

ETUDE DE LA REACTIVITE DE LA DIPHENYL CARBAZONE SUR LE VANADIUM (V).

S.BOUTAMINE, H.SLAOUTI, Z.ISRIG ET Z.HANK

Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène, Alger. Algérie

Reçu le 21/01/2017 – Accepté le 05/06/2017

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié la réactivité de la diphenylcarbazone ($C_{13}H_{12}N_4O$) sur des solutions aqueuses de vanadium(V). Deux complexes dimériques notés C1 et C2 de formules respectives, ($[V^{IV}_2O_3(L^*)_2(OH)_2] \cdot 1/2H_2O$), ($[V^{IV}V^{VO}_2(OH)(OEt)_2(L^*)(HL^1)_2]$) et un complexe de nature monomérique ($[VO(OH)(HL^1)(L^*)]$) noté C3, ont été obtenus. Ces trois composés ont été caractérisés par différentes méthodes : Analyse élémentaire, conductivité molaire, spectroscopie IR, RMN du proton, du carbone et du métal ainsi que par la spectroscopie UV-visible.

Mots clés : Diphenylcarbazone, complexes de vanadium.

Abstract

In this work, we have studied the reactivity of an ethanolic solution of diphenylcarbazone ($C_{13}H_{12}N_4O$) with an aqueous solution of vanadium (V). This reactivity leads to the formation of two dimeric complexes ($[V^{IV}_2O_3(L^*)_2(OH)_2] \cdot 1/2H_2O$), ($[V^{IV}V^{VO}_2(OH)(OEt)_2(L^*)(HL^1)_2]$) noted respectively, C1 and C2 and one monomeric complex ($[VO(OH)(HL^1)(L^*)]$) noted C3; which have been characterized by different spectral technique (elemental analysis, IR Spectra, UV-Visible, 1H , ^{13}C and ^{51}V RMN).

Keywords : Diphenylcarbazone, complexes of vanadium

ملخص

في هذا العمل ، قمنا بدراسة تفاعل ديفنيلكاربازون على الباناديوم (v).

عدة معقدات تم التحصل اثر هذا التفاعل و تم تشخيصها باستخدام اشعة تحت الحمراء و فوق البنفسجية ، و التحليل الدقيق للعناصر (كربون ، هيدروجين ، ازوت) ، و كذا وقد تم اقتراح الصيغ التالية للمعقدات :

($[V^{IV}_2O_3(L^*)_2(OH)_2] \cdot 1/2H_2O$), ($[V^{IV}V^{VO}_2(OH)(OEt)_2(L^*)(HL^1)_2]$) و ($[VO(OH)(HL^1)(L^*)]$)

الكلمات المفتاحية : ديفنيلكاربازون ، الباناديوم ، معقدات الباناديوم

Introduction :

Dans le domaine de la catalyse, le recours à des complexes de coordination ou organométalliques reste l'un des principaux axes de recherche, tant au point de vue académique qu'industriel [1- 4].

De plus, la chimie de coordination est de plus en plus impliquée dans la recherche de matériaux possédant des propriétés électroniques et de conductivité [5-9].

Pour voir apparaître de nouvelles propriétés dans un matériau, il faut s'intéresser, non seulement aux molécules qui le constituent mais aussi à leur architecture et à la nature des interactions et des échanges électroniques qu'elles entretiennent.

Notre équipe de recherche s'intéresse, depuis plusieurs années, à la chimie de coordination d'une série de métaux de transition et notamment à la nature des interactions et échanges redox que développent les ligands organiques oxygénés et azotés avec les oxométallates[10-12].

En effet, les propriétés topologiques modifiables des oxocations et oxoanions, en présence de ligands organiques électrodonneurs ou électroattracteurs, les rendent particulièrement attractifs en chimie de coordination et en catalyse [13-30]. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à la réactivité de la diphenylcarbazone et ses ligands dérivés sur le vanadium (V).

La première partie de ce travail est dédiée à la synthèse d'une série de composés ainsi qu'à la caractérisation du ligand de départ.

La deuxième partie, et la plus conséquente, est consacrée à la caractérisation structurale des composés isolés à l'état de poudre. Nous montrerons, par le biais de l'analyse structurale, l'influence que peut avoir le choix du métal, de son degré d'oxydation, du ratio ligand-métal ainsi que le choix de l'acidité du milieu réactionnel sur la formation de complexes monomériques ou dimériques à valence mixtes.

PARTIE EXPERIMENTALE :

Tous les réactifs utilisés sont des produits Fluka pour analyse. Ces produits ont été utilisés sans purification au préalable.

METHODES PHYSIQUES D'ANALYSE :

L'analyse élémentaire des éléments (C, H, et N) ainsi que celle de l'ion métallique ont été effectuées au "Central service of Analysis CNRS, Solaire, France".

Le point de fusion de chaque composé, a été obtenu à température ambiante en utilisant un appareil digital électrothermal BUCHI 512.

La conductivité molaire des complexes a été déterminée en utilisant un conductimètre type tacussel CD 810. L'étalonnage est effectué à 25° C, à l'aide d'une solution de KCl (électrolyte 1:1) dans l'eau distillée. La constante d'étalonnage propre à la cellule est égale à 0.98.

