

Complexes de Cu(II), Co(II), Ni(II) et UO₂(II) avec les bases de Schiff N-(4-méthyl-2-pyridyl)salicylaldimine et N-(6-méthyl-2-pyridyl)salicylaldimine

L. F. CAPITÁN-VALLVEY, C. JIMÉNEZ ET L. CUADROS

Département de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de l'Université de Granada
et Département de Recherches Chimiques du C.S.I.C., Granada, Espagne

Reçu le 25 septembre 1981

L. F. CAPITÁN-VALLVEY, C. JIMÉNEZ et L. CUADROS. Can. J. Chem. **60**, 1713 (1982).

On isole les complexes des bases de Schiff N-(4-méthyl-2-pyridyl)salicylaldimine et N-(6-méthyl-2-pyridyl)salicylaldimine avec Co(II), Ni(II), Cu(II) et UO₂(II) aussi bien en milieu hydroalcoolique qu'en milieu éthanolique absolu. On remarque une forme différente d'agir en tant que ligands de ces bases de Schiff suivant le milieu. D'ailleurs, les complexes déjà nommés en milieu hydroalcoolique ont une capacité remarquable de réaction face à des substances présentes en solution. On propose deux nouvelles méthodes gravimétriques pour le dosage du Ni(II) et UO₂(II).

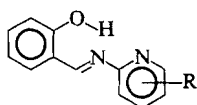
L. F. CAPITÁN-VALLVEY, C. JIMÉNEZ, and L. CUADROS. Can. J. Chem. **60**, 1713 (1982).

We have isolated the complexes of the Schiff bases N-(4-methyl-2-pyridyl)salicylaldimine and N-(6-methyl-2-pyridyl)salicylaldimine with Co(II), Ni(II), Cu(II), and UO₂(II) in both aqueous alcoholic and absolute alcoholic solutions. We note different modes of action of these Schiff bases according to the medium used. However, in aqueous alcoholic solution the complexes mentioned have a remarkable capacity for reaction with the substances in solution. We propose two new gravimetric methods for Ni(II) and UO₂(II).

[Journal translation]

Introduction

Dans une publication précédente (1), nous avons commencé l'étude des bases de Schiff N-(4-méthyl-2-pyridyl)benzaldimine (4-MPBI) et N-(6-méthyl-2-pyridyl)benzaldimine (6-MPBI), de même que celle de leurs *o*-hydroxydérivés: N-(4-méthyl-2-pyridyl)salicylaldimine et N-(6-méthyl-2-pyridyl)salicylaldimine (4-MPSI et 6-MPSI respectivement). Après avoir synthétisé ces composés, nous en étudions diverses propriétés et, parmi d'autres, leur réactivité en face d'ions inorganiques. Dans ce travail nous essayons d'élargir la connaissance des chélates métalliques qui forment les composés 4-MPSI et 6-MPSI en étudiant les complexes de Co(II), Ni(II), Cu(II) et UO₂(II).



1 R = H
4-MPSI R = 4-CH₃
6-MPSI R = 6-CH₃

Dans la bibliographie consultée il existe un nombre réduit de données sur la capacité complexante des bases de Schiff dérivées de la 2-aminopyridine. Les seules données existantes sur 4-MPSI et 6-MPSI sont dues à Császár et Balog (2) qui étudient les complexes de Ni(II) en milieu chloroformique et acétonique et leur attribuent les formules (4-MPSI)₂Ni·2H₂O et (6-MPSI)₂Ni, en agissant 4-MPSI comme ligand bidenté et 6-MPSI comme tridenté.

Au sujet de la N-(2-pyridyl)salicylaldimine (1) composé très lié aux ligands à l'étude, et qui doit se conduire de façon similaire à ceux-ci, Geary *et al.* (3) remarquent que celui-là agit comme ligand bidenté en dissolution (dioxane-eau 50%), où ils ont établi potentiométriquement l'existence d'un complexe de Cu(II) 2:1 (L:Cu) et la libération pendant la complexation d'un proton par molécule de ligand. Ils indiquent de même la possibilité pour le ligand d'agir comme tridenté, en se basant sur le fait qu'ils ont isolé le complexe 1-CuCl en milieu éthanolique.

Garnovskii *et al.* (4), de leur côté, informent sur l'obtention du complexe TiCl₄-1 en benzène, et ils supposent que la complexation a lieu à travers des nitrogènes azométhinique et pyridinique, sans l'intervention du groupe OH dans la chélation. Verkhovodova et coll. (5) obtiennent, d'après eux, dans du méthanol le complexe Cu(1)₂, où les atomes coordonnants sont le N azométhinique et le O phénolique avec la perte du proton correspondant.

