (2.9)	8.4 (8.3)	31.7 (32.4)	1.49	-
[W <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>12</sub> L <sup>4</sup> ]10H <sub>2</sub> O	Rouge Brique	>300	17.2 (16.4)	2.1 (2.0)	4.6 (4.6)	23.4 (22.8)	1.38	-
[W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> L <sup>5</sup> ]8H <sub>2</sub> O	Marron Foncé	>300	26.7 (25.8)	2.9 (2.8)	7.2 (6.9)	18.2 (18.0)	1.29	-

\*: DMISO.

**TABEAU 23. RESULTATS PHYSIQUE ET ANALYTIQUES DES COMPLEXES DE TUNGSTENE (V) DERIVES  
DU 2,6 DIACETYLPIRIDINE AVEC (ED), (DET), (TET) et (DODA).**

Complexe	Couleur	F °C	% Calc. (%)(Exp.)				$\mu_{\text{eff}}$ (B.M)	$\Lambda_m^*$ Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
			C	H	N	Cl		
[W <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>13</sub> L <sup>-</sup> ] <sup>-</sup> ·4H <sub>2</sub> O	Marron	>300	11.6 (11.5)	1.5 (1.6)	3.7 (3.3)	27.9 (27.3)	1.48	-
[W <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>12</sub> L <sup>3+</sup> ] <sup>3+</sup>	Beige	>300	10.6 (10.6)	1.2 (1.1)	3.9 (4.0)	29.2 (29.0)	1.64	-
[W <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>5</sub> L <sup>2+</sup> ] <sup>2+</sup> ·2EtOH	Beige	>300	13.2 (13.5)	1.9 (1.6)	4.5 (4.1)	27.5 (27.9)	0.99	-
[W <sub>10</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>5</sub> L <sup>10+</sup> ] <sup>10+</sup> ·10H <sub>2</sub> O	Marron	>300	9.5 (9.1)	1.6 (1.6)	2.2 (2.0)	28.0 (27.8)	1.23	-

\*: DMSO.

# RESULTATS ET DISCUSSIONS

Deux séries de complexes de W(V) dérivés de 2,6-diformyl et 2,6-diacétylpyridines avec les amines correspondantes ont été isolés. La première série est obtenue par réaction de  $WCl_6$  avec les produits de condensation de la 2,6-diformylpyridine avec l'éthylènediamine ( $L^{1'}$ ), la diéthylènetriamine ( $L^{2'}$ ), la triéthylènetétramine ( $L^{3'}$ ), la p-phénylènediamine ( $L^{4'}$ ) et ou l'o-phénylènediamine ( $L^{5'}$ ) dans une solution éthanolique. La deuxième série est préparée par réaction de  $WCl_6$  avec les produits de condensation de la 2,6-diacétylpyridine avec l'éthylènediamine ( $L^{7'}$ ), la diéthylènetriamine ( $L^{8'}$ ), la triéthylènetétramine ( $L^{9'}$ ) et ou la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine ( $L^{12'}$ ) dans l'éthanol.

Les analyses élémentaires des complexes solides obtenus sont reportées dans les (Tableaux 22 et 23), ces valeurs indiquent que ces complexes sont stables à l'air. Les mesures des conductances molaires n'ont pas été effectuées, vu leurs insolubilité dans les solvants usuels.

Les spectres IR des complexes solides dans KBr (Figs. 49-55) présentent une forte bande dans la région  $3500-3400\text{ cm}^{-1}$  suggérant l'existence des solvants coordonnés ( $H_2O$ , EtOH ou les deux). Ils montrent aussi l'absence des bandes du groupement carbonyle et des bandes du groupement  $NH_2$ , ce qui indique que la condensation entre la 2,6-diformyl et 2,6-diacétylpyridines avec les amines correspondantes a bien eu lieu.

La formation de la base de Schiff durant la synthèse du complexe est aussi confirmée par l'observation de nouvelles bandes dans la région  $1649-1620\text{ cm}^{-1}$  attribuées au groupement azométhine ( $C=N$ ) [78]. La bande observée dans la région  $975-935\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration  $\nu(W=O)$  terminale [79]. Par ailleurs la forte et large bande centrée à  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  est une évidence de l'existence de la liaison W-O-W [80] dans les complexes ce qui confirme la nature polymérique de ces derniers. Enfin l'observation de nouvelles bandes à  $\sim 230$ ,

[80] 111

www



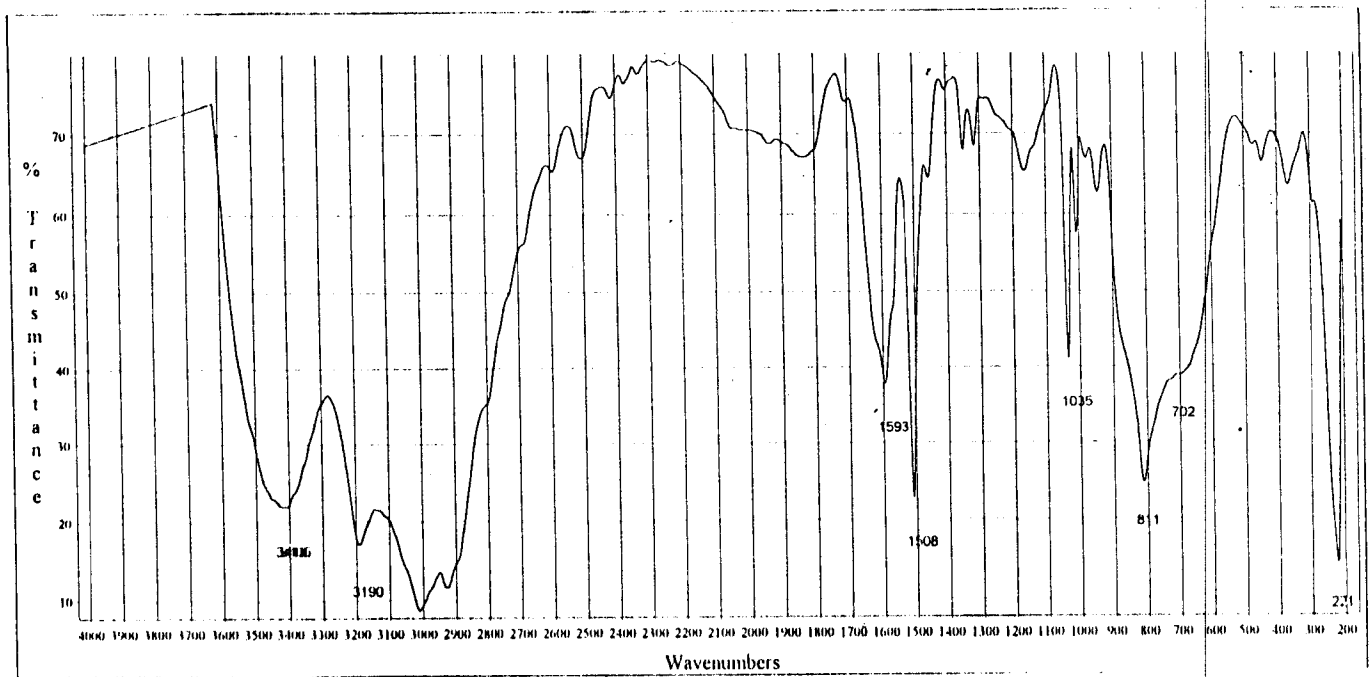


Fig. 49- Spectre IR, du complexe  $[W_3O_3Cl_9L^1]EtOH.2H_2O$  dans KBr.

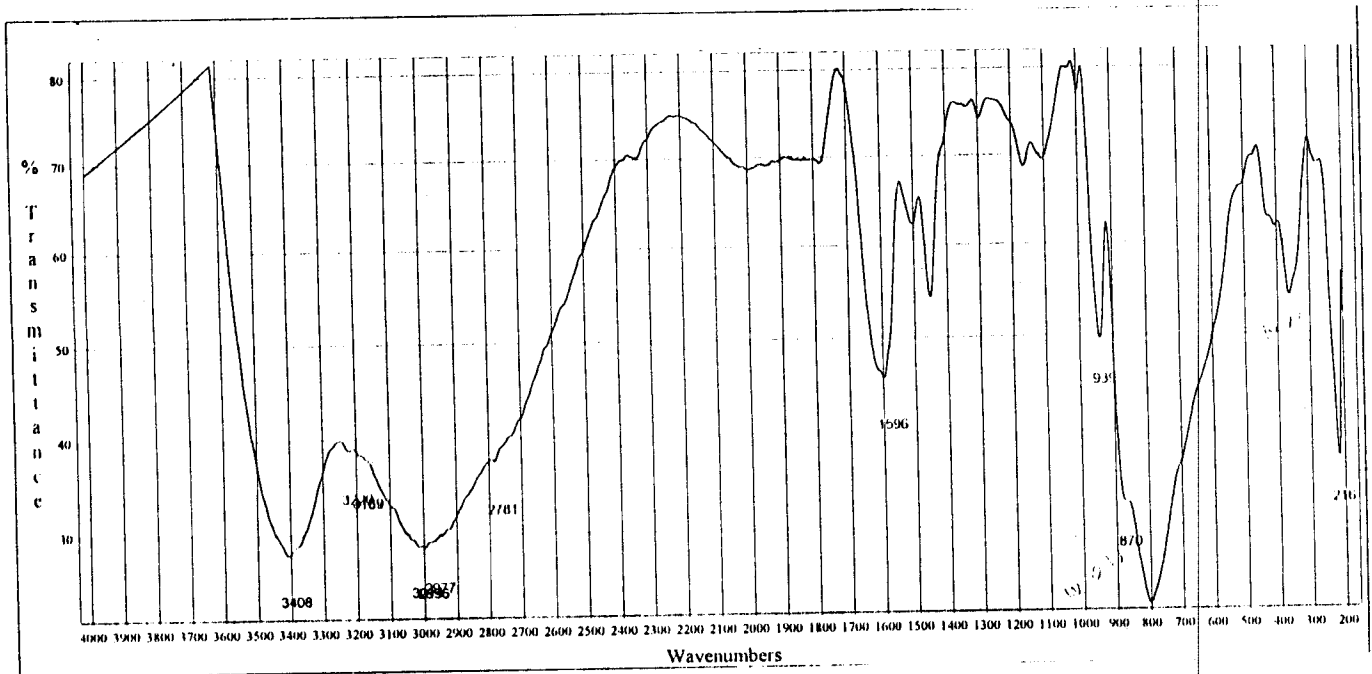


Fig. 50- Spectre IR, du complexe  $[W_3O_3Cl_9L^2]8H_2O$  dans KBr.