Les spectres IR des différents composés, synthétisés, ont été enregistrés à l'état solide sur une pastille de KBr en se servant d'un spectromètre à « transformée de fourrier FTS-7 Biorad ». Dans notre étude, le domaine d'enregistrement s'étend de 4000 à 400 cm⁻¹.

Les spectres d'absorption électroniques ont été obtenus au moyen d'un « Lambda 9 Perkin Elmer spectromètre », en utilisant des cuves de quartz suprasil. L'enregistrement des spectres a été effectué à température ambiante, en solution dans des solvants organiques tels que DMSO, DMF ou chloroforme. Le domaine utilisé pour l'enregistrement des spectres s'étend de 200 à 1200 nm.

Les spectres RMN du proton, du carbone et du métal, ont été enregistrés à température ambiante, à l'aide d'un spectromètre de type Bruker AM 300, en utilisant le TMS comme référence pour le proton, le VOCl₃ pour le vanadium.

PREPARATION DES COMPLEXES :

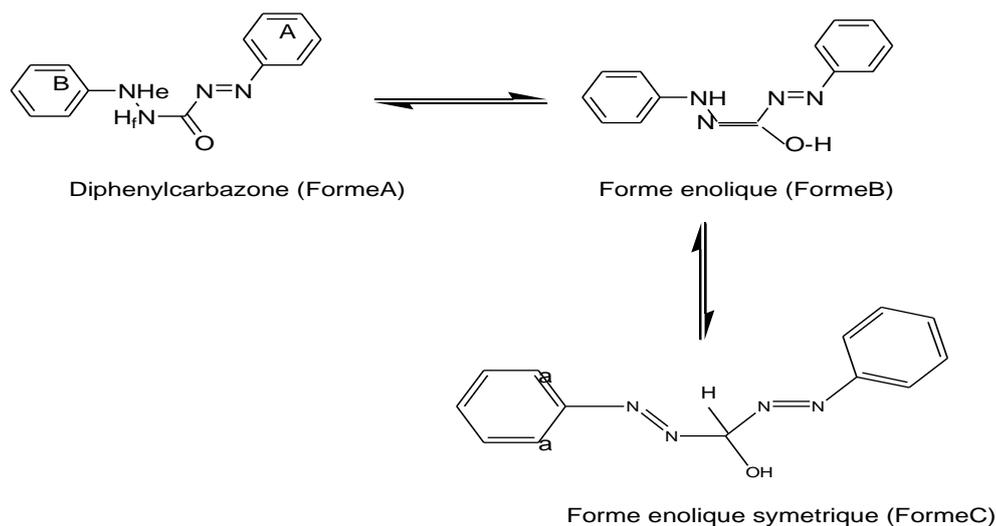
La méthode commune de préparation de la série de composés de coordination proposée dans cet article, est une réaction directe entre de sel métallique (NaVO₃) solubilisé dans l'eau et la solution éthanoïque solubilisant le ligand organique. Le pH des solutions aqueuses est préalablement ajusté. Le mélange réactionnel homogène, généralement à température ambiante, est mis sous agitation pour une durée qui varie entre 2h et 5h selon le cas. Les produits obtenus à l'état solide sont lavés avec un mélange eau-éthanol (50/50), filtrés puis séchés à l'étuve portée à 60°C.

RESULTATS ET DISCUSSION

Au cours de la synthèse des différents composés, des perturbations structurales subies par le ligand de référence sont mises en évidence. Elles sont liées, essentiellement, aux propriétés acides, redox et catalytiques de l'ion métallique et à la réaction d'énolisation (Eq1).

Pour comprendre les données IR,¹H et ¹³C RMN de la diphenylcarbazone et ses dérivées, nous donnerons leurs schémas structuraux et les notations correspondantes qui seront respectées tout le long de ce travail.

ETUDE DE LA REACTIVITE DE LA DIPHENYLCARBAZONE SUR LE VANADIUM (V).



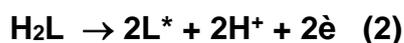
EQUATION 1

CARACTERISATION DU COMPLEXE C1 PAR SPECTROSCOPIE IR, RMN 1H ET 13C :

Le complexe dimérique de couleur mauve, répondant à la formulation $[V^{IV}_2O_3 (L^*)_2(OH)_2] \cdot 1/2H_2O$, est obtenu en faisant réagir 20ml d'une solution aqueuse contenant 10 mmoles (1.22g) de $NaVO_3$ avec un volume équivalent d'éthanol contenant 10mmoles (2.40 g) de diphenylcarbazone. Le pH de la solution aqueuse a été ajusté à 4 grâce à l'ajout d'une solution d'acide sulfurique concentrée. Caractérisé par une température de fusion de 180°C, ce composé paramagnétique ($\mu_{exp} = 1.30M.B.$), peu soluble dans l'eau et présente une solubilité appréciable dans la majorité des solvants organiques protiques ou aprotiques.