Holzbecher et Van Trung (6), de leur côté, étudient les complexes de 1 avec Zn(II) et Be(II), et remarquent la formation de composés de stoechiométrie 1:1 et 2:1 respectivement, bien qu'ils ne les isolent pas en tant que solides.

Enfin Mahmoud et El-Haty (7) isolent les complexes solides de 1 avec Co(II), Ni(II), Cu(II), UO₂(II) et Th(IV), en opérant en éthanol absolu, et ce sont les bases de Schiff non déprotonnées qui agissent comme des ligands bidentés. L'enchaîne-

TABLEAU 1. Complexes synthétisés et analyse élémentaire

Complexe ^a	Formule brute	Milieu ^b	Couleur	% N		% Me	
				calc.	tr.	calc.	tr.
L ₁ -Co(II)	Co(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O) ₂	1	Orange	11,58	11,36	12,37	12,24
L ₂ -Co(II)	Co(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O) ₂	1	Orange	11,58	11,43	12,37	12,10
L ₃ -Co(II)	Co(C ₇ H ₅ O ₂) ₂ (H ₂ O) ₂	1	Orange	—	—	17,48	17,24
L ₁ -Ni(II)	Ni(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O) ₂	1	Jaune	11,59	11,43	12,33	12,72
L ₂ -Ni(II)	Ni(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O) ₂	1	Jaune	11,59	11,19	12,33	12,03
L ₃ -Ni(II)	Ni(C ₇ H ₅ O ₂) ₂ (H ₂ O) ₂	1	Vert	—	—	17,42	17,38
L ₁ -Cu(II)	Cu(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O) ₂	1	Vert foncé	11,47	11,35	13,07	12,98
L ₂ -Cu(II)	Cu(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O) ₂	1	Marron	11,47	10,84	13,07	13,28
L ₃ -Cu(II)	Cu(C ₇ H ₅ O ₂) ₂	1	Vert foncé	—	—	20,78	20,55
L ₁ -UO ₂ (II)	UO ₂ (C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O) ₂	1,2	Orange	8,06	7,96	34,39	34,33
L ₂ -UO ₂ (II)	UO ₂ (C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O) ₂	1,2	Orange	8,06	7,87	34,39	34,21
L ₄ -Ni(II)	Ni(C ₇ H ₆ NO) ₂	1	Orange brillant	9,36	9,39	19,65	19,44
L ₄ -Cu(II)	Cu(C ₇ H ₆ NO) ₂	1	Vert brillant	9,31	9,50	20,91	20,68
L ₂ -Cu(II)Cl ₂	Cu(C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O)Cl ₂	2	Vert	8,08	8,24	18,32	18,54
L ₁ -UO ₂ (II)Ac	UO ₂ (C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O)CH ₃ —COO	2	Rouge	5,18	5,33	44,05	43,87

^aL₁ = 4-MPSI; L₂ = 6-MPSI; L₃ = salicyaldéhyde; L₄ = salicyaldimine.

^b1 = EtOH-H₂O 50%; 2 = EtOH.

ment a lieu à travers du N azométhinique et du groupe OH phénolique.

Partie expérimentale

Produits employés

N-(4-méthyl-2-pyridyl)salicyaldimine et *N*-(6-méthyl-2-pyridyl)salicyaldimine synthétisés par le procédé indiqué dans une publication précédente (1). Dissolutions de Co(II), Ni(II) et Cu(II) (à partir de nitrates et de chlorures) et de UO₂(II) (à partir de nitrates et d'acétates) 10⁻² M en éthanol absolu et éthanol-eau 1:1. Cela a été étalonné comme d'habitude. Ces mêmes sels sont employés pour la synthèse de complexes solides.

Synthèse des complexes métalliques

1. Synthèse en milieu hydroalcoolique

Les complexes ont été obtenus en ajoutant à la solution aqueuse du sel métallique une solution éthanolique de la correspondante base de Schiff en proportion molaire 1:2. Les produits obtenus, comme nous commenterons plus tard, sont différents selon le milieu — neutre, ammoniacal ou basique fort — où ils sont obtenus. De même leur constitution diffère également si après avoir été précipité le complexe est filtré immédiatement ou par contre est soumis à digestion. Le temps de digestion a été, dans ce cas, de deux heures à 60°C. Les produits obtenus, après avoir été filtrés, ont été lavés avec de l'éthanol chaud et desséchés à vide sur CaCl₂ et H₂SO₄.

2. Synthèse en milieu éthanolique absolu

Au sel métallique dissous en éthanol absolu on ajoute dissolution éthanolique des bases de Schiff en relation molaire 1:2 et l'on maintient à reflux pendant une heure. Et on continue l'obtention dans la forme ci-dessus indiquée. Au tableau 1 on indique les complexes obtenus à partir de 4-MPSI, 6-MPSI, salicyaldéhyde et salicyaldimine, leur couleur, le milieu utilisé et les résultats de l'analyse de nitrogène et métal déterminés par des méthodes conventionnelles.