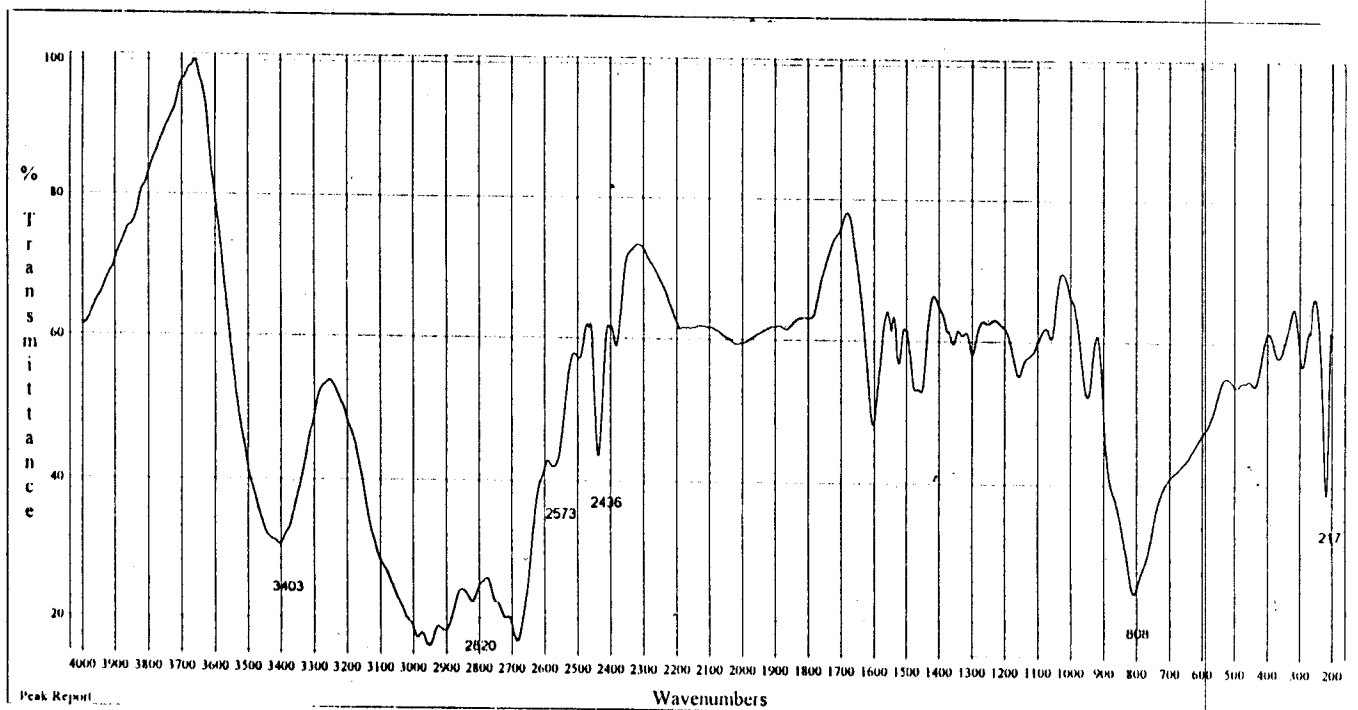


Fig. 51- Spectre IR, du complexe  $[W_5O_5Cl_{15}L^3]^+ \cdot 8H_2O$  dans KBr.

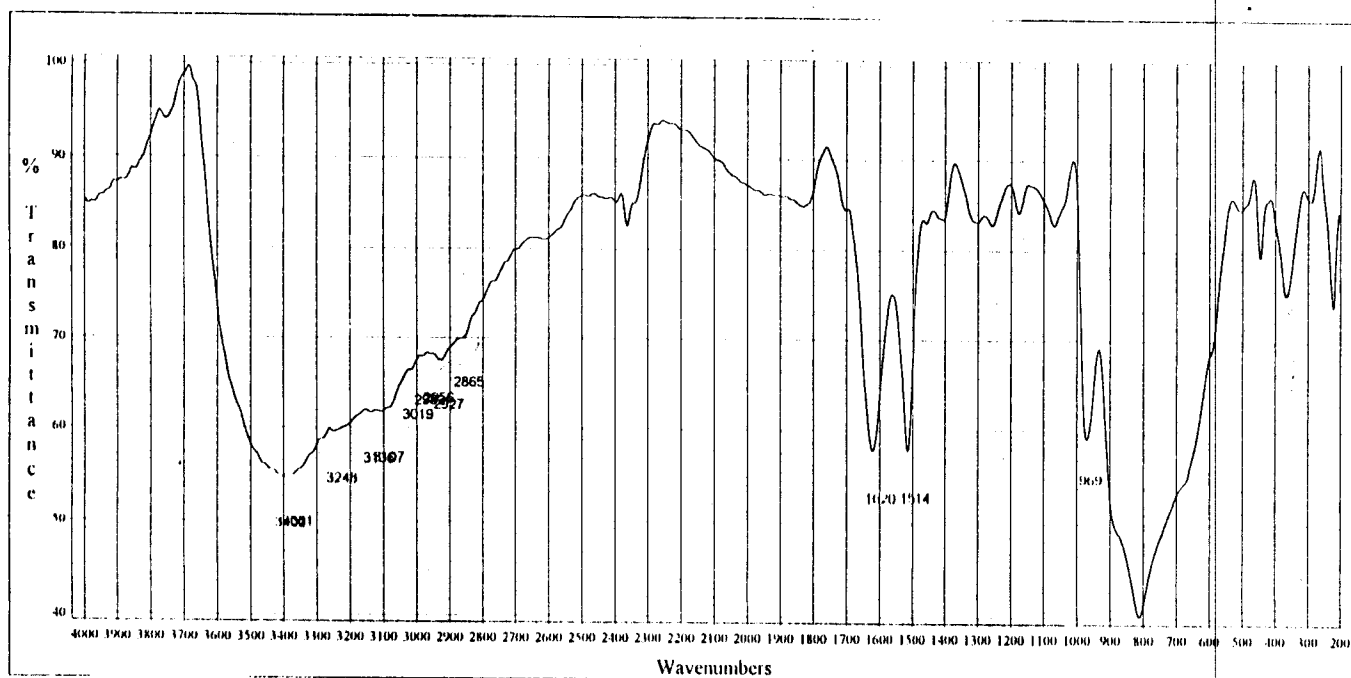


Fig. 52- Spectre IR, du complexe  $[W_4O_4Cl_{12}L^4]^+ \cdot 10H_2O$  dans KBr.

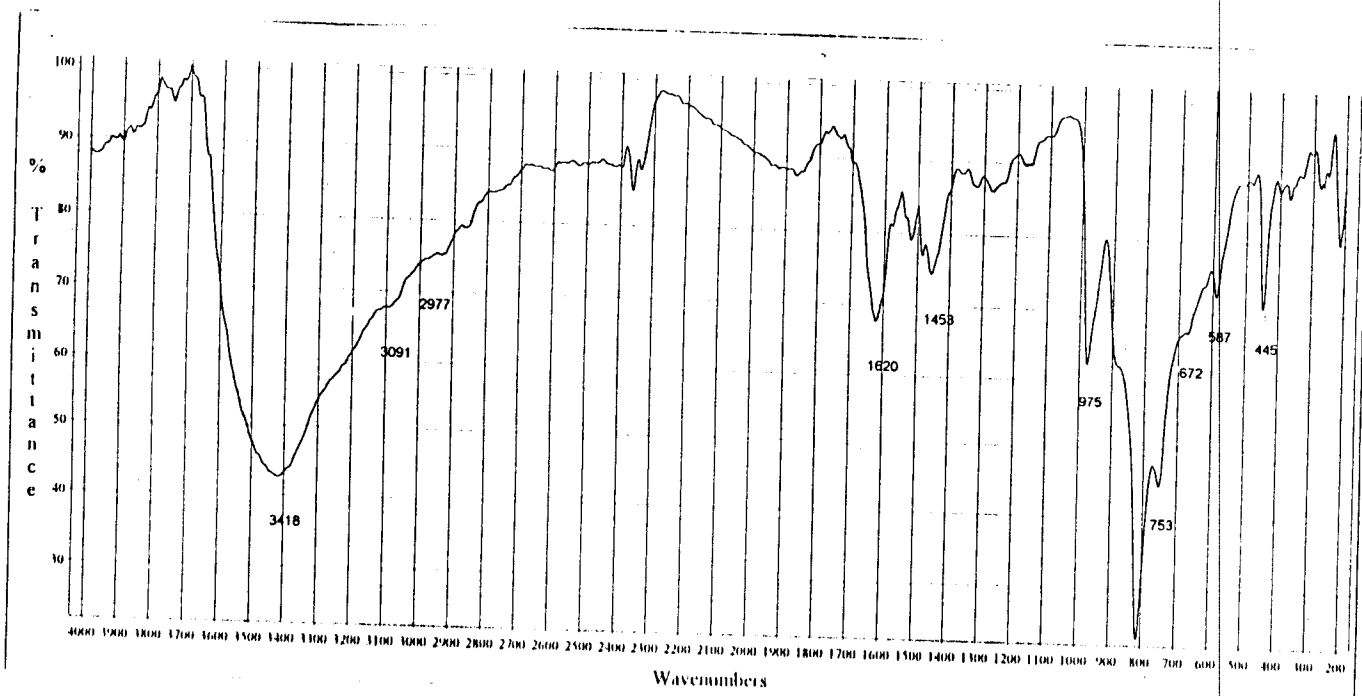


Fig. 53- Spectre IR, du complexe  $[W_2O_2Cl_6L^{5+}] \cdot 8H_2O$  dans KBr.

