

ETUDE DE QUELQUES ADIPATES DE CUIVRE II SOLVATES. II. COMPLEXES AVEC L'IMIDAZOLE ET SES DERIVES METHYLES

M.A. BERNARD *, A. BUSNOT, F. BUSNOT *, J.F. HEMIDY †,
J.F. LE QUERLER * et A. LIVSEY *

* *Laboratoire de chimie minérale et bioinorganique, U.F.R. de Sciences,
Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)*

† *Laboratoire de structures et réactivité d'espèces absorbées, E.R.A. 824, ISMRA,
Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)*

(Reçu le 22 mai 1987)

ABSTRACT

The preparation of complexes involving copper(II) adipate and imidazole or substituted imidazoles is described. The results of thermal and spectral analyses are reported for the different complexes studied. The TG and DTA curves, and ESR and diffuse reflectance spectra are presented in this paper. For mononuclear species correlation between g_{iso} values and the energy of absorption band are determined. The k_0 values are in good agreement with those reported by different authors for similar compounds.

RESUME

La préparation de complexes mettant en jeu l'adipate de cuivre II et l'imidazole ou ses dérivés méthylés est décrite. Les complexes obtenus ont été étudiés par TG, ATD, RPE et réflectance diffuse. Nous avons observé pour ces composés des propriétés particulières du point de vue de leur stabilité thermique. Pour les composés mononucléaires, il est possible à partir de la valeur de g_{iso} et de la position du maximum de la bande d'absorption, de calculer une valeur approchée du degré de covalence de la liaison ion métallique–ligand. Les valeurs trouvées sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par différents auteurs pour des composés similaires.

INTRODUCTION

Nous avons étudié dans ce second mémoire quelques complexes de l'adipate de cuivre II avec l'imidazole et ses dérivés notamment en raison de leur comportement original en ce qui concerne la stabilité thermique. Nous rappelons que le noyau imidazole joue un rôle important en chimie biominérale. Il intervient, en effet, dans de nombreux systèmes biologiques tels que les métalloprotéines [1], l'hémocyanine [2], les cytochromes [3]. Les interactions entre le cuivre et ces composés [4–9] ont pu être élucidées en utilisant comme modèle simple les complexes cuivre–imidazole. La facilité

avec laquelle l'imidazole peut se lier notamment sur le cation cuivre II est généralement attribuée à sa notable flexibilité et à son aptitude à former des liaisons π ou σ avec les ions métalliques [1]. Mentionnons également la capacité de l'imidazole aux échanges de protons (cession ou fixation) dans la zone des pH physiologiques.

PREPARATIONS ET ANALYSES

Préparations

Un certain nombre de composés ont pu être isolés en faisant agir en solution aqueuse l'acide adipique sur le carbonate basique de cuivre. Un léger chauffage a parfois été nécessaire durant 24 heures selon les complexes. Certains composés très difficiles à précipiter ou se présentant sous l'aspect de pâtes plus ou moins visqueuses, ont nécessité plusieurs recristallisations dans des solvants variés. Lors de ces opérations, quelques complexes ont pu être obtenus sous forme cristalline. C'est le cas du complexe avec le diméthyl-1,2 imidazole se présentant sous l'aspect de plaquettes de couleur bleue ou des complexes obtenus avec le méthyl-2 imidazole ou le méthyl-4 imidazole respectivement obtenus sous forme d'aiguilles bleu-turquoise ou de bâtonnets pourpres.

Analyses

Pour tous nos composés, le cuivre a été dosé par l'edta avec la murexide comme indicateur. Dans le cas de complexes difficilement solubles, ce qui rend le dosage plus délicat, les dosages de cuivre ont été confirmés soit par électrolyse soit à partir du résidu CuO des analyses thermogravimétriques.

Un dosage en milieu non aqueux nous a permis de doser simultanément les deux bases du complexe. Ce dosage se fait par potentiométrie dans l'anhydride acétique avec l'acide perchlorique comme agent titrant. Les diagrammes présentent deux points d'inflexion, le premier correspond à la neutralisation du ligand (imidazole ou dérivé de l'imidazole) et le second à la neutralisation de l'ion adipate.