Mesures physiques

On a utilisé un spectrophotomètre uv-vis Beckman ACTA III muni de cuvettes de quartz d'un centimètre et un spectrophotomètre ir Beckman mod. 4240. Les mesures de conductivité sur des dissolutions éthanoliques 10⁻⁴ – 10⁻⁵ M en complexe, ainsi que les données précises pour la détermination

du produit de solubilité ont été obtenues avec un conductimètre Radiometer mod. CDM2e. La diffraction de rayons X a été réalisée dans un appareil Philips PW 1060, le TG-ATD dans un équipement SETARAM GDTD-10, muni d'une électrobalance B-70 dans les conditions spécifiées dans une publication précédente (1). Pour les titrages conductimétriques on a utilisé un équipement Metrohm-Herisau comportant un conductoscope E 365B, une burette automatique E 536 et une cellule de conductivité EAG08. Toutes les courbes de titrage obtenues, en ajoutant à la dissolution éthanolique du cation celle du réactif au même milieu, ont été corrigées compte tenu de la dilution. De celles qui ont été réalisées en milieu hydroalcoolique on a tenu compte de l'effet de la dilution et de la variation de la constante diélectrique du milieu lorsqu'on ajoute du réactif dans l'éthanol.

Résultats et discussions

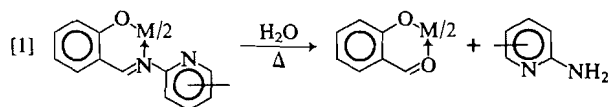
L'étude a été réalisée en essayant d'obtenir les chélates en milieu éthanol-eau ou en éthanol absolu et en changeant le pH des dissolutions.

1. Milieu hydroalcoolique (1:1)

En ce milieu on n'a observé qu'une réaction en solution neutre et basique, et l'on a vérifié que les produits de réaction dépendent aussi bien de la base utilisée que des conditions opératoires.

(a) En milieu neutre, Co(II), Ni(II) et Cu(II) provoquent avec 6-MPSI et 4-MPSI l'apparition de précipités dont la couleur évolue par digestion. Après avoir isolé les différentes phases solides et les avoir étudié dans la forme que l'on indique ensuite, on arrive à la conclusion que bien que les deux bases de Schiff forment d'abord des complexes de stoechiométrie 2:1 (L:Me), après, pendant le processus de digestion à 60°C, elles se transforment en bis-salicyaldéhydo-complexes, d'après l'équation [1].

En effet, les solides isolés immédiatement après leur formation sont des complexes des bases de



Schiff avec Co(II), Ni(II) et Cu(II) tel que le démontre l'analyse élémentaire (Tableau 1). Les données de conductivité (Tableau 2) indiquent qu'ils ne sont pas des électrolytes, ce qui suppose, en principe, que le groupe phénolique des réactifs se déprotonne préalablement à la formation du complexe. Le spectre ir (Tableau 3) corrobore ces extrêmes car il n'apparaît dans les complexes ni la vibration ν (OH) (ca. 3400 cm^{-1}), ni la δ (OH) (ca. 1280 cm^{-1}) qui apparaissent dans les réactifs. D'autre part, les vibrations de ν (C=N) azométhinique et pyridinique apparaissent dans des fréquences légèrement inférieures dans les complexes plutôt que dans les réactifs (sur 10 cm^{-1} pour les complexes de 4-MPSI et de 2 cm^{-1} pour ceux de 6-MPSI dans la vibration ν (C=N) azométhinique). Ce fait pourrait être en rapport avec un accroissement dans l'ordre de liaison du groupe azométhinique, tel que Teyssie et Charette (8) l'indiquent, dû à l'existence d'une conjugaison croisée du métallo-cycle formé par rapport au reste de la molécule.

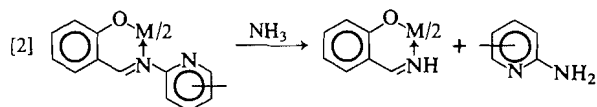
Les données du spectre uv-vis de ces complexes sont montrées au tableau 2. Dans les deux réactifs apparaissent deux bandes, la première d'une plus grande longueur d'onde (350 nm) (9, 10) et qui par complexation se déplace vers de plus grandes longueurs d'onde (400–440 nm) grâce au fait que la présence de l'atome métallique facilite le transfert de charge; la deuxième d'une moindre longueur d'onde (300 nm), née de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ qui embrassent toute la molécule et qui se modifie légèrement par complexation (305–325 nm).