La formation du complexe C1, de formule empirique $V_2(C_{26}H_{22}N_8O_7) \cdot 1/2H_2O$, est établie par les résultats de l'analyse élémentaire et la spectroscopie de masse qui révèlent un fragment cationique $[M + H^+]$ localisé à 670.2 (Calc. 669 g/mol),

L'observation de la poudre de C1 par spectroscopie infrarouge permet de confirmer la présence de la forme oxydée de la diphenylcarbazone (L^*) dans la sphère de coordination des ions vanadyles.(Equ2)



L'oxydation de la diphenylcabazone est mise en évidence par la disparition totale des bandes relatives aux vibrations d'élongation des liaisons N-H, décelables dans le ligand de référence à 3500 et à 3400 cm^{-1} . De même les signaux décrivant les vibrations de

déformation des liaisons N-N (1118 cm^{-1}) et N-H (1662 cm^{-1}), initialement présents dans le spectre de la diphenylcarbazone, ont disparu du spectre de C1. Par ailleurs, le spectre du complexe C1 présente deux bandes intenses et larges contiguës qui sont dues aux molécules d'eau d'hydratation (3600 cm^{-1}) et à la vibration d'élongation des liaisons OH fortement liées. La vibration de déformation de ces groupements hydroxyliques est nettement visible, autour de 1589 cm^{-1} , sous la forme d'un pic relativement fin et intense. Cette dernière bande a affecté, sensiblement, l'intensité du pic d'absorption de la fonction carbonyle qui n'apparaît plus que sous la forme d'un faible signal autour de 1700 cm^{-1} .

Cette observation expérimentale montre que la vibration de la liaison C=O n'est pas perturbée par la coordination.

La région des fréquences, située entre 1000 et 400 cm^{-1} , représente le domaine des énergies propre aux oxométallates et aux interactions ligand- métal [10-12].

La vibration vanadium oxygène terminal (V=Ot) apparaît nettement à 980 cm^{-1} et masque totalement les vibrations des cycles phényles localisé à 987 cm^{-1} dans le ligand libre. La position du signal V=Ot à 980 cm^{-1} et en faveur d'un ion vanadyle pentacoordiné [9-15].

L'absorption à 827 cm^{-1} caractérise la vibration antisymétrique de la liaison V-O-V. Des considérations littéraires conduisent à admettre que l'apparition d'une telle absorption plaide pour l'existence de complexes polynucléaires [7-12]. Ce résultat nous interpelle donc sur la nature non monomérique du composé C1. Le ligand oxopontant minimise les répulsions

électrostatiques entre les ions vanadyles assurant, ainsi, la stabilité de l'espèce dinucléaire monoponté.

La raie présente à 542 cm^{-1} et inobservable dans la diphenylcarbazone non coordonnée, résulte de la chélation via les atomes donneurs d'azote de L^* . Les observations expérimentales IR permettent de suggérer un mécanisme réactionnel qui schématise la formation de l'espèce dioxovanadium par décondensation du précurseur $V_{10}O_{28}$, l'échange redox dirigé du ligand \rightarrow métal et la formation du complexe C1[15-18].

Etude par RMN du Proton :

Les résultats de la RMN du proton du complexe C1, solubilisé dans le chloroforme deutéré (Fig.1), permettent de recouper les informations données par la spectroscopie IR en confirmant la présence seule du ligand L^* dans la sphère de coordination des ions vanadyles. En effet, le spectre RMN 1H de ce dimère, tout à fait comparable au spectre simulé de L^* , se compose d'un seul massif, centré à 7.5 ppm, correspondant aux hydrogènes phéniliques équivalents. La différence significative avec le spectre RMN 1H de la diphenylcarbazone se situe au niveau des liaisons N-H inobservables sur la figure 1.

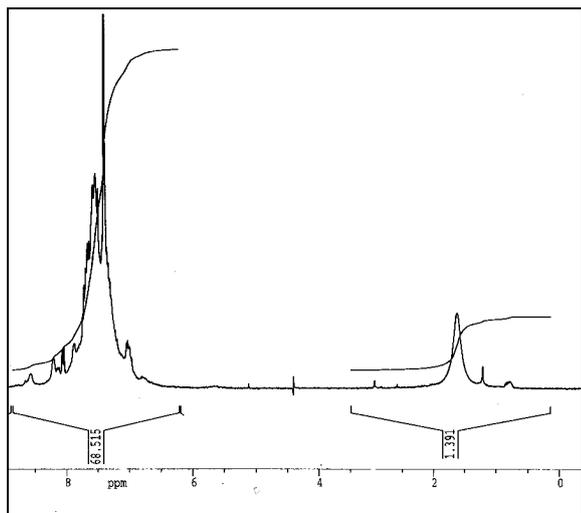


Fig.1 Spectre 1H RMN du Complexe C1

Etude par RMN du Carbone :

L'existence de la forme oxydée du ligand de référence dans le complexe C1, est également confirmée par l'étude de RMN du carbone ^{13}C .

Sur ce spectre, on a pu noter la présence de 4 raies qui caractérisent les deux groupements phényles équivalents.

La fonction cétone subit un léger déplacement bathochrome de l'ordre de 10 ppm vers les faibles énergies et résonne à 154ppm au lieu de 164 ppm dans H_2L non lié. Cet affaiblissement est probablement induit par des liaisons hydrogènes intramoléculaires.