Les résultats analytiques nous ont permis de conclure à l'existence des composés suivants

$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{imid})_2$	composé I
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{Me}_1\text{imid})$	composé II
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{Me}_1\text{imid})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	composé III
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{Me}_2\text{imid})_2\text{H}_2\text{O}$	composé IV
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{Me}_4\text{imid})_2$	composé V
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{dim}_{1,2}\text{imid})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	composé VI

Abréviations utilisées: imidazole, imid; méthyl-1 imidazole, Me₁imid; méthyl-2 imidazole, Me₂imid; méthyl-4 imidazole, Me₄imid; diméthyl-1,2 imidazole, dim_{1,2}imid; [OCO-(CH₂)₄-COO]²⁻, ad.

COMPORTEMENT THERMIQUE DES COMPLEXES

La décomposition thermique des complexes métalliques de la première série de transition contenant des ligands azotés ou des amines aliphatiques ou aromatiques, notamment la pyridine, a fait l'objet de nombreuses études. Cependant, très peu d'investigations ont été faites en ce qui concerne les complexes avec l'imidazole ou ses dérivés; elles se limitent aux complexes avec Ni [10], Co [11], Pd [12]. Quant aux dérivés du cuivre, à notre connaissance, deux études ont été réalisées, l'une sur la stabilité des bromure et chlorure [13], l'autre, très récente [14] sur le nitrate de cuivre solvaté par l'imidazole et le méthyl-1 imidazole.

Appareillage

L'appareillage utilisé pour la thermogravimétrie (TG) et les analyses thermiques différentielles (ATD) a déjà été décrit dans le précédent mémoire [15].

Résultats

Cu(OCO(CH₂)₄COO)(imid)₂, (Figs. 1 et 2, courbes I)

Ce complexe est très stable, la décomposition s'amorce seulement vers 485–495 K et se déroule en 4 étapes distinctes: la première très rapide de 485 à 525 K (point A), la seconde plus lente de 525 à 575–585 K (point B) ensuite, on observe un palier légèrement ascendant jusqu'à 645 K, puis une décomposition assez rapide en oxyde CuO obtenu vers 725 K.

Cette décomposition est complexe et les différents accidents de la courbe TG ne correspondent pas à des intermédiaires simples comme Cu(ad) ou Cu(ad)(imid), les pertes de masse théoriques étant respectivement de 19,79 et 39,59%, alors que les pertes de masse au point A et au palier B sont de l'ordre de 29–30% et 57–61%.

La grande originalité des complexes avec l'imidazole et ses dérivés est l'obtention comme résidu final d'oxyde de cuivre II vers 725 K alors qu'avec l'adipate anhydre ou solvaté par l'eau, l'ammoniac ou la pyridine, l'oxyde de cuivre est obtenu à des températures très inférieures d'au moins 100 degrés.

La courbe TG présente un palier légèrement ascendant entre 585 et 645 K, le résidu prélevé sur ce palier a un aspect brun noir charbonneux qui pourrait correspondre à un mélange constitué essentiellement d'un composé intermédiaire X, de traces de carbone et de cuivre.

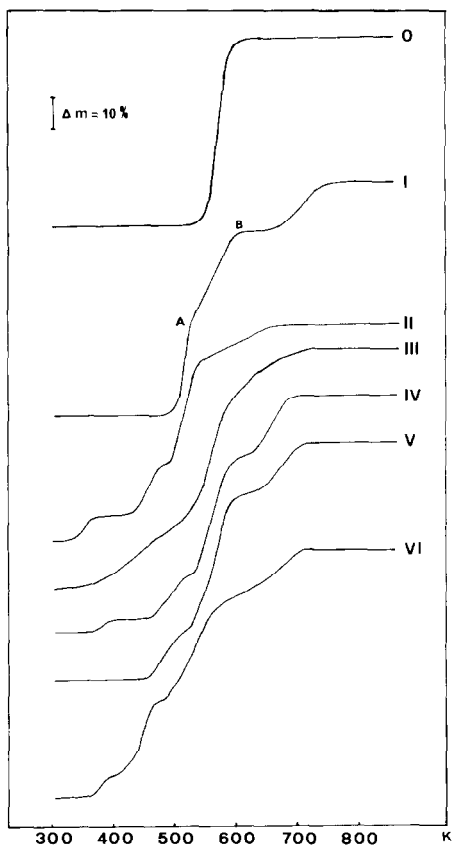


Fig. 1. Courbes d'ATG des différents adipates de cuivre solvatés par l'imidazole ou ses dérivés, dans l'air.