Comme nous avons déjà indiqué, la digestion de ces complexes provoque la formation de salicylaldéhydo-complexes, lesquels ont été identifiés au

moyen d'une analyse élémentaire (Tableau 1) et du spectre ir (Tableau 3). La donnée plus expressive du spectre est l'apparition de la ν (C=O) à 1645 cm^{-1} . Il y a lieu d'attribuer le processus de transformation en premier lieu à la tendance hydrolytique de ces bases de Schiff, déjà mise en évidence dans une publication précédente (1) et remarquée par Geary *et al.* (3), et en deuxième lieu, peut-être, à la plus grande stabilité des salicylaldéhydo-complexes.

(b) En milieu ammoniacal se forment des composés solides. Nous avons vérifié que ces phases solides sont, sauf celle de Co(II), salicylaldimine-complexes formées par réaction de l'ammoniac sur les complexes des bases de Schiff. Ces complexes ont été caractérisés par analyse élémentaire (Tableau 1) et spectroscopie ir (Tableau 3) où apparaît la bande caractéristique ν (NH) environ 3300 cm^{-1} .

Bien que nous n'ayons pas étudié le mécanisme de cette réaction de substitution d'amine il y aurait lieu de penser, suivant Nuñez et Eichhorn (11) que la réaction passe à travers d'une attaque nucléophile de l'ammoniac sur le carbone azométhinique de la base de Schiff complexée avec l'ion métallique, alors la réaction a lieu grâce, d'une part, au fait que le NH_3 possède un caractère basique très supérieur à celui des 2-aminométhylpyridines (12, 13), et, d'autre part, à l'insolubilité des salicylaldimine complexes formés (équation [2]).



Dans le cas du cobalt la transformation ne se produit pas due, nous croyons, à la facile oxydation de celui-ci à cobaltiammines stables dont la présence a été détectée en essayant de synthétiser le complexe. Seul dans le cas où l'on ajoute une très petite quantité de NH_3 on obtient les complexes de Co(II) avec les bases de Schiff ci-dessus commentées, des complexes qui se dissolvent à nouveau dans un excès de NH_3 .

(c) En milieu basique de NaOH on a obtenu des complexes avec les bases de Schiff à l'étude, avec des propriétés et stoechiométrie identiques aux isolés en milieu neutre. Ces complexes des bases de Schiff doivent être isolés très rapidement, car si on les laisse en digestion à 60°C , ils se transforment dans les correspondants oxydes métalliques comme il a été démontré en enregistrant le spectre ir qui a montré toute une absence de bandes dues au ligand, ainsi que la présence des bandes correspondantes aux oxydes. Pour NiO: 651m et 460m (litt. (14) 650m et 465s); CuO: 611m, 490s et 412m (litt.

TABLEAU 2. Bandes des spectres uv-vis des complexes et coefficient d'extinction molaire dans éthanol. Valeurs de conductance des complexes dans DMF

Composé	$\lambda_1\text{ nm}$	$\epsilon_1 \times 10^3$	$\lambda_2\text{ nm}$	$\epsilon_2 \times 10^3$	$\Lambda\mu\text{s}$
L_1	348	14,76	301	16,70	
L_2	350	14,76	310	13,80	
$L_1\text{-Co(II)}$	392	7,28	305	15,54	14,5
$L_2\text{-Co(II)}$	402	8,97	310	17,62	4,3
$L_1\text{-Ni(II)}$	402	5,36	294	13,52	11,8
$L_2\text{-Ni(II)}$	415	6,86	307	14,78	7,7
$L_1\text{-Cu(II)}$	400	4,96	293	15,60	10,6
$L_2\text{-Cu(II)}$	403	5,05	298	18,75	9,8
$L_1\text{-UO}_2\text{(II)}$	432	3,08	312	14,88	19,8
$L_2\text{-UO}_2\text{(II)}$	436	3,28	324	14,14	19,7
$L_2\text{-Cu(II)Cl}_2$	410	4,32	302	11,21	31,1
$L_1\text{-UO}_2\text{(II)Ac}$	438	3,53	310	16,05	26,7

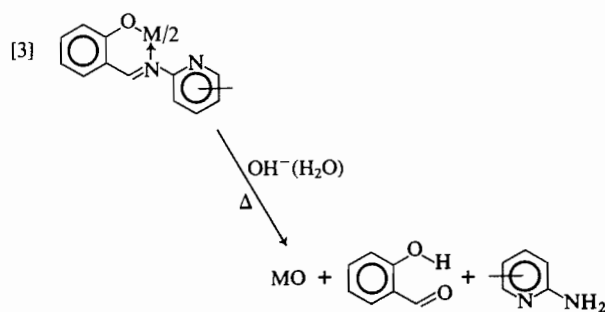
TABLEAU 3. Assignations de bandes ir des complexes