Caractérisation du complexe C2 et C3 par Spectroscopie IR, RMN 1H et ^{13}C :

Deux solutions aqueuses de $NaVO_3$ S_1 (10mmol, 1.22g) et S_2 (1mmol, 0.122g), dont le pH a été porté à 2, en présence d'un excès de diphenylcarbazone dans l'éthanol (20mmol, 4.80g), ont conduit, respectivement, à la formation d'un complexe dinucléaire ($[V^{IV}V^{VO}_2(OH)(OEt)_2(L^*)(HL^1)_2]$), ($M/Z = 958.9$, Calc. 957g/mol) et d'un complexe monomérique d'ion vanadyle ($[VO(OH)(HL^1)(L^*)]$), ($M/z = 562.07$, Calc. 561 g/mol).

Les complexes C2 et C3 sont paramagnétiques et les valeurs de leur moment magnétique respectives sont 1.12 et 1.73 M.B. La valeur 1.12 du moment magnétique de C2 s'accorde avec une délocalisation de l'électron impair sur les deux centres vanadium.

Etude par spectroscopie IR :

Les spectres IR en phase solide (KBr) des composés C2 et C3, sont semblables et s'interprètent bien sur la base des spectres de la forme oxydée (L^*) et énolique (HL^1) de la diphenylcarbazone. Les éventuelles ambiguïtés au niveau des attributions de ces spectres vibrationnels seront levées par des études RMN 1H et ^{51}V .

L'énolisation de la diphenylcarbazone et son oxydation, dans les deux complexes, ont induit la disparition de la liaison N-H(C=O), (initialement présente dans le ligand incoordonné autour de 1660 cm^{-1}), au profit de deux nouvelles vibrations localisées à 1556 et 1214 cm^{-1} relatives aux groupements C=N et C-O. La position et l'allure du signal relatif à l'élongation de C=O ($\nu_{C=O} = 1714\text{ cm}^{-1}$) sont compatibles avec un groupement carbonyle insaturé non lié.

Dans les deux complexes, la coordination de la forme oxydée se faisant à travers les atomes d'azote dont la basicité est suffisamment élevée, nous nous sommes donc intéressés à la position du signal infra rouge de ces coordinats. La fréquence de ces liaisons N=N, subissent un renforcement de 7 cm^{-1} par rapport à celle du ligand libre (1442 cm^{-1} au lieu de 1437 cm^{-1}). Ce renforcement, malgré la positivité des atomes d'azote engagés dans des liaisons datives, s'explique par le phénomène de rétrodonation (π Back donation) de l'électron $3d_{xy}$ du vanadium (IV) vers l'azote coordonné, ligand de type π accepteur [10-15].

La principale différence entre de ces deux chélates est due à la présence de l'éthanol dans la sphère de coordination de C2. La coordination de l'alcool aux ions vanadium est décrite par les signaux qui sont visibles à $3061\text{ cm}^{-1}(\nu_{C-H})$ et $3449\text{ cm}^{-1}(\nu_{C-O})$ [9].

Entre 1000 et 400 cm^{-1} , d'autres modifications sont introduites dans les deux spectres IR étudiés. Deux nouvelles absorptions, situées aux environs de 968 et 872 cm^{-1} , décrivent respectivement les complexes C2 et

ETUDE DE LA REACTIVITE DE LA DIPHENYLCARBAZONE SUR LE VANADIUM (V).

C3. La valeur de 968cm^{-1} est du même ordre de grandeur que celle observée par d'autres complexes d'ions vanadyles dans une symétrie octaédrique avec un groupement labilisateur en position trans. Ce résultat conduit à positionner le groupement éthanoïque $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, au caractère mésomère donneur, d'une manière trans par rapport à $\text{V}=\text{O}$. Celle-ci acquit un caractère double partiel [8-12]

Dans le dimère à valence mixte $\text{V}^{\text{V}}\text{-V}^{\text{IV}}$ C2 les deux liaisons $\text{V}=\text{O}$ ont même énergie ($\nu_{\text{V}=\text{O}} = 968\text{ cm}^{-1}$). Un tel résultat est à l'avantage d'une distribution homogène de l'électron $3d^1$ qui, tout en engendrant l'égalité des charges sur les deux sites métalliques, contracte la liaison $\text{V}^{\text{V}}\text{-V}^{\text{IV}}$. Il n'est pas exclu, dans ce cas, que les études RPE, de RMN ^{51}V et UV-Visible s'accordent pour mettre en évidence cette délocalisation de l'électron impair.

Le déplacement bathochrome substantiel, que subit la liaison $\text{V}=\text{O}$ dans C3 par rapport aux valeurs habituelles signalées par la littérature, correspond, probablement, à un phénomène de polymérisation de complexes

monomériques d'ions vanadyles via les oxygènes terminaux. Cet autoassemblage est observé uniquement à l'état solide [26-28]

Parmi les nombreuses raies que contiennent les spectres IR de C2 et C3, deux d'entre elles, inobservables dans la diphenylcarbazone libre, résultent de la coordination à travers les atomes donneurs oxygène ($\nu_{\text{O}\rightarrow\text{V}}$ autour de 419 cm^{-1} pour C2 et 450 pour C3) et azote ($\nu_{\text{N}\rightarrow\text{V}}$ 515 pour C1 et 500 pour C3).