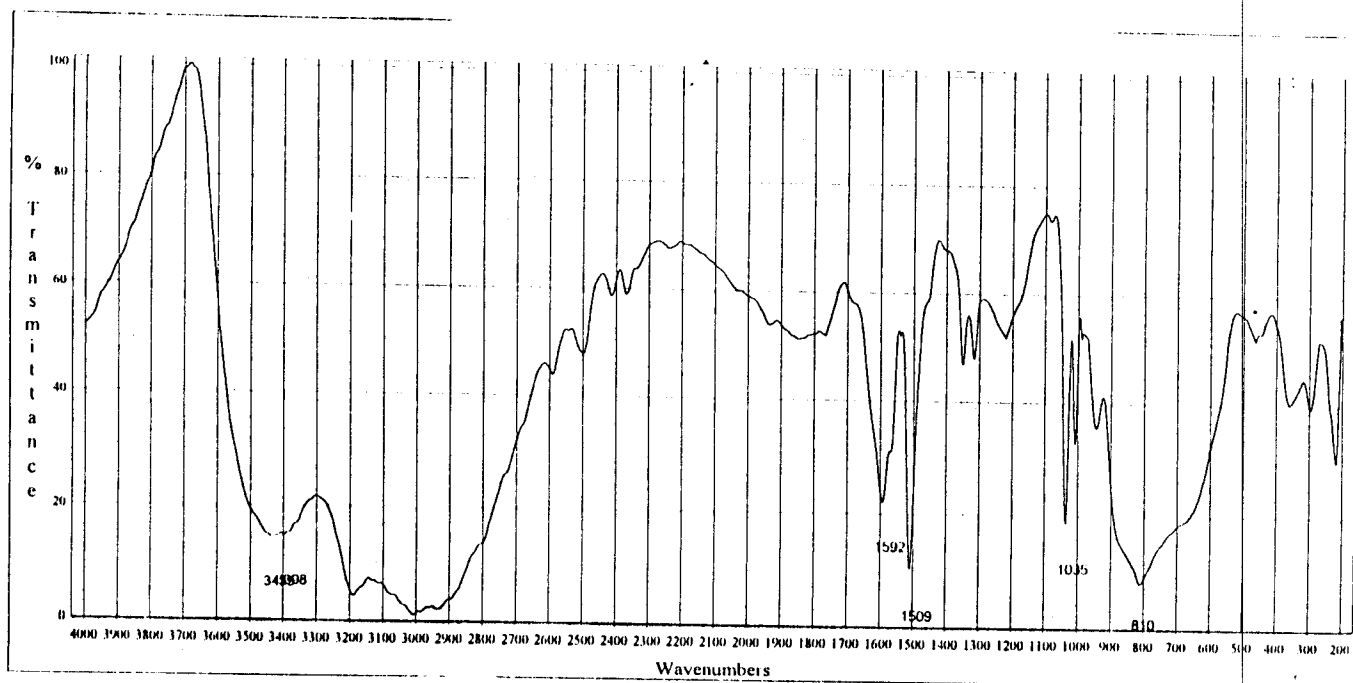


Fig. 54- Spectre IR, du complexe  $[W_6O_6Cl_{18}L^{7+}] \cdot 4H_2O$  dans KBr.



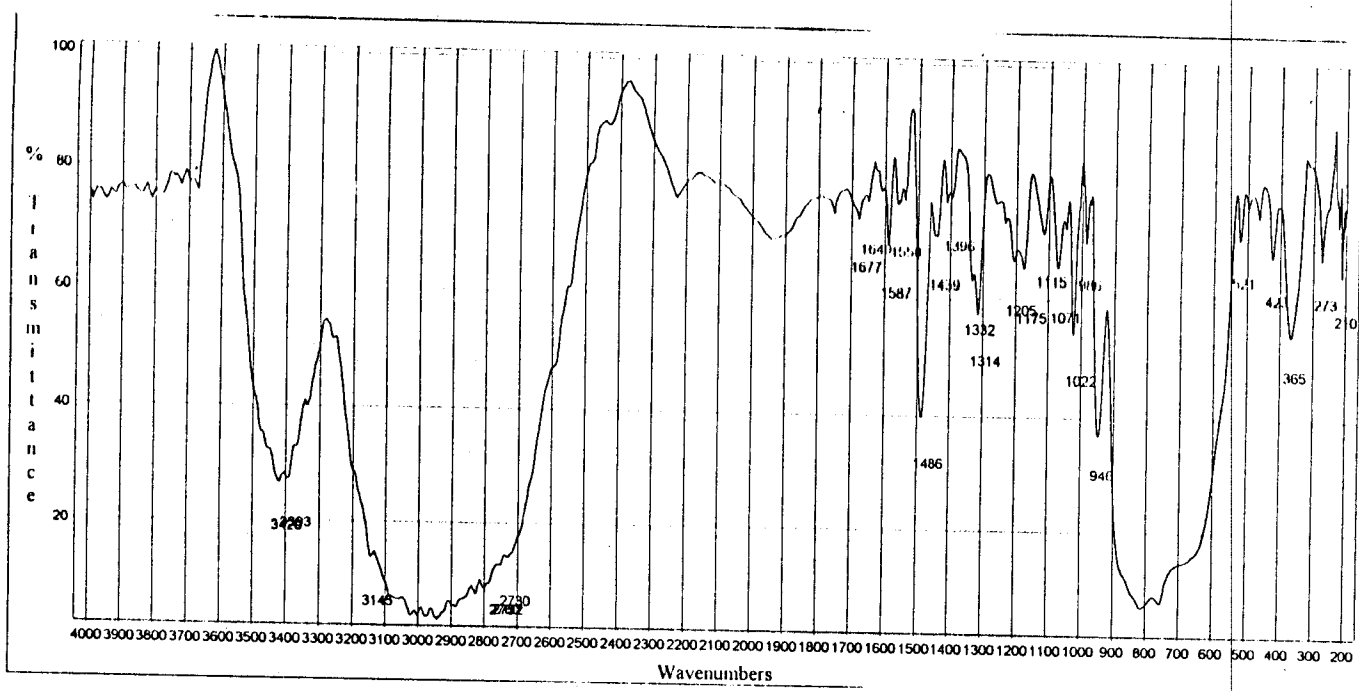


Fig. 55- Spectre IR, du complexe  $[W_8O_8Cl_{24}L^8]$  dans KBr

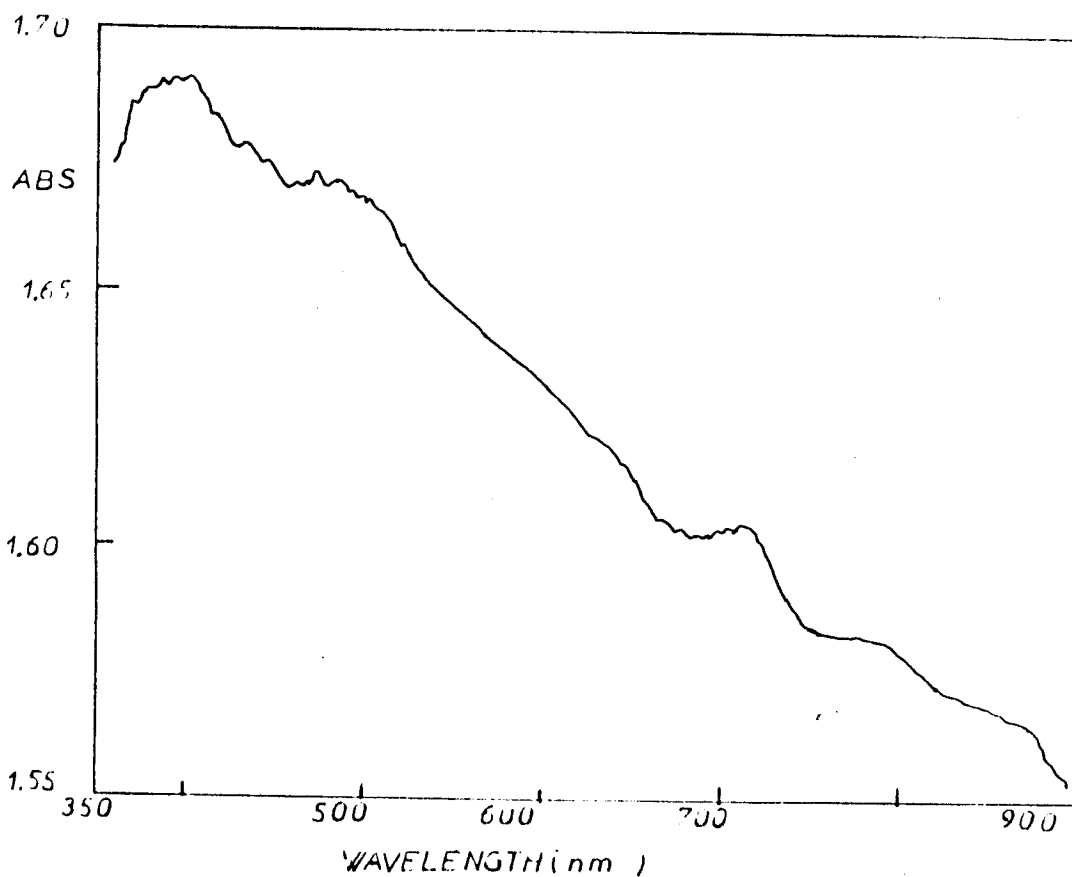


Fig. 56- Spectre UV-visible du complexe  $[W_3O_3Cl_9L^1]EtOH.2H_2O$  dans le Nujol