Cet intermédiaire **X**, que nous n'avons pu identifier avec certitude semble avoir une composition voisine de la formule $\text{Cu}(\text{imid})$.

Cette hypothèse peut être étayée par les essais suivants:

L'analyse du résidu a donné les résultats analytiques moyens suivants: C, 32,5%; H, 1,9%; N, 14,7%; Cu, 46,5%.

La perte de masse enregistrée sur les différents thermogrammes est comprise entre 57 et 61%.

Alors que les pourcentages théoriques pour $\text{Cu}(\text{imid})$ sont: Cu, 48,3; C, 27,36; N, 21,28; H, 3,04 et la perte de masse théorique pour la réaction de décomposition $\text{Cu}(\text{ad})(\text{imid})_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{imid})$ est de 61,7%.

L'étude par spectrométrie de masse de ce résidu permet de mettre en évidence la présence d'imidazole.

La présence de cuivre dans le résidu a été mise en évidence par le spectre RX de poudre qui ne présente que les raies du cuivre, l'intermédiaire **X** étant amorphe.

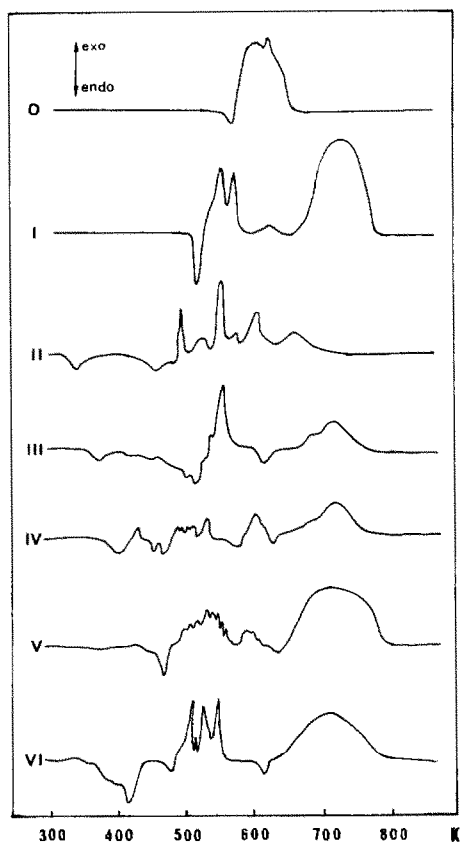


Fig. 2. Courbes d'ATD dans l'air.

Le spectre IR de ce résidu ne présente aucune bande.

En analyse thermique différentielle la décomposition de ce résidu correspond à un pic fortement exothermique que nous avons retrouvé avec la même forme en mélangeant du cuivre en poudre et de l'imidazole finement broyé. Ceci peut laisser présager un rôle catalytique pour le cuivre.

L'existence d'un intermédiaire de type $\text{Cu}(\text{imid})$ semble être confirmée par le fait que d'autres complexes de carboxylates de cuivre étudiés au laboratoire (acétate, propionate, benzoate, succinate) solvatés par des molécules d'imidazole ou d'imidazole et d'eau ont donné, avant la décomposition finale, un intermédiaire apparemment identique.

En analyse thermique différentielle la fusion du composé $\text{Cu}(\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{COO})(\text{imid})_2$ est mise en évidence par un pic aigu endothermique à 515 K juste avant la perte d'une partie de l'imidazole et la décomposition simultanée de l'adipate. Ceci se traduit par des pics exothermiques de forme et d'intensité variables très aigus qui ne sont pas toujours reproductibles en nombre. Vers 560 K un autre pic endothermique de faible intensité et de

forme arrondie est enregistré, enfin entre 655 et 775 K un pic exothermique de forte intensité traduit la décomposition finale en oxyde de cuivre.