Dans le complexe C2 apparaît une vibration supplémentaire à 500 cm^{-1} . Des considérations littéraires s'accordent à dire que l'apparition d'une telle fréquence oriente vers la formation d'un groupement hydroxylique pontant [26-28]. Cette observation expérimentale est en faveur de la nature dimérique de C2.

A titre d'illustration, nous donnons le spectre IR du complexe C3 (Fig. 2)

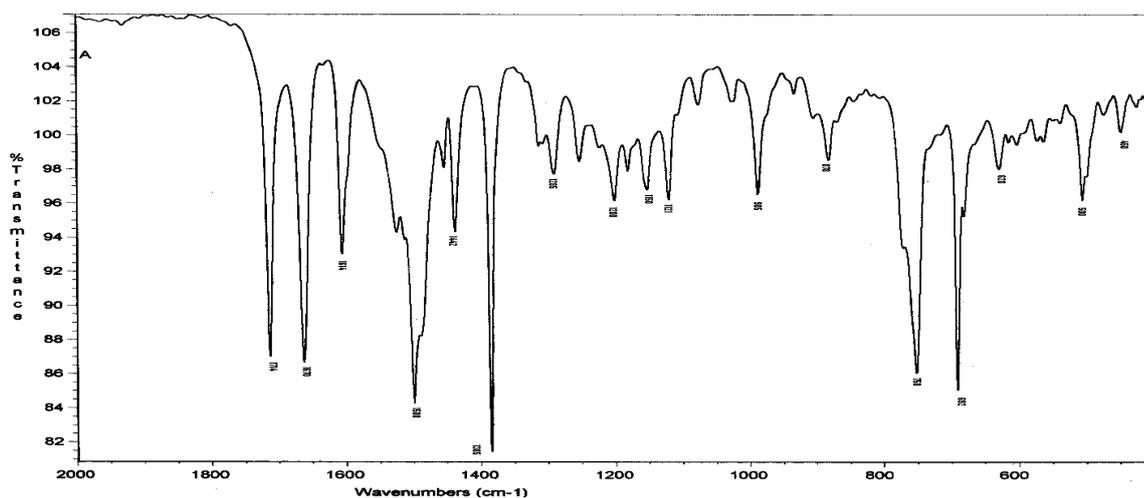


Fig.2 Spectre IR du complexe C3

Etude par RMN ^1H :

L'analyse RMN ^1H des complexes C2 et C3, dans le chloroforme deutéré montre la présence d'une duplication de tous les signaux des protons dans les complexes, en faveur de la coexistence de deux types de ligands dans la sphère de coordination des ions métalliques : à savoir L^* et HL^1 .

Ces spectres, qui s'avèrent être la superposition de L^* et HL^1 , diffèrent sensiblement de celui de la diphenylcarbazone.

En comparaison avec les données RMN ^1H de C3, le complexe C2 présente deux déplacements chimiques

supplémentaires aux environs de 1.25 ppm d'intégration 3, signal caractéristique d'un groupement méthyle et 2.1 ppm pour le groupement éthyle d'intégration 2. Ces deux signaux, tout en confirmant la présence de l'éthanol déprotoné dans l'environnement immédiat des ions vanadium, apparaissent sous forme de triplet et quadriplet respectivement.

Les spectres RMN ^1H de ces composés sont vraiment informatifs : les signaux des groupements phényles apparaissent sous forme d'un massif d'intégration 20 avec un déplacement chimique entre 6.5 et 8.5 ppm .

Les signaux de résonance des protons N-H sont présents à 6.8 ppm dans C2 et à 8.2 dans C3. Le proton acide du groupement OH lié à C3, fortement déblindé par l'électronégativité de l'oxygène, résonne à 10.5 ppm .

Etudes par RMN ^{13}C :

En RMN ^{13}C , plusieurs signaux distincts sont observés sur les spectres de C2 et C3. Ces signaux sont en adéquation avec ceux de la RMN ^1H . Les carbones de l'éthanol fortement blindés sont inobservables dans le domaine requis pour cette étude.

Comportement des Complexes C1, C2 et C3 en résonance magnétique de vanadium 51:

Le spectre RMN ^{51}V du complexe dimérique C1, (Fig.3) renfermant deux centres métalliques d^1 , réalisé dans le chloroforme, montre la présence d'une raie unique à -495,6 ppm. L'unicité de la résonance implique une interaction antiferromagnétique spin-spin qui se traduit par l'équivalence des ions vanadyles au sein de ce complexe.