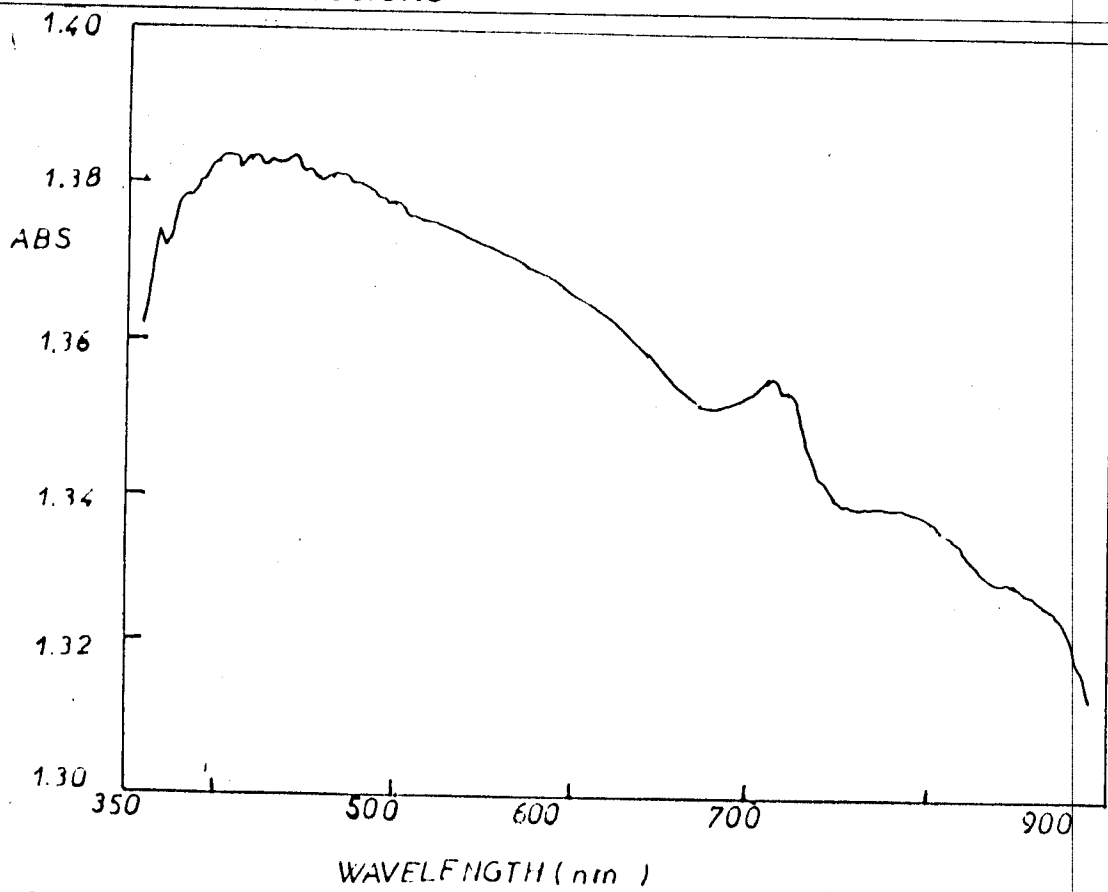


Fig. 57 -Spectre UV-visible du complexe  $[W_3O_3Cl_9L_2^+] \cdot 8H_2O$  dans le Nujol

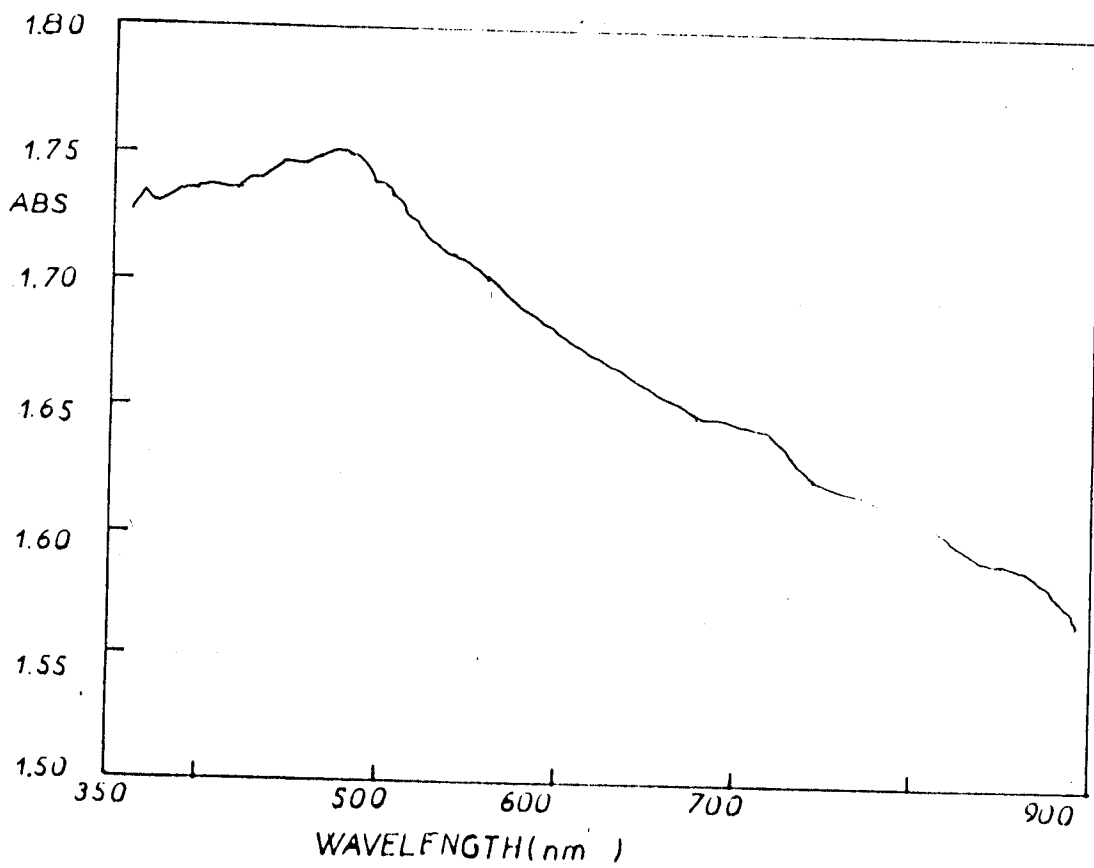


Fig. 58-Spectre UV-visible du complexe  $[W_5O_5Cl_{15}L_3^+] \cdot 8H_2O$  dans le Nujol



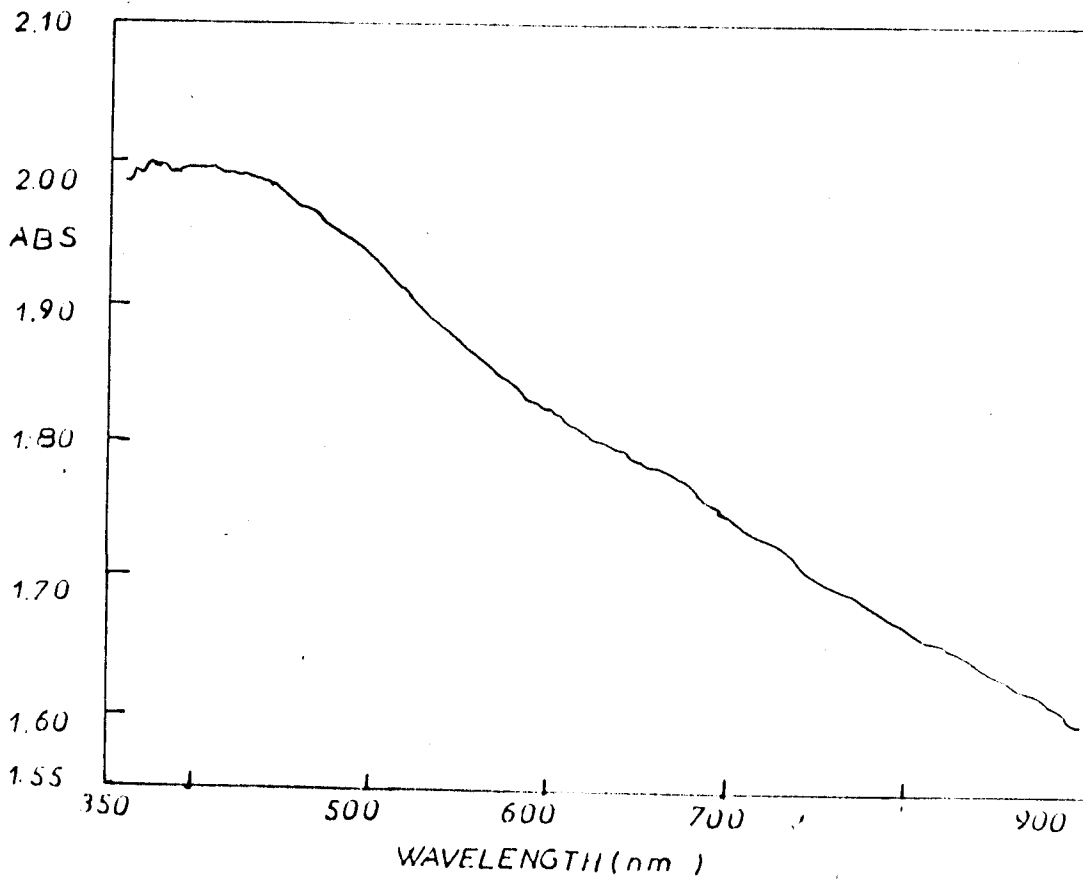


Fig. 59- Spectre UV-visible du complexe  $[W_4O_4Cl_{12}L^4] \cdot 10H_2O$  dans le Nujol

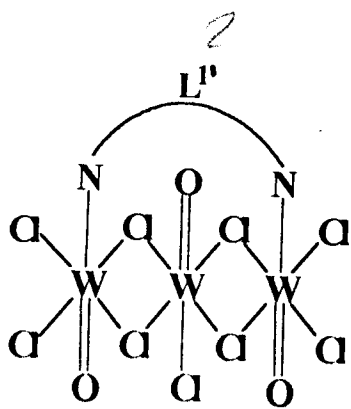


$\sim 310$  et  $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$  correspondantes respectivement aux vibrations  $\nu(\text{W-Cl})$  terminale,  $\nu(\text{W-Cl})$  pont et  $\nu(\text{W-N})$  [61] suggère d'une part la participation de l'azote de l'azométhine dans la liaison, et d'autre part l'existence des atomes de chlorures comme pont entre les atomes de tungstène.