Cu(OCO(CH₂)₄COO)(Me₁imid), (Figs. 1 et 2, courbes II)

Le composé avec une molécule de méthyl-1 imidazole est très hygroscopique et présente une décomposition particulièrement complexe. La courbe TG montre de nombreux changements d'allure et la courbe d'ATD de nombreux pics exothermiques de forme et d'intensité variables selon les essais. Nous n'avons pu mettre en évidence aucun intermédiaire lors de la décomposition, on peut seulement noter que l'oxyde CuO est obtenu à une température inférieure de 50–60 K par rapport aux autres complexes.

Cu(OCO(CH₂)₄COO)(Me₁imid)₂(H₂O)₂, (Figs. 1 et 2, courbes III)

Comme dans le cas précédent nous n'avons pu mettre en évidence aucun intermédiaire, cependant au vu de la courbe TG la décomposition paraît plus simple: elle débute lentement vers 345–355 K, s'accélère de 475 à 535 K environ, elle s'achève ensuite lentement et régulièrement, CuO est obtenu vers 685–695 K. La courbe d'ATD est également moins tourmentée que la précédente, notamment on enregistre seulement un ou deux pics exothermiques de forte intensité mais de forme variable selon les essais.

Cu(OCO(CH₂)₄COO)(Me₂imid)₂(H₂O), (Figs. 1 et 2, courbes IV)

La décomposition débute lentement par le départ de l'eau à environ 370 K, de 415 à 465 K la décomposition se poursuit jusqu'à l'obtention d'un intermédiaire isolé mais non défini à ce jour. Ce dernier se décompose à partir de 465 K de façon complexe comme le montrent les changements d'allure de la courbe TG et la succession de pics endothermiques et exothermiques de la courbe d'ATD. Vers 595 K on atteint un palier, le produit obtenu se décompose alors à partir de 635 K et CuO est obtenu vers 695 K (pic fortement exothermique).

Cu(OCO(CH₂)₄COO)(Me₄imid)₂, (Figs. 1 et 2, courbes V)

Ce composé hygroscopique se décompose à partir de 455 K: il perd en partie du méthyl-4 imidazole (pic endothermique à 465 K environ). A partir de 505 K la décomposition, d'abord lente s'accélère à partir de 525 K pour atteindre vers 595 K un palier ascendant qui correspond à un intermédiaire stable. En ATD le départ simultané du ligand et la décomposition de l'adipate se traduisent par une partie de courbe hachurée, de forme et d'intensité variables selon les essais. Enfin à partir de 675 K la décomposition reprend pour se terminer à 715 K par l'obtention de CuO (pic exothermique à 745 K).

Cu(OCO(CH₂)₄COO)(dim_{1,2}imid)₂(H₂O)₂, (Figs. 1 et 2, courbes VI)

La décomposition débute vers 355 K et se poursuit régulièrement jusqu'à 395 K, la perte de masse enregistrée de l'ordre de 11,5% correspond au

départ de l'eau (théoriquement 8,26%). Cette perte supérieure peut s'expliquer aisément, le produit étant très hygroscopique, cela correspond au pic d'ATD endothermique à 410 K, avec un épaulement à 380 K. Ensuite la décomposition se poursuit jusqu'à 465 K environ, et pourrait correspondre au départ d'une molécule de diméthyl-1,2 imidazole, (pic endothermique à 475 K), avant la décomposition de $\text{Cu(ad)(dim}_{1,2}\text{imid)}$ (succession de pics exothermiques entre 495 et 550 K).

Puis la décomposition reprend très lentement jusqu'à l'obtention de CuO vers 705 K, ce qui correspond au pic fortement exothermique avec un maximum vers 720 K observé en ATD.