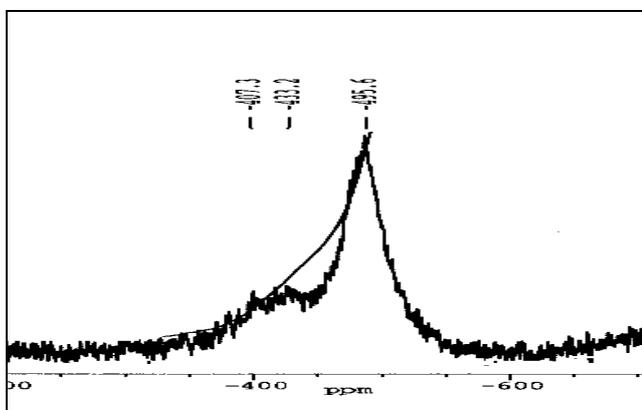


Fig. 3 Spectre ^{51}V RMN du complexe C1

Le spectre RMN ^{51}V du complexe C2, réalisé dans le chloroforme, donne un seul pic à -490 ppm. La présence d'une seule raie est due à la délocalisation de l'électron célibataire ($3d^1$) sur les deux centres métalliques (mobilité électronique). Ce même complexe, solubilisé dans le DMSO, exhibe deux raies localisées à -414 ppm et à -494 ppm dans un rapport d'intensité 1:1.

L'apparition de deux raies montre d'une part, l'effet du solvant polaire sur la rupture de l'interaction dipôle-dipôle, rupture à l'origine de l'inéquivalence des deux centres métalliques d'environnements électroniques différents. L'immobilisme de l'électron impair sur le centre vanadyle est dû probablement, au rallongement de la liaison pontante qui serait dû à éventuelle protonation de l'oxygène basique du pont ol.

L'observation du spectre RMN ^{51}V représenté par la figure 4- a- montre la présence d'un triplet suffisamment résolu, porté par le pic de résonance centré à -414 ppm dû à un couplage hyperfin entre le noyau de l'azote de spin nucléaire = 1 et le noyau de l'ion vanadyle de spin nucléaire = 7/2. La constante de couplage $^3 J_{\text{V-N}}$, déduite du spectre, est de l'ordre de 80Hz. Ce couplage hyperfin confirme la coordination

des ligands organiques au vanadium à travers l'atome d'azote. C'est également un facteur à considérer pour apprécier le degré de valence de la liaison $\text{N} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$.

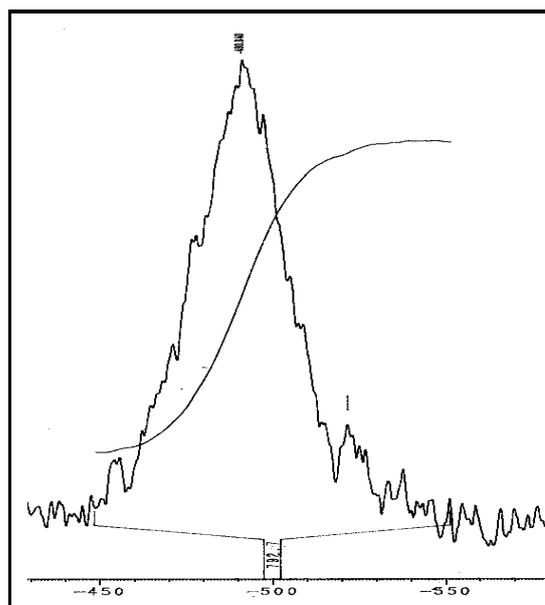
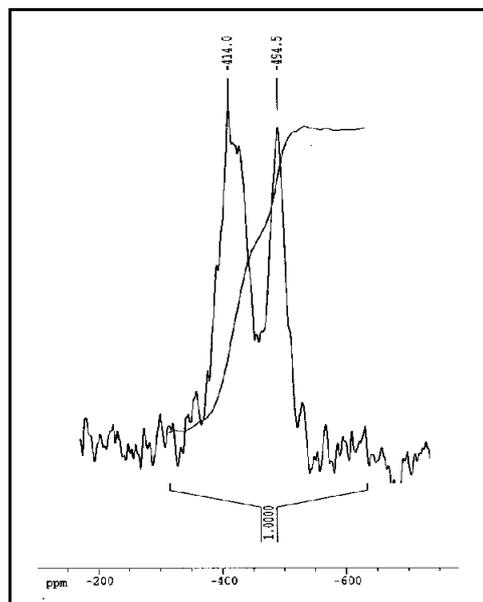


Fig.4 Spectre ^{51}V du Complexe C2 a) dans DMSO b) dans le Chloroforme

L'étude de RMN du ^{51}V du monomère C3, menée dans le DMSO, montre la présence d'un pic à = +393,62ppm. L'effet stérique important des ligands est la principale cause de ce déplacement chimique positif. En effet le vanadium (IV) moins, polarisant que le degré V, déforme le nuage électronique autour de lui se trouvant ainsi dépourvu de toute protection électronique (phénomène de polarisabilité). L'élargissement important de la raie de résonance est dû au paramagnétisme certain du monomère C3.

ETUDE DE LA REACTIVITE DE LA DIPHENYLCARBAZONE SUR LE VANADIUM (V).

Comportement des complexes C1, C2 et C3 en spectrophotométrie UV-Visible :

Dans la gamme des longueurs d'onde de 250 à 1100 nm, l'analyse des spectres UV-Visible des chélates, réalisés dans le chloroforme, montre que l'allure des graphes est tributaire des états de valence du vanadium [26-30].