Composé	ν (OH)	ν (NH)	ν (C=O)	ν (C=N) _{az}	ν (C=N) _{py}	δ (OH)	δ (C—O)
L ₁				1614 s	1595 s	1275 s	1143 m
L ₂				1608 s	1586 s	1282 s	1142 m
L ₃			1660 s		1623 s	1275 s	1147 m
L ₄		3238 s				1273 s	1145 m
L ₁ -Co(II)				1602 s	1590 s	—	1140 s
L ₂ -Co(II)				1607 s	1588 s	—	1142 s
L ₃ -Co(II)	3340 b		1645 s			—	1152 s
L ₁ -Ni(II)				1603 s	^a	—	1145 s
L ₂ -Ni(II)				1606 s	1592 s	—	1145 s
L ₃ -Ni(II)	3340 b		1645 s			—	1152 s
L ₁ -Cu(II)				1607 s	1588 s	—	1148 s
L ₂ -Cu(II)				1606 s	1585 s	—	1142 s
L ₃ -Cu(II)	3342 b		1647 s			—	1154 s
L ₁ -UO ₂ (II)				1622 s	1607 s	—	1143 s
L ₂ -UO ₂ (II)				1610 s	1598 s	—	1143 s
L ₄ -Ni(II)		3295 s			1625 s	—	1142 s
L ₄ -Cu(II)		3305 s			1621 s	—	1142 s
L ₂ -Cu(II)Cl ₂	3460 b			1628 s	1602 s	1318 m	1138 s
L ₁ -UO ₂ (II)Ac				1622 s	1604 s	—	1143 s

^aCelle-là est comprise dans la bande large ν (C=N)_{az}.

610m, 500s et 410m); CoO: 650m, 570s, 465b (litt. 655s, 562s et 460b). En outre, l'analyse élémentaire a été réalisée; calculée: CuO 79,88, NiO 78,58, CoO 78,65; trouvée: CuO 79,41, NiO 78,06, CoO 78,47.

On n'obtient pas dans ce cas les salicylaldéhydro-complexes qui proviendraient de l'attaque nucléophile du OH⁻ au carbone azométhinique, puisqu'on a vérifié que ces complexes sont instables en dit milieu basique en se dissolvant et en précipitant les cations métalliques tels des oxydes (équation [3]).



Il faut remarquer d'une manière spéciale (cela a été déjà fait dans la publication précédente (1)) la réaction avec UO₂(II) car elle revêt des caractéristiques spéciales. Elle provoque avec les deux réactifs en milieu neutre des phases solides couleur orange. Nous avons montré que tels solides sont les complexes (4-MPSI)₂UO₂ et (6-MPSI)₂UO₂, lesquels diffèrent remarquablement dans leur solubilité, car tandis que le dérivé de la 4-MPSI est insoluble, celui de la 6-MPSI est relativement

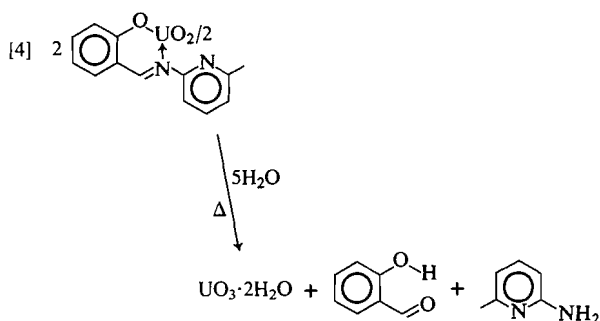
soluble. On a déterminé la constante du produit de solubilité de (4-MPSI)₂UO₂, par des mesures conductimétriques dans l'eau (conductance molaire à dilution infinie de l'anion de 4-MPSI 80,4 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹) qui résulte de $1,3 \pm 0,1 \times 10^{-15}$. Si l'on tient compte du fait que la solubilité molaire du complexe est insignifiante, la solubilité ionique présente une valeur de 7×10^{-6} mol L⁻¹.

D'ailleurs, le spectre ir des uranylcomplexes, de même que les autres complexes, ne montre pas les bandes ν (OH) et δ (OH). D'autre part, les ν (C=N) pyridinique et azométhinique se déplacent, dans ce cas, en sens inverse, bien qu'avec une magnitude pareille à celle des autres complexes étudiés, où ν (C=N) azométhinique varie davantage que la ν (C=N) pyridinique. Tel qu'il a été indiqué par quelques auteurs (15, 16) ce fait peut se rapporter à une diminution de l'ordre de liaison du groupe C=N, dû à la haute électronégativité des oxygènes du UO₂(II). Il y a lieu de penser aussi que cette diminution de l'ordre de liaison est compensée par une stabilisation des cycles formés par le UO₂(II) avec la base de Schiff, ce qui est d'accord avec les données fournies par Geary *et al.* (3), lesquelles prouvent que la constante de stabilité du complexe UO₂(II) - 2-pyridylsalicylaldimine est plus grande que celle des complexes de Cu(II), Co(II), et Ni(II) (log K₁ = 8,1 face à 7,3, 5,3 et 4,9 respectivement).