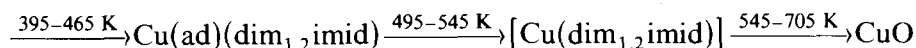
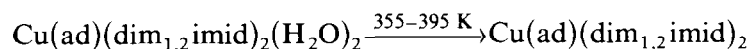
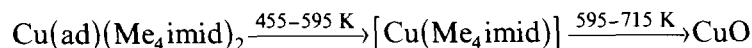
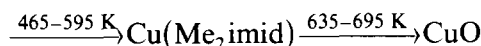
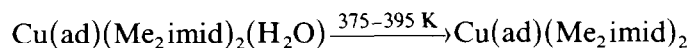
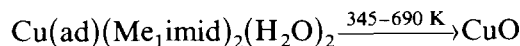
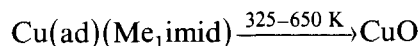
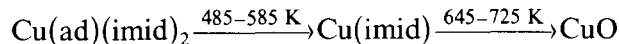
Nous donnons dans le tableau suivant des résultats pour deux enregistrements.

Perte de masse (%)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{théorique } 2\text{H}_2\text{O } 8,26 \\ \text{enregistrée à } 395 \text{ K } \left\{ \begin{array}{l} 11,8 \\ 11,5 \end{array} \right. \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 2\text{H}_2\text{O} \\ 1\text{dim}_{1,2} \\ \text{imid} \end{array} \right\} 30,3$	$\left. \begin{array}{l} 2\text{H}_2\text{O} \\ 1\text{dim}_{1,2} \\ \text{imid,ad} \end{array} \right\} 63,37$	total	81,74

Ces résultats sont satisfaisants compte tenu de l'hygroscopicité du composé.

Nous donnons pour mémoire sur les Figs. 1 et 2 courbe 0 le schéma de décomposition de l'adipate de cuivre anhydre.

Ces différents résultats peuvent être résumés dans le tableau suivant:



Les composés entre crochets sont des intermédiaires supposés mais non identifiés à ce jour.

Les complexes de l'adipate de cuivre avec l'imidazole et ses dérivés présentent une stabilité thermique étonnante comparativement aux complexes de l'adipate de cuivre avec l'eau, l'ammoniac ou la pyridine. (L'oxyde CuO , terme de la décomposition, est, en effet, obtenu à une température supérieure de 100 degrés.)

De plus les décompositions sont complexes comme le montrent les différents accidents des courbes TG et ATD, et nous n'obtenons pas les intermédiaires habituels: carboxylate avec un nombre inférieur de molécules de ligand (sauf pour le départ de l'eau dans les complexes hydratés).

Nous avons étudié particulièrement la décomposition du complexe avec l'imidazole dans le but de proposer un schéma de décomposition. On peut affirmer qu'il y a simultanément départ d'une partie du ligand et mise en jeu de réactions d'oxydo-réduction.

La présence de cuivre, de CuO et de l'intermédiaire **X** sont la preuve de ces affirmations. De plus il pourrait exister des réactions de craquage et/ou de polymérisation catalysée par le cuivre métallique dont on a décelé la présence.

Les essais se poursuivent afin d'élucider avec certitude cette décomposition mais la tâche est rendue particulièrement difficile en raison de la présence de traces de cuivre et de carbone.

Par contre nous avons pu mettre en évidence un intermédiaire original dans la décomposition des carboxylates de cuivre solvatés par des molécules d'imidazole ou d'imidazole et d'eau, mais à ce jour nous n'avons pu confirmer sa formule.

RPE

Partie expérimentale

Nous ne décrivons pas l'appareillage utilisé ni les précautions expérimentales nécessaires déjà signalés dans le mémoire I [15] concernant des composés analogues.

Résultats

Le spectre de l'adipate de cuivre anhydre enregistré à 77 K est donné pour mémoire sur la Fig. 3. Si l'on exclut la raie centrale attribuable à des espèces mononucléaires, ce spectre est comparable à celui décrit dans la littérature par Sharrock et coll. [16]. Cependant, la structure hyperfine à sept raies attendue pour la raie A du spectre n'est pas observée. Pour l'espèce mononucléaire, le signal présente une symétrie axiale et la structure hyperfine est bien visible sur la bande parallèle, avec une distance entre deux raies consécutives de 133 Gs.

Les complexes étudiés, mis à part le complexe obtenu avec le méthyl-2 imidazole, qui est tout à fait particulier, peuvent se classer en deux familles. La première famille est caractérisée par un spectre constitué d'une raie plus ou moins symétrique attribuable à des espèces mononucléaires du cuivre II et la seconde caractérisée par un spectre beaucoup plus complexe attribuable à des espèces dinucléaires du cuivre.