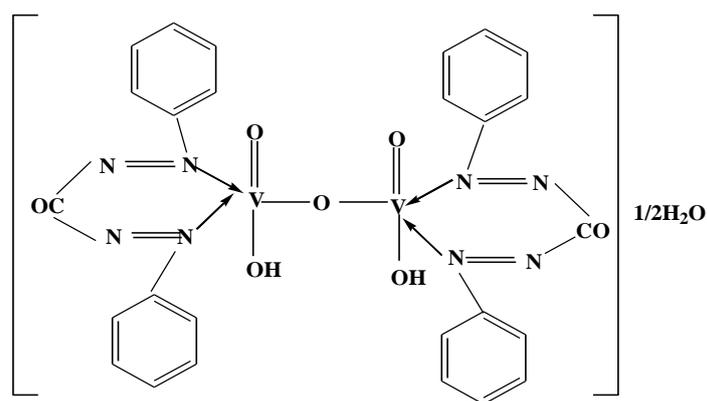
Les spectres électroniques du dimère C1 et du monomère C3, rendent bien compte de la réduction totale des systèmes d^0 en systèmes d^1 . En effet, dans le domaine du visible, réservé habituellement aux transitions d-d, apparaît une bande à $\lambda = 538\text{nm}$ ($\epsilon = 668.0 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$). Cette absorption correspond à la transition permise de spin $2T_{2g} \rightarrow 2E_g$ dans les ions vanadyles.

La raie de forte intensité détectée à 300 nm ($\epsilon = 2610 \text{ mol.L}^{-1}\text{.cm}^{-1}$) correspond à la transition de transfert de charge ligand-métal ($L \rightarrow V(\text{IV})$). La montée à 250 nm ($\epsilon = 2000 \text{ mol.L}^{-1}\text{.cm}^{-1}$) décrit une transition de charge intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$.

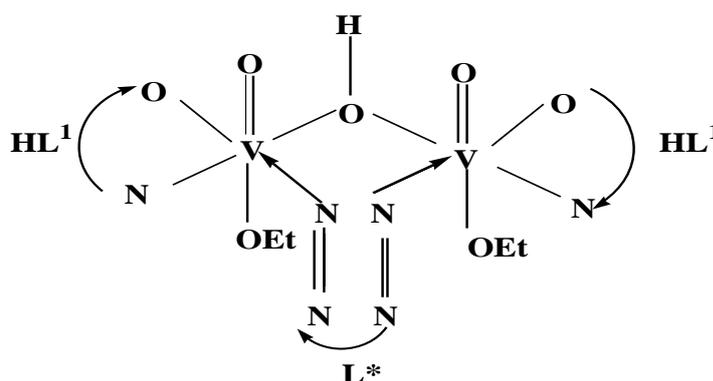
Dans le complexe C2 à valence mixte, le front des absorptions observé précédemment s'est déplacé vers les plus grandes énergies. Par rapport à C1, la bande de transfert de charge ligand-métal connaît un déplacement bathochrome conséquent provoqué par la présence d'un centre vanadique très électroattracteur. La transition d-d n'est plus qu'un épaulement observé vers 675 nm. Ce même spectre est dominé dans le proche infrarouge par une forte absorption autour de 1032 nm ($\epsilon = 1015.32 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) que nous affectons à une bande d'intervalence. Cette dernière est le résultat d'un transfert électronique dirigé de l'ion vanadyle vers l'ion vanadique. Une telle transition est considérée comme l'empreinte digitale de complexes à valence mixte. [10-12].

Ce transfert dirigé depuis l'ion VO^{2+} vers l'ion vanadique est un processus permis par le recouvrement des orbitales d_{xy} qui nécessite des distances métal-métal courte.

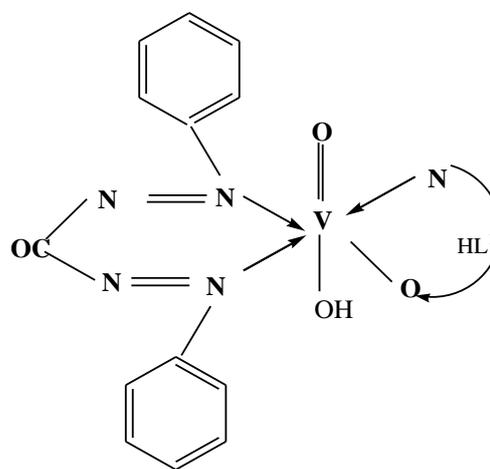
A partir de l'ensemble des données analytiques, nous proposons, pour chacun des trois complexes, un schéma structural.



COMPLEXE C1



COMPLEXE C2



COMPLEXE C3

CONCLUSION :

L'une des particularités des oxométallates est l'auto-assemblage des espèces cationiques et anioniques conduisant à des édifices chimiques complexes.

L'architecture supra-ionique initiale est influencée par l'acidité du milieu aqueux, la concentration et la nature du métal. Toutefois ces assemblages primaires se trouvent modulés par la présence de ligands organiques, de leurs effets stériques et électroniques ainsi que par le mode d'interaction qu'ils entretiennent avec le vanadium.