Le spectre électronique des complexes  $\text{W(V)}$  dans le Nujol anhydre (Figs. 56-59) montre une absorption maximale dans la région du visible (450-900 nm). Ce maximum révèle que l'environnement autour des atomes de  $\text{W (V)}$  n'est pas identique et confirme la structure polymérique. Les bandes communes pour tous les complexes à  $\sim 710 \text{ nm}$  ( $14.085 \text{ cm}^{-1}$ ) sont assignées à la transition  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$  [63], qui est similaire à celle reportée dans la littérature.

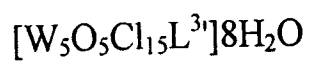
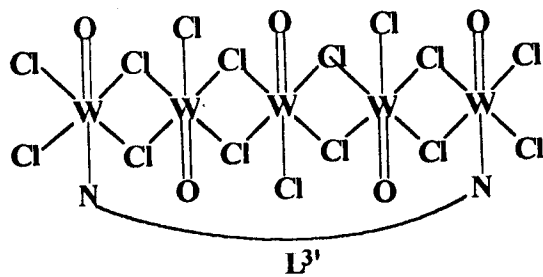
*en plus de  
deux bandes*

Les structures (38) et (39) représentent un exemple pour les complexes cités ci-dessus.



(38)

*37 38  
[W<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>L'<sup>2</sup>]EtOH·2H<sub>2</sub>O*



(39)

*Handwritten notes:*  $[W_2O_2]_{16}$   $[L^3]_{8/16}$



**D) LES MESURES THERMIQUES.**

Les mesures d'analyses thermiques, (ATG, ATD) des complexes ont été illustrées pour suggérer la formule des complexes métalliques et le mécanisme de décomposition. Aussi, cette technique a été utilisée pour mettre en évidence le solvant à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère de coordination. Et afin de mettre en lumière l'importance de cette technique, nous avons sélectionné certaines courbes des complexes, pour les discuter en détail.

Les courbes thermiques (ATG, ATD) du complexe d'uranyle (Figs. 60, 61) montrent quatre paliers de décomposition à 61.5, 273.7, 449.8 et 562.8°C. Le premier palier à 61.5°C correspond à une molécule d'éthanol présente à l'extérieur de la sphère de coordination, tandis que le second palier correspond à la perte de trois molécules d'éthanol à l'intérieur de la sphère de coordination. Les deux derniers paliers correspondent au processus de décomposition. Le résidu de  $U_3O_8$  dont la valeur calculée 53.13% coïncide avec la valeur expérimentale 53.0%, justifie la formule proposée  $[(UO_2)_3(OH)_4(Ac)_2L^{2+}.(EtOH)_3]EtOH$ .

Les courbes d'analyses thermiques de  $[(UO_2)_2(OH)_2(Ac)_2L^{1+}.(EtOH)_3]EtOH$  (Figs. 62, 63) montrent trois paliers de décomposition à 59.1, 311.1 et 450.1°C indiquant respectivement la perte d'une molécule d'éthanol de l'extérieur de la sphère de coordination, de trois molécules de l'intérieur de la sphère de coordination et la décomposition du complexe respectivement. Le résidu correspond à la formation de  $U_3O_8$ .



Aussi, la courbe de l'ATG du complexe  $[(UO_2)_3(OH)_4(Ac)_2L^6 \cdot (EtOH)_3] \cdot 3/2H_2O$  (Fig. 64) montre trois paliers de décomposition. Le premier palier à  $53.6^\circ C$  correspond à la perte de  $3/2$  molécules d'eau, le second à  $303^\circ C$  correspond à la perte (de 3 molécules EtOH + 4 molécules de OH). Le dernier palier à  $465.4^\circ C$  correspond à la décomposition complète du complexe avec la formation du  $U_3O_8$  (cal: 50.9% ; exp: 51.3%).

La courbe de l'ATG de  $[(UO_2)_6(OH)_{10}(Ac)_2L^9] \cdot EtOH \cdot 6H_2O$  (Fig. 65) indique six paliers de décomposition à  $63.7$ ,  $186.3$ ,  $300.5$ ,  $417.7$ ,  $498.9$  et  $547.2^\circ C$ .

Les deux premiers paliers correspondent à la perte de molécule de solvant de l'intérieur et de l'extérieur de la sphère de coordination. Les quatre derniers paliers correspondent à la décomposition du complexe avec formation de  $U_3O_8$  (calc: 62.1% ; exp: 61.8%).

Tous les courbes de l'ATG et l'ATD des complexes de Mo(V) et W(V) confirment l'existence du solvant à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère de coordination. Aussi, les courbes suggèrent des paliers de décomposition avec formation de  $MoO_3$  et  $WO_3$ .



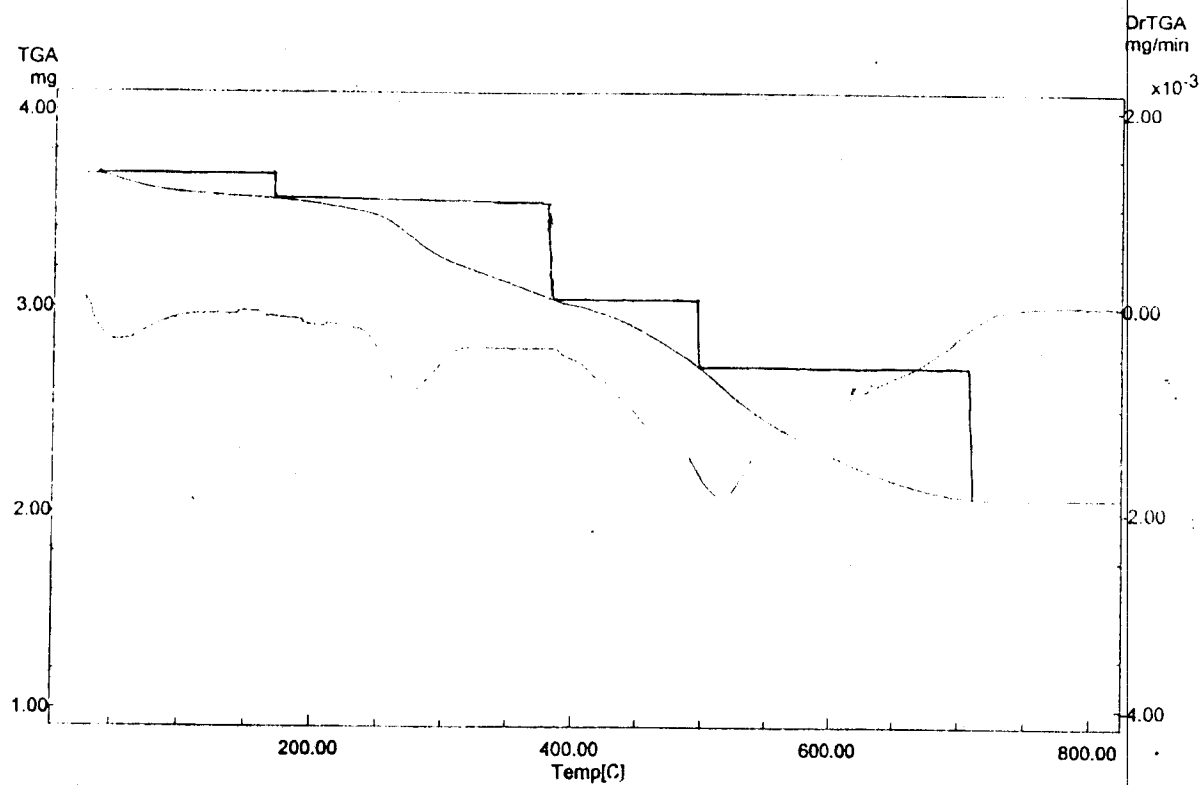


Fig. 60- Courbe ATG, du complexe  $[(UO_2)_3(OH)_4(Ac)_2L^{21} \cdot (EtOH)_3]$   
EtOH.