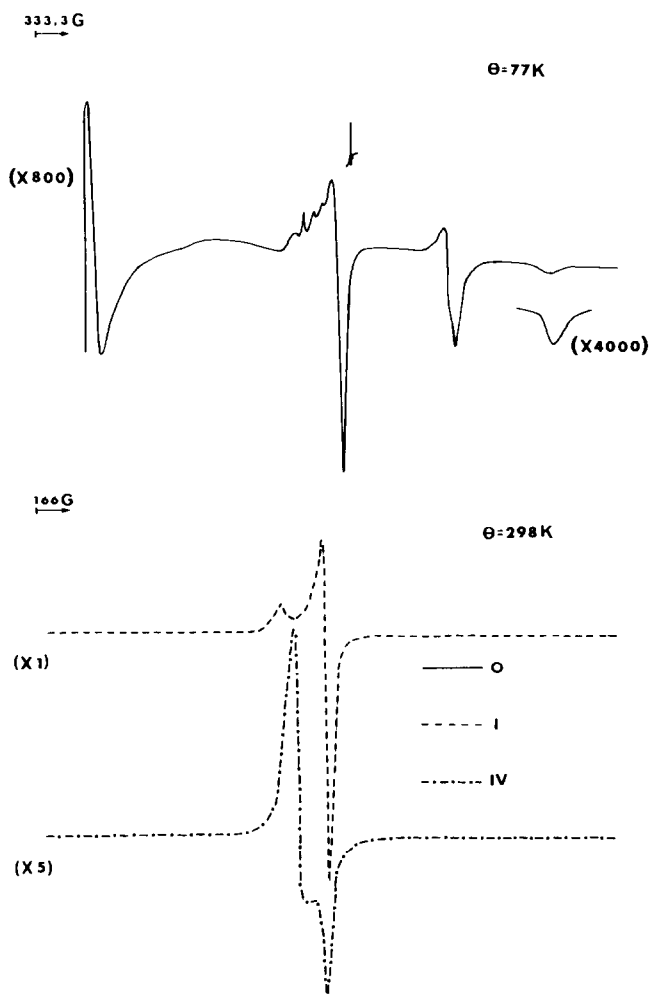


Fig. 3. Spectres de RPE des composés **0**, **I** et **IV** à 298 K.

Lorsque le spectre RPE ne présente, en première approximation, qu'une seule raie asymétrique (première famille), nous n'avons pas observé de changement notable du spectre à basse température. Les signaux suivent la loi de Curie. Nous avons représenté Fig. 3 le spectre du composé **I** enregistré à 298 K; la bande parallèle est bien définie pour ce complexe et les valeurs de g obtenues sont caractéristiques d'un ion d^9 en symétrie axiale. Les valeurs de g pour les complexes de cette famille sont regroupées dans le Tableau 1. Dans le cas des complexes **III**, **V** et **VI**, la bande parallèle est mal définie (Fig. 4), mais nous observons après forte amplification une raie de faible intensité correspondant à une transition $\Delta m_s = 2$. Cette raie est accompagnée dans le cas du composé **V** d'une bande supplémentaire vers 2100 Gs. La raie $\Delta m_s = 2$ indique l'existence d'interactions plus fortes entre

TABLEAU 1
Caractéristiques des signaux RPE pour les divers adipates de cuivre solvatés pour l'imidazole et ses dérivés méthylés

	g_{\perp}		g_{\parallel}		\bar{g}		D estimée (m^{-1})		$a \parallel$ (Gs)	Pureté de la préparation
	298 K	77 K	298 K	77 K	298 K	77 K	298 K	77 K		
Adipate de cuivre		2,10 ₅ 2,06 ₅ (monomère)	2,27	2,35 ₁ 2,36 (monomère)	2,07 ₀	2,076 (monomère) 2,06 ₅	33,2	132 (monomère)		Dimère + monomère
Composé I	2,05	2,04 ₅	2,27	2,26 ₅	2,07 ₀	2,06 ₅				Monomère pur
Composé II	2,08	2,07	2,21	2,21	2,06 ₅ (monomère)	2,06 ₅ (monomère)	5,41	5,67		Dimère + traces monomère
Composé III	2,05	2,05	2,23	2,22	2,07	2,07				Monomère pur
Composé IV	2,22	2,21	2,07	2,07						Monomère pur
Composé V	2,04 ₄	2,04 ₄	2,28	2,26	2,06 ₅	2,06				Monomère
Composé VI	2,10	2,10	2,07	2,07						Monomère