Il est à remarquer, par ailleurs, que tandis que le composé (4-MPSI)₂UO₂ ne s'altère pas par digestion, le dérivé de la 6-MPSI se transforme en un autre solide jaune qui, d'après les données suivantes, est UO₃·2H₂O (% U calculé: 73,91; trouvé: 73,52). L'analyse thermique indique la présence de

deux molécules d'eau (% H₂O calculé: 11,19; trouvé: 10,97). Le spectre ir ne présente pas les bandes correspondants au ligand organique, tandis qu'il présente les bandes correspondantes à UO₃ ($\nu_1 = 840 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 935 \text{ cm}^{-1}$ (14)). La diffraction de rayons X montre un diagramme dont les lignes fondamentales apparaissent à 7,25 (*I/I* 100), 3,21 (50) et 3,35 (40), ce qui s'accorde avec ce qui a été indiqué par Debets et Loopstra (17) pour le UO₃·2H₂O dans sa forme β (orthorhombique).

Cette réaction de démolition du complexe pourrait être représentée par la équation [4].



2. Milieu éthanolique

En ce milieu on a obtenu le complexe (6-MPSI)-CuCl₂, composé non électrolyte et dont le spectre ir montre, en outre des bandes déjà commentées, une à 3460 cm^{-1} due à ν (OH) et une autre à 1318 cm^{-1} de δ (OH), ce qui indique que le groupe phénolique se coordonne, dans ce cas, sans perdre son proton.

On a synthétisé les complexes de UO₂(II) à partir de UO₂(NO₃)₂, et prouvé qu'ils ne sont pas des électrolytes avec stoechiométrie 2:1 et spectre ir identiques à ceux obtenus en milieu hydroalcoolique. Le complexe de UO₂(II) obtenu à partir du UO₂(CH₃-COO)₂ répond à la formule (6-MPSI)-UO₂(CH₃-COO), il n'est pas un électrolyte et ne présente pas la bande ν (OH) ni δ (OH).

Discussion

En milieu hydroalcoolique il y a lieu de déduire que 4-MPSI et 6-MPSI agissent comme des ligands bidentés s'enchaînant à travers du nitrogène azométhinique et l'oxygène phénolique, après avoir fait une déprotonation des réactifs. Cela prouve, à notre avis, la disparition des fréquences ν (OH) et δ (OH) du réactif dans le spectre ir des complexes, ainsi que la légère variation de la ν (C=N) pyridinique par complexation, excepté les complexes de UO₂(II) où l'on observe une plus grande variation, laquelle est du même ordre que celle que l'on remarque pour la ν (C=N) azométhinique. Cependant nous ne pensons pas que le ligand agisse comme tridenté face au UO₂(II),

puisque la variation de la ν (C=N) pyridinique malgré tout est petite (12 cm^{-1}) en comparaison avec les 50 cm^{-1} de variation trouvés par Garnovsky *et al.* (4) pour le complexe Ti(2-pyridylsalicylaldimine)Cl₄.

Les résultats obtenus des titrages conductométriques en ce milieu s'accordent avec les stoechiométries attribuées aux complexes solides (2:1) et l'on trouve en plus ceux de stoechiométrie 1:1 (Fig. 1).

Dans de l'éthanol absolu le groupe OH agit comme coordonnant, c'est-à-dire sans se déprotoner préalablement. Voilà ce qui est déduit des données citées avant et qui s'accorde avec les données trouvées par Mahmoud et El-Haty (7) dans leur étude des complexes de la 2-pyridylsalicylaldimine avec plusieurs ions métalliques. Les complexes de UO₂(II) obtenus en ce milieu, où l'on remarque que le groupe phénolique subit toujours une déprotonation, sont un cas à part.