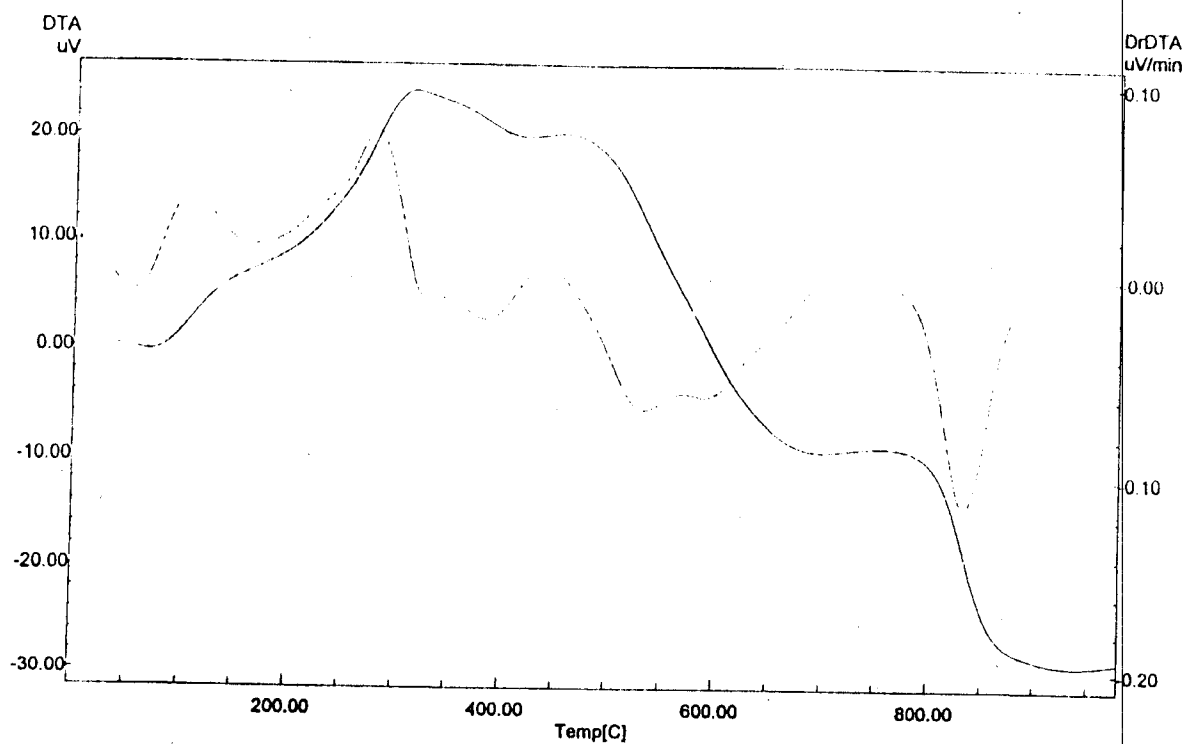


Fig. 61- Courbe ATD, du complexe  $[(UO_2)_3(OH)_4(Ac)_2L^{21} \cdot (EtOH)_3]$   
EtOH.