Ainsi, dans ce présent travail, nous avons focalisé notre attention sur la réactivité de la diphenylcarbazone sur le vanadium (V).

Les études par spectroscopie IR, UV-Visible et RMN, ont montré qu'au cours des de synthèse, des réactions d'échange électroniques ligand-métal ont eu lieu.

REFERENCES :

- [1] H.M.Alvarez, J.L.Andrade, N.Pereira, E.F.Muri, D.P.Marbosa, O.A.Autunes; *Catalysis communications* 8 (2008) 1336-1340.
- [2] D.C.Crans, A.D.Keramidas, M.Mahtoof tahir, O.P.Anderson, M.M.Miller; *Inorg.Chem.*33 (1994) 5586- 5590.
- [3] D.C.Crans, A.D.Keramidas, M.Mahtoof tahir, O.P.Anderson, M.M.Miller; *Inorg.Chem.*35 (1996) 3599- 3606.
- [4] D.C.Crans,B.Bruah, N.E.Levinger. *Biomedecine and Pharmacotherapy* 60 (2006) 174-181.
- [5] D.Maity, A.Ray, W.S.Sheldrick HM.Figge,B.Pahari; *Inorg.Chim.Acta* 359 (2006) 469-476.
- [6] D.Maity, G.B. Drew,J. Marek, P.C. Mondal, B.Pahari, M. Ali; *Polyhedron* (2007) 4494-4502.
- [7]:W. Henderson, J.S.McInode, B.K.Nicholson, P.J.Dyson; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*(1998) 519-525.
- [8] M.R.Maurya, A. Kumar, M. Abid, A. Azam; *Inorganica Chimica Acta* (2006), n°359, 2439-2444.
- [9] S.K.Dutta, E.R.T. Tiekinkb, M. Chaudhury; *Polyhedron* (1997) 1863–1871.
- [10] H.Slaouti , S.Boutamine , Z. Hank, O.Zekri, M.Meklati, O.Vittori; *Synth. React. Inorg. Chem.*34 (2004) 1801 - 1815.
- [11] H.Slaouti, S.Boutamine., M.Mekalti, E.Jeanneau, O.Vittori, *Journal of Coordination chemistry* 9 (2009) 1430 - 1436.
- [12] S.Boutamine,Y.Azzoug, Z.Hank, M.Mekalti, O.Vittori; *Reviws in Inorganic Chemistry* 28 (2008) 217-236.
- [13] D. Rehder; *Coordination Chemistry Reviews* ,(1999) Volume 182, Issue 1, 297–322
- [14]T.Jakusch, P.Buglyó, A. I. Tomazc, J. C. Pessoc, T. Kissa; *Inorg.Chimica.Acta*,(2002) Volume 339, 119–128.
- [15] I. G. Santos, A.Hagenbach, U.Abram; *Inorganic Chemistry* (2004) 677-682.
- [16]: M.X.Li, D.Zhang, L.Zhanga, J.Y. Niua;*Inorganic Chemistry Communications* (2010)Volume 13, Issue 11, 1268–1271.
- [17] M.Ranjbar, N. Shahsavan, M.Yousefi; *American Chemical Science Journal* (2012) Vol: 2, Issue 4, 111-121.
- [18] A.Nejo, G.A. Kolawole, R.Opoku, J.Wolowska, P.O'Brien ;*Inorganica Chimica Acta* (2009) 3993-4001.
- [19] A.J. Aarts, H.O. Desseyn, M. A. Herman; *Transition Metal Chemistry* (1978) Volume 3, Issue 1, 144-146.
- [20] H.S.Abbo, S.F. Mapolie, J.Darkwa, S.J.J.Titinch J. of *Organo Metallic Chemistry* (2007).
- [21] K. Agarwal , S.Prasad ; *Turk J.Chem.* 30 (2006) 553 -562.
- [22] M.Ahmed, P.Schwendt, J.Marek , M.Sivak M.; *Polyhedron* 23 (2004) 655 -663
- [23] M.A.Ali, S.Roy; *Trans.Met. Chem.*27 (2002) 366 - 371.
- [24] Y.Allagretti, E.G. Ferrer , A.C.Gonzalez Baro, P.A.M.Williams, *polyhedron* 19 (2000) 2613 - 2619.
- [25] E.Alyea, A. Malek., J. Malito ; *Polyhedron* 5 (1986) 403 -406.
- [26] F.J.Arnaiz, R. Aguado, M. Pedrosa, A. Maestro; *Polyhedron* 23 (2004) 537 - 543.
- [27] E.Bastardo-Gonzalez , W.Jones, K. Bahranowski; *Microporous and Mesoporous Materials*; 1 (2001) 61 - 68.
- [28] A.D. Becke ; *J.Chem.Phys.* 98(1993).
- [29] F.Bedioui, E.Briot, J.Devynck, K.J Balkus.; *Inorganica Chimica Acta* 254 (1997) 151-155.
- [30] S.Bhattacharya, T.Ghosh; *Indian Journal of Chemistry* 37 (1998) 730 - 739.