Il y a une influence du sel de UO₂(II) dès le début sur le complexe obtenu. Si l'on part de UO₂(NO₃)₂ le complexe est de stoechiométrie 2:1. Par contre l'emploi de UO₂(CH₃-COO)₂ en provoque un de stoechiométrie 1:1. Ces stoechiométries ont été

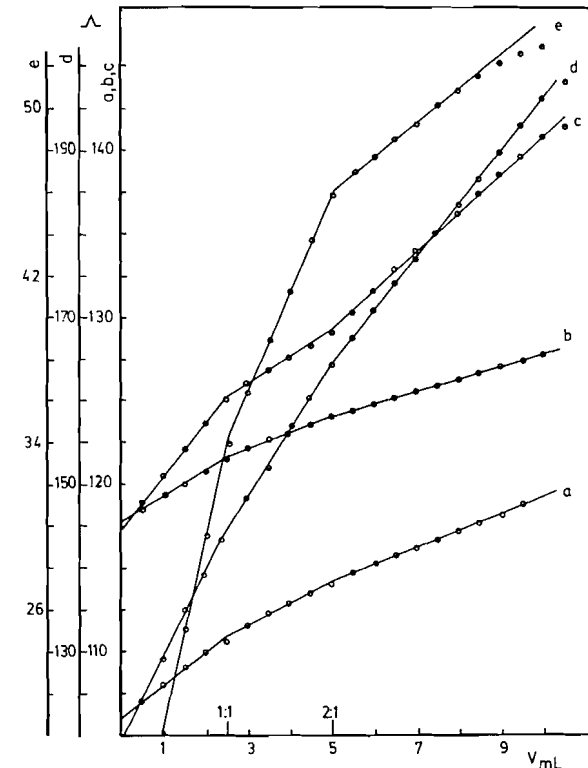


FIG. 1. Titrages conductométriques en milieu hydroalcoolique 50%. [Me] = 10^{-3} M ; [L] = 10^{-2} M ; T = $25^\circ\text{C} \pm 0,1$. a: Ni(II), b: Co(II), c: UO₂(II) (NO₃), d: Cu(II), e: UO₂(II) (CH₃-COO⁻).

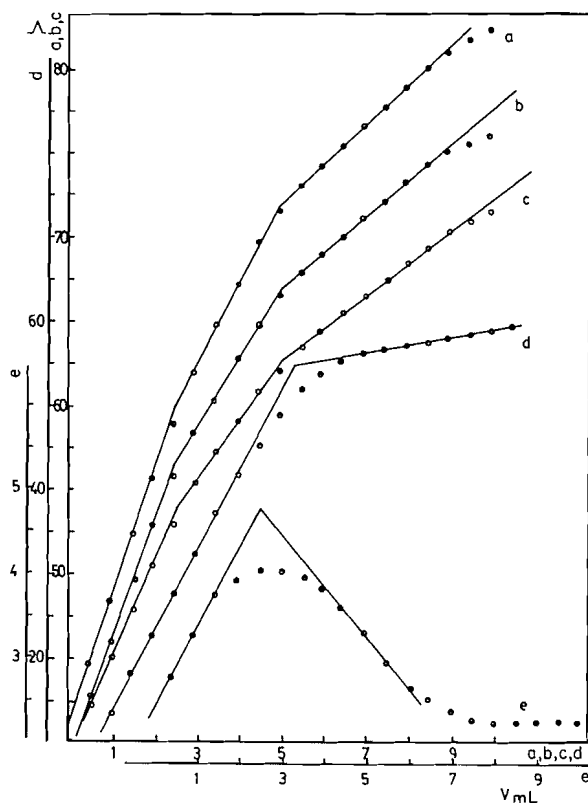


FIG. 2. Titrages conductimétriques en milieu éthanolique. $[Me] = 10^{-3} M$; $[L] = 10^{-2} M$; $T = 25^\circ C \pm 0,1$. a: Cu(II), b: Ni(II), c: Co(II), d: $UO_2(II) (NO_3^-)$, e: $UO_2(II) (CH_3COO^-)$.

conformées au moyen d'une titration conductimétrique (Fig. 2). La structure de ce dernier complexe ne peut s'expliquer qu'en acceptant que le ligand agisse comme tridenté, hypothèse peu vraisemblable car cela supposerait une structure octaédrique avec une tension remarquable ou bien que l'acétate agisse comme ligand bidenté. À l'appui de cette dernière hypothèse nous trouvons que la $\nu (C=O)$ de la groupe acétate apparaît à 1527 cm^{-1} et la $\nu (C-O)$ à 1436 cm^{-1} , c'est un déplacement à des fréquences plus petites que la première (1560 cm^{-1} en acétate libre) et à des fréquences plus grandes que la deuxième (1416 cm^{-1}), ce qui suppose une différence entre les deux fréquences dans le complexe de 91 cm^{-1} , ce qui s'accorde avec les données présentées par Itoh et Berstein (18), qui trouvent une différence entre les deux fréquences de l'ordre de 80 cm^{-1} dans la façon d'agir comme ligand bidenté de l'acétate et de l'ordre de 250 cm^{-1} lorsqu'il agit comme monodenté.