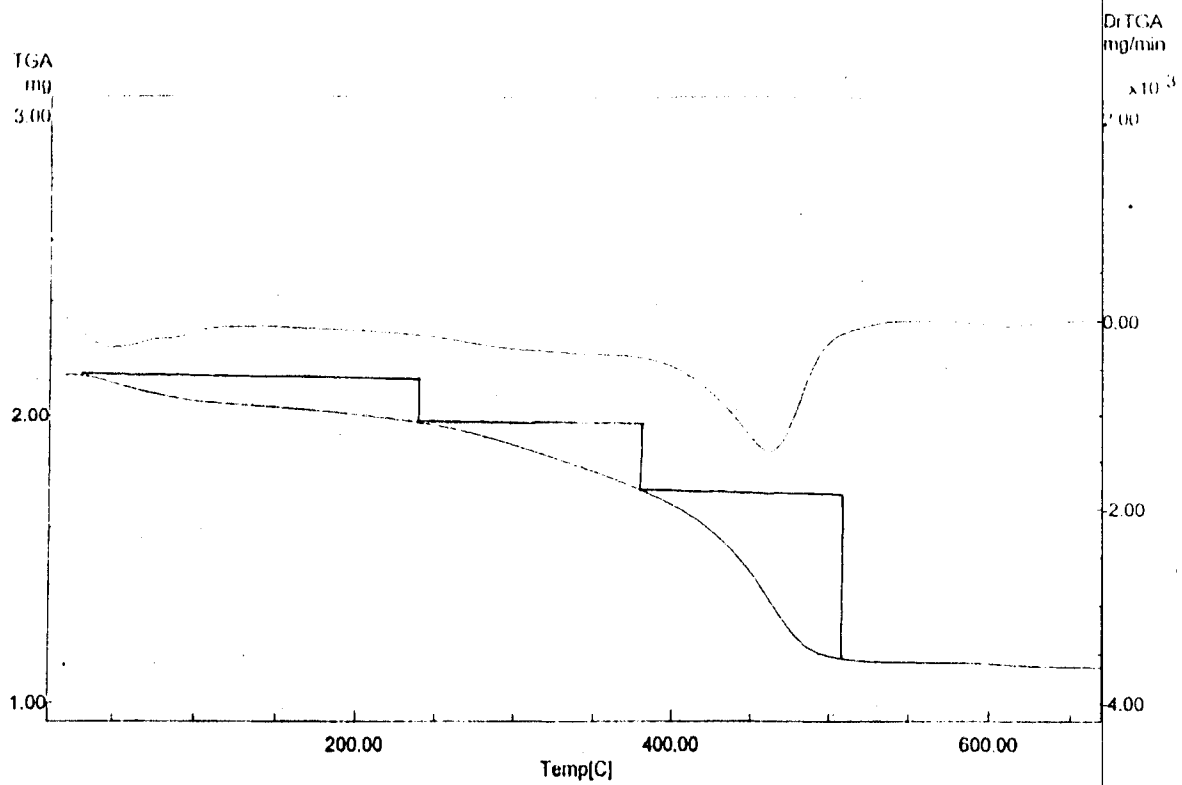


Fig. 62- Courbe ATG, du complexe  $[(UO_2)_2(OH)_2(Ac)_2L^H.(EtOH)_3]EtOH$

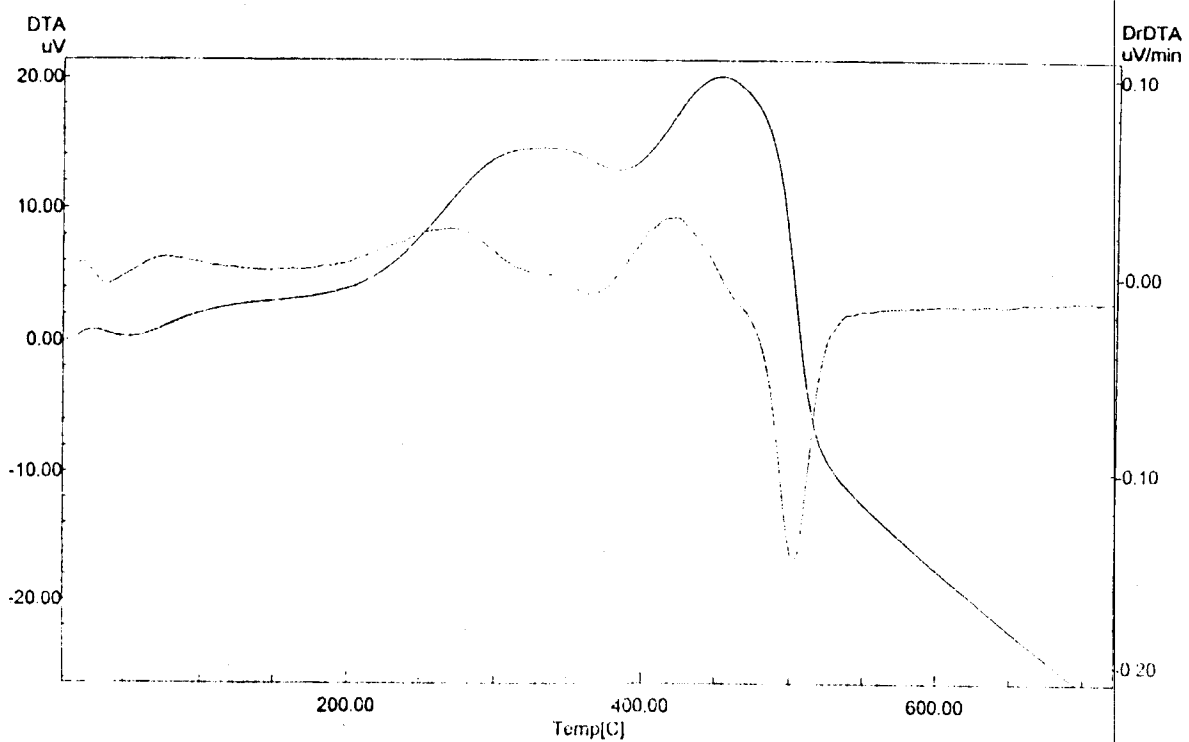


Fig. 63- Courbe ATD, du complexe  $[(UO_2)_2(OH)_2(Ac)_2L^H.(EtOH)_3]EtOH$



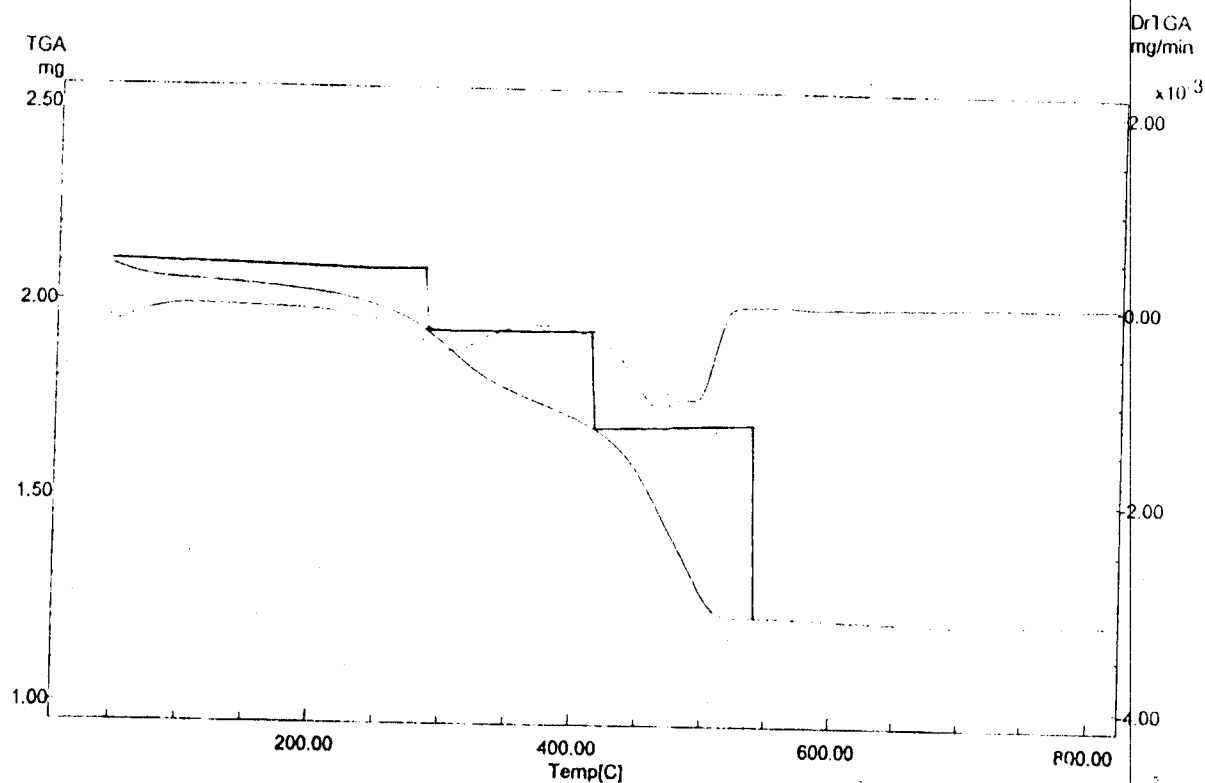


Fig. 64- Courbe ATG, du complexe  $[(UO_2)_3(OH)_4(Ac)_2L^6] \cdot (EtOH)_3 \cdot 3/2H_2O$

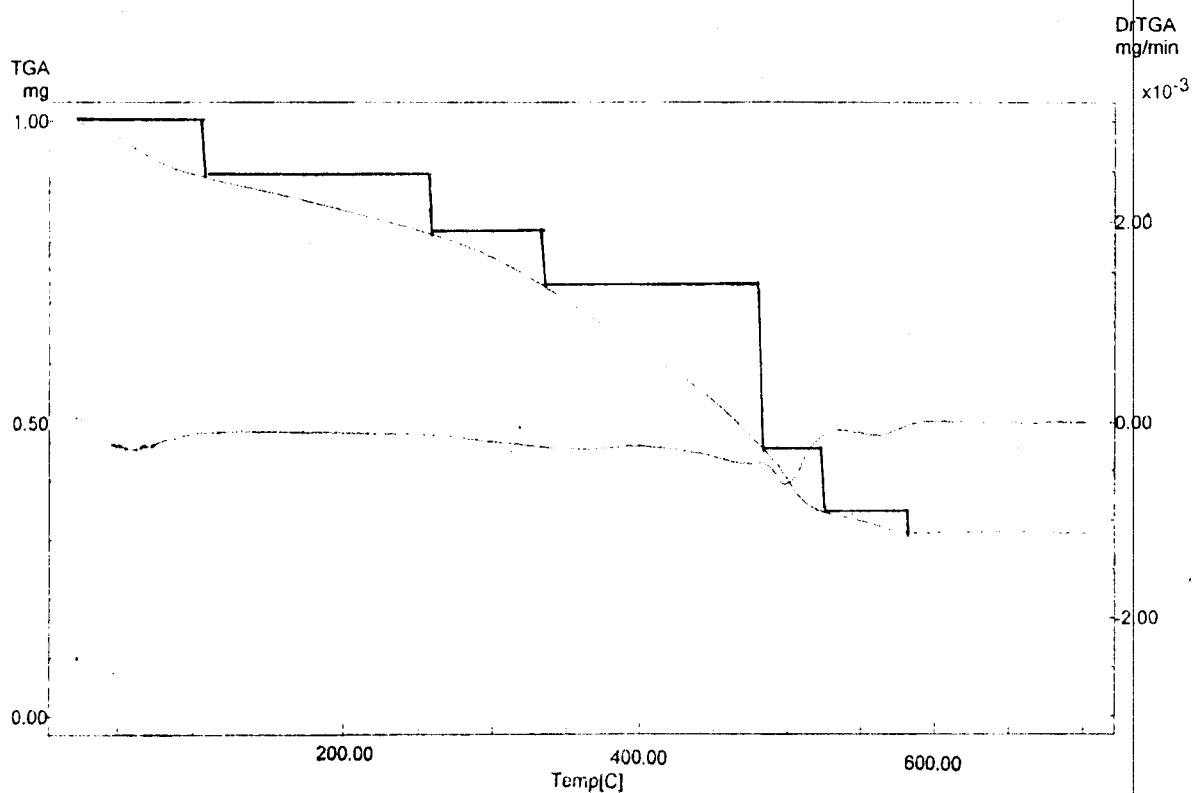


Fig. 65- Courbe ATG, du complexe  $[(UO_2)_6(OH)_{10}(Ac)_2L^9] \cdot EtOH \cdot 6H_2O$



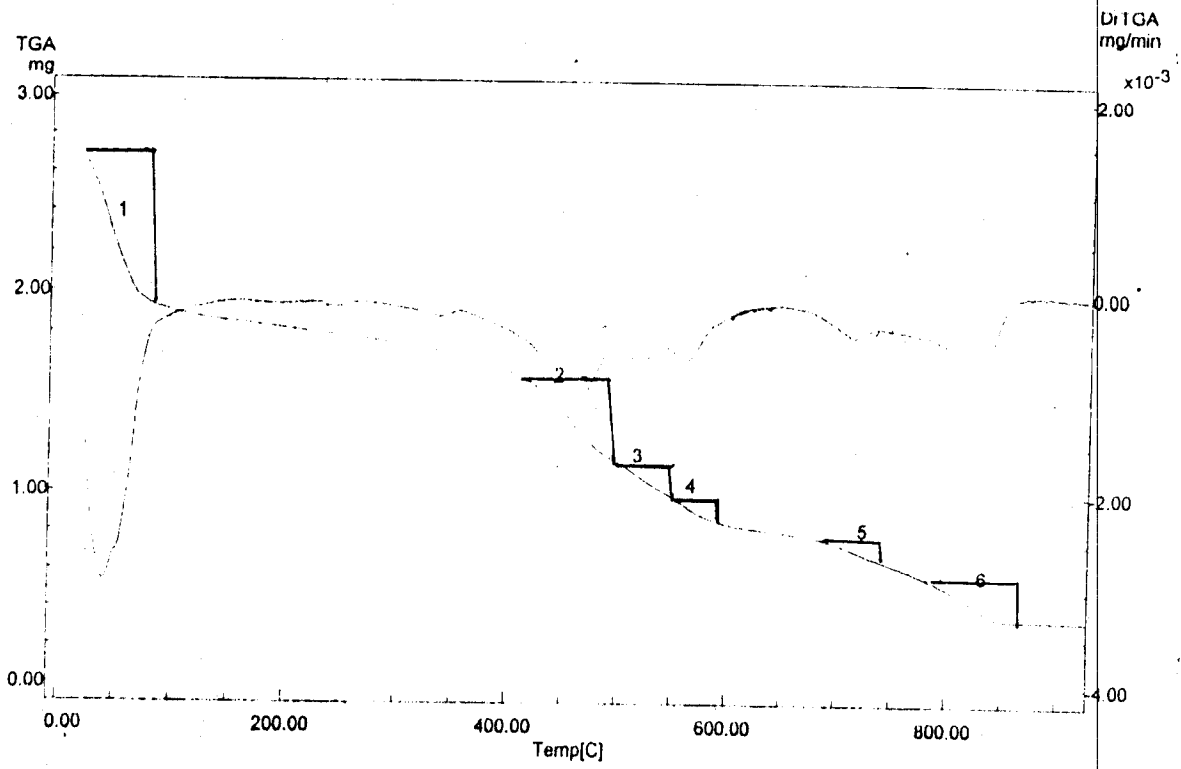


Fig. 66- Courbe ATG, du complexe  $[(UO_2)_3(OH)_4(Ac)_2L^{10}]EtOH.6H_2O$



## CONCLUSION

Notre travail a consisté à préparer par réaction "template" des complexes de Mo(V), W(VI) et UO<sub>2</sub>(II) dérivés des ligands macrocycliques et des complexes de Mo(V), W(VI) dérivés des ligands à chaîne ouverte.

UO<sub>2</sub>(II)

Leurs structures ont été proposées sur la base des résultats de l'analyse élémentaire (C, H, N, M, Solvant), des spectres UV-Visible, IR, ATG, ATD, les mesures magnétiques et de la conductance.

Tous les complexes solides isolés que ça soient cycliques ou non cycliques contiennent un pont hydroxo, oxo ou chlorure. L'existence de ce genre de pont est dû d'une part à la présence des amines qui augmentent le pH du milieu et d'autre part au processus d'hydrolyse lors de l'isolation de ces complexes.

Dans le cas des complexes de W(VI): le tungstène (VI) a été réduit en tungstène (V), cela est dû à la présence des amines utilisées. Ces dernières sont connues comme des réducteurs forts. Le processus de la réduction de W(VI) est confirmé par les faibles valeurs des moments magnétiques qui sont inférieures aux valeurs attendues. De plus, tous les complexes possèdent une nature polymérique confirmée par les faibles valeurs du moment magnétique, par les points de fusion élevés et par l'insolubilité dans les solvants.

Les tentatives d'isoler des complexes monomères à l'air libres ont échoué à cause de l'hydrolyse de  $\text{MoCl}_5$  et  $\text{WCl}_6$ . Malgré, que les réactions ont été effectuées dans un milieu inerte, le sel de  $\text{WCl}_6$  s'est hydrolysé en formant différents types de complexes contenant un pont chlorure.

D'un autre côté, la formation des structures polymériques dans le cas des complexes d'uranyle est due à la basicité du milieu ( $\text{pH} > 8$ ). La présence des amines facilite la formation des complexes polymériques tout comme l'acétate de sodium dans la synthèse d'uranyle (VI) déjà isolé, où les structures monomériques ont été isolées en absence de ce dernier.

La réalisation de ce travail nous a permis d'ouvrir deux grands axes intéressants de recherche. Les complexes dérivés des ligands macrocycliques et des ligands à chaîne ouverte.

En effet, les ligands macrocycliques connus depuis longtemps, présentent dans de nombreux systèmes biologiques fondamentaux, s'avèrent avoir actuellement un rôle important en biochimie, en biologie et en chimie analytique comme par exemple extractant.



## REFERENCES

- 1-D.H.Busch, *Rec. Chem. Progr.*, 25, 107 (1964).
- 2-N.F.Curtis, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 3 (1968).
- 3-D.H.Busch, *Commemoration Volume, Alfred Werner, Helv. Chim. Acta*, 174 (1967).
- 4-G.A.Melson and D.H.Busch, *Proc. Chem. Soc. London*, 223 (1963).
- 5-T.Truex and R.Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 285 (1971); 94, 4529 (1972).
- 6-H.Hiller, P.Dimroth and H.Pfützner, *Justus Liebigs. Ann. Chem.*, 717, 137 (1968).
- 7-V.Goedken, J.Molin-Case and Y.Whang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 337 (1973).
- 8-V.Goedken and S.Peng., *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 5773 (1973).
- 9-J.Baldwin, R.Holm, R.Harper, J.Huff, S.Koch and T. J.Truex, *Inorg. Nucl Chem-lett.*, 8, 393 (1972).
- 10-J.D.Curry and D.H.Busch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 592 (1964)
- 11-S.M.Nelson, P.Bryan and D.H.Busch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 18, 641 (1966).
- 12-S.M.Nelson and D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, 8, 1859 (1969).
- 13-M.D.Alexander, A.V.Heuvelen and H.G.Hamilton, *J. Inorg. Nucl. Chem-lett.*, 6, 445 (1970).
- 14-K. M.Long and D.H.Busch, *Inorg. Chem.*, 9, 505 (1970).
- 15-M.G.B.Drew and A.H.Bin-Othman, *J. Chem. Soc. Commun.*, 818, (1975).
- 16-M.G.B. Drew and A.H.Bin-Othman, W.E.Hill, P.McIroy and S.M. Nelson, *Inorg. Chim. Acta*, 12, L25 (1975).
- 17-M.G.B.Drew, A.H.Bin-Othman, P.D.A.McIloy and S.M.Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2507 (1975).



- 18-C.K.Poon, W.K.Wan and S.S.T.T.Liao, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1247 (1977).
- 19-M.G.B.Drew, A.H.Bin-Othman, S.G.McFall, P.D.A.McIlloy and S.M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 438 (1977).
- 20-M.G.B.Drew, A.H.Bin-Othman and S.M.Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1394 (1976).
- 21-S.M.Nelson, S.G.McFall, M.G.B.Drew, A.H.Bin-Othman and N.B. Mason, *J. Chem. Soc. Commun.*, 167 (1977).
- 22-M.G.B.Drew, A.H.Bin-Othman, S.G.McFall, P.D.A.McIlloy and S.M.Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1173 (1977).
- 23-D.E.Fenton, D.H.Cook, I.W.Nowell and P.E.Walker, *Chem. Commun.*, 279 (1978).
- 24-R.W.Stotz and R.C.Stoufer, *Chem. Commun.*, 1682 (1970).
- 25-J.de O.Cabral, M.F.Cabral, W.J.Cummins, M.G.B.Drew, A.Rodgers and S.M.Nelson, *Inorg. Chim. Acta*, 30, L313 (1978).
- 26-M.G.B.Drew, A.Rodgers, M.McCann and S.M.Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 415 (1978).
- 27-J.A.Fee, *Structure and Bonding*, 23, 1 (1975).
- 28-M.G.B.Drew, M.McCann and S.M.Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 481 (1979).
- 29-C.Cairns, S.G.McFall, and S.M.Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 446 (1979).
- 30-L.deCole, D.L.Smailes and L.M.Vallarino, *Inorg. Chim. Acta*, 110, L1 (1985).
- 31-S.M.Nelson, P.D.A.McIlroy, C.S.Stevenson, E.Konig, G.Ritter and J. Waigel, *J. Chem. Soc. Dalton*, 991 (1986).
- 32-F.Benetollo, G.Bombieri, L.DeCola, A.Polo, D.L.Smailes and L.M. Vallarino, *Inorg. Chem.*, 28, 3447 (1989).



- 33-C.Harding, D.McDowell, J.Nelson, S.Raghunathan, C.Stevenson, M.G.B. Drew and P.C.Yates, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans*, 2521 (1990).
- 34-F.Benetollo, G.Bombieri, K.K.Fonda, , A.Polo, J.R.Quagliano, and L.M.Vallarino, *Inorg. Chem.*, 30, 1345 (1991).
- 35-Q.Lu, C.Shen and Q.Luo, *Polyhedron*, 12, 2005 (1993).
- 36-F.Benetollo, G.Bombieri and L.M.Vallarino, *Polyhedron*, 13, 573 (1994).
- 37-W.R.Paryzek and V.P.Krzyminiewska, *Polyhedron*, 14, 2059 (1995).
- 38-C.M.Harris and E.D.Mckenzie, *Nature*, 196, 670 (1962).
- 39-B.F.Hoskins and F.D.Whillans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 798 (1966).
- 40-C.T.Spencer and L.T.Taylor, *Inorg. Chem.*, 10, 2407 (1971).
- 41-M.Cressey, E.D.Mckenzie and S.Yates, *J. Chem. Soc. (A)*, 2677 (1971).
- 42-C.M.Harris and E.D.Mckenzie, *J. Chem. Soc. (A)*, 746 (1969).
- 43-K.Michelsen, *Acta. Chem. Scand.*, 31A, 429, (1977).
- 44-M.G.B.Drew, J.Nelson, and S.M.Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1691 (1981).
- 45-M.G.B.Drew, J.Nelson and S.M.Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1678 (1981).
- 46-M.A.Haga and K. Koizumi, *Inorg. Chim. Acta.*, 104, 47 (1985).
- 47-G.Black, E.Depp and B.B.Corson, *J. Org. Chem.*, 14, 17 (1949).
- 48-T.H.Fife and T.J.Przystas, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(8), 2252 (1982), 105(6), 1638 (1983).
- 49-D.M.Marganit, D.R.Ricard and Y.D.Pablo Arino, *Patent*, 414534, 98 (1973).
- 50-E.Hill, G.C.Soth and J.E.Ricci, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2717 (1940).
- 51-N.W.Alcock, R.G.Kingston, P.Moore and C.Pierpoint, *J. Chem. Soc.*,





- Dalton Trans., 1941 (1984).
- 52-K.K.Abid and D.E.Fenton, *Inorg. Chim. Acta.*, 95, 121 (1984).
- 53-C.T.Spencer and L.T.Taylor, *Inorg. Chem.*, 10 (11), 2407(1971).
- 54-A.I.Vogel, *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, London, (1961).
- 55-T.Yamase, *Chem. Rev.*, 98(1), 319 (1998).
- 56-KNakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2<sup>nd</sup> Edit., Wiley, NewYork (1970).
- 57-A.Syamal and M.R.Mautya, *Coord. Chem. Rev.*, 95, 183 (1989).
- 58-D.A.Edwards, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 303 (1965).
- 59-E.I.Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.*, 22, 1 (1977).
- 60-F.Feeman and G.W.A.Fowles, *Inorg. Chem.*, 4, 310 (1965).
- 61-J.R.Ferraro, *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, NewYork (1971).
- 62-S.E.Livingstone and J.E.Cluka, *Trans. Met. Chem.*, 3, 261 (1978).
- 63-A.Syamal and S.Almed, *Ind. J. Chem.*, 30A, 460 (1991).
- 64-A.B.P.Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, (1968).
- 65-F.W.Moore and R.E.Price, *Inorg. Chem.*, 7, 2510 (1968).
- 66-B.Soptrajanov, A.Nicholovsks and I.Petro, *Spectrochim. Acta*, 24A, 1617 (1968).
- 67-A.Yacouta-Nour, A.K.T.Maki and M.M.Mostafa, *Spectrochim. Acta*, 44A, 1291 (1988).
- 68-A.Yacouta-Nour, M.M.Mostafa and A.K.T.Maki, *Trans. Met. Chem.*, 15, 37 (1990).
- 69-A.Yacouta-Nour, A.K.T.Maki, M.M.Mostafa, K. M. Ibrahim and A. A. El-Bindary, *Trans. Met. Chem.*, 16, 32 (1991).
- 70-L.J.Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London (1958).

- 71-B.B.Kual and K.B.Pendeya, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1035 (1977).
- 72-S.P.MaGlynn and J.K.Smith, *J. Molecular Spectrosc.*, 6, 164 (1961).
- 73-L.H.Jones, *Spectrochim. Acta*, 10, 395 (1958).
- 74-R.G.Bhattacharya and D.C.Bera, *J. Ind. Chem. Soc.*, 52, 375 (1975).
- 75-V.M.Vdobenko and A.T.Shoblo, *Radiokhimiya*, 8, 651 (1966).
- 76-J.I.Bullock and W.A.Tajmir-Riahia, *J. Chem.. Soc. Dalton, Trans.*, 34 (1978).
- 77-F.A.Cotton and G.Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*, 4<sup>th</sup> Edit., Wiley, NewYork (1980).
- 78-H.Keypour and S.Salehzadeh, *Trans. Met. Chem.*, 25(2), 205 (2000).
- 79-W.P.Griffith, *J. Chem. Soc.*, 5248 (1964).
- 80-R.Kergoat and J.E.Guerchais, *Bull. Chem. Soc. (Fr.)*, 2, 494 (1973).