Ces données contredisent les résultats obtenus par Mahmoud et El-Haty (7) pour le complexe de $UO_2(II)$ avec 2-pyridylsalicylaldimine, puisqu'ils indiquent que la groupe se coordonne sans la perte de H^+ .

On n'a observé qu'une influence de la différente position de la groupe méthyl avec la solubilité des complexes, les complexes de 4-MPSI étant dans tous les cas plus insolubles. Ces différences de solubilité ont été également observées dans les bases de Schiff et amines dès le commencement.

Applications analytiques

On propose l'emploi de ces réactifs pour l'analyse gravimétrique de $UO_2(II)$ et $Ni(II)$.

1. La détermination de $UO_2(II)$ se réalise moyennant 4-MPSI (entre 0,07 et 0,2 g de U) en agissant à pH 3–5 ajusté avec HNO_3 et précipitant et pesant comme $(4-MPSI)_2UO_2$ après avoir séché à $105-110^\circ C$ (facteur gravimétrique 0,3437). L'erreur relative de la détermination est 0,1% et le nombre d'interférences petit, et celle de $Fe(III)$ et $Pd(II)$ se remarquent.

2. La détermination de $Ni(II)$ (entre 0,015 et 0,075 g de Ni) se réalise moyennant 6-MPSI en milieu ammoniacal, ce qui suppose une précipitation homogène (par synthèse *in situ* de la salicylaldimine qui est le réactif de précipitation), en pesant à l'état de bisalicylaldimine de $Ni(II)$ (facteur gravimétrique 0,1905). L'erreur relative de la détermination est 0,14% et réduit le nombre d'interférences dont nous remarquons $Co(II)$, $Cu(II)$ et $UO_2(II)$.

Conclusions

1. On observe une influence remarquable du milieu dans la façon d'agir des bases de Schiff 4-MPSI et 6-MPSI. En milieu hydroalcoolique les ligands se coordonnent comme des anions avec les ions métalliques étudiés à travers du N azométhinique et le O phénolique après avoir perdu le proton. En milieu éthanolique ils s'enchaînent à travers du N azométhinique et le OH phénolique sans déprotonation préalable, excepté dans le cas du $UO_2(II)$ où la coordination a lieu comme en milieu hydroalcoolique.

2. Les complexes tendent à réagir avec des substances présentes au milieu hydroalcoolique en provoquant des composés plus stables.

3. Le complexe de 4-MPSI avec $UO_2(II)$ et le produit de réaction de $Ni(II)$ avec 6-MPSI peuvent être utilisés comme des méthodes analytiques pour la détermination gravimétrique de ces ions.

Remerciement

Ce travail a été traduit par le Prof. J. J. Arnedo.

1. L. F. CAPITÁN-VALLVEY, F. SALINAS, L. CUADROS et C. JIMÉNEZ. Can. J. Chem. **60**, 000 (1982).
2. J. CSÁSZÁR et J. BALOG. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **87**, 321 (1975).
3. W. J. GEARY, G. NICKLESS et F. H. POLLARD. Anal. Chim. Acta, **27**, 71 (1962).

4. A. D. GARNOVSKII, V. I. MINKIN, O. A. OSIPOV, V. T. PANYUSHKIN, L. K. ISAEVA et M. I. KHYAZHANSKII. *Zh. Neorg. Khim.* **12**, 2443 (1967).
5. D. SH. VERKHOVODOVA et M. I. KHYAZHANSKII, *Zh. Neorg. Khim.*, **12**, 1549 (1967).
6. Z. HOLZBECHER et H. VAN TRUNG. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **41**, 1506 (1976).
7. M. R. MAHMOUD et M. EL-HATY. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 349 (1980).
8. P. TEYSSIE et J. J. CHARETTE. *Spectrochim. Acta*, **19**, 1407 (1963).
9. O. H. WHEELER et P. H. GORE. *J. Chem. Soc.* 3298 (1961).
10. S. S. LIAPINA et coll. *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, **190**, 3 (1970).
11. L. J. NUÑES et G. L. EICHHORN. *J. Chem. Soc.* **78**, 1137 (1963).
12. H. S. VERTER et A. E. FROST. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 85 (1960).
13. E. L. OLSZEWSKI et D. F. MARTIN. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 345 (1965).
14. J. R. FERRARO. *Low frequency vibration of inorganic and coordination compounds*. Plenum Press. New York. 1971.
15. D. H. BUSCH et S. C. BAILAR, JR. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1137 (1956).
16. V. A. KOGAN, O. A. OSIPOV, V. I. MINKIN et V. P. SOKALOV. *Zhur. Neorg. Khim.* **15**, 678 (1970).
17. P. C. DEBETS et B. O. LOOPSTRA. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 945 (1963).
18. K. ITOH et H. J. BERNSTEIN. *Can. J. Chem.* **34**, 170 (1956).