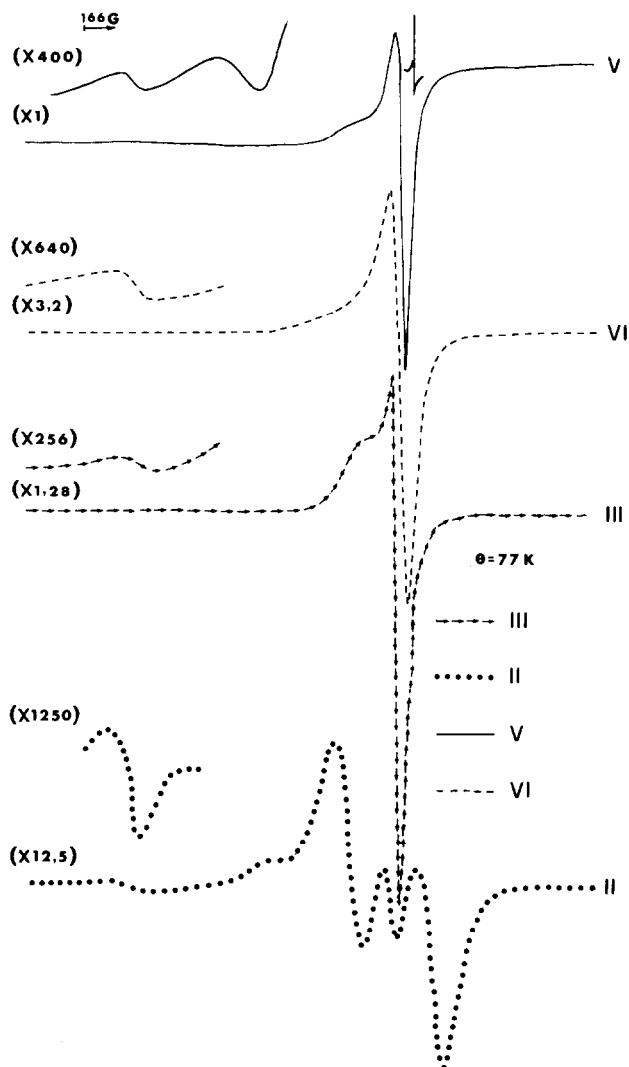


Fig. 4. Spectres de RPE des composés II, III, V et VI à 77 K.

les ions cuivre dans ces composés que dans le composé I. Dans le cas du composé V, le spectre suggère la présence d'un autre complexe en très faible quantité et dans lequel le couplage entre les ions Cu^{2+} pourrait donner naissance à un état triplet. Le composé II (Fig. 4) appartient à la deuxième famille et présente un spectre qui ne peut correspondre à un composé pur. La raie centrale $g = 2,065$ est attribuable à une espèce mononucléaire. Si l'on exclut cette raie, le spectre peut s'interpréter en considérant des complexes binucléaires du cuivre. Il est comparable à celui obtenu par Chikira et coll. [17] et par Bernard et coll. [18]. Nous n'avons pas pu toutefois observer la structure hyperfine à sept raies, caractéristique de deux noyaux de cuivre

équivalents. Il est assez difficile de déterminer avec précision la valeur de D qui traduit la force de l'interaction cuivre-cuivre et les valeurs de g caractéristiques de la paire d'ions. La valeur de g_{\perp} est très voisine de celle du monomère: ceci étant dû à la position symétrique des deux raies principales par rapport à la raie centrale caractéristique du monomère. La valeur de D peut conduire à estimer la distance Cu-Cu dans le composé [17]: $D = 65g_{\parallel}^2/r^3$ (D en m^{-1} et r en Ångström). Compte tenu de l'incertitude sur D on peut estimer cette distance à 3,9 Å à 298 K.

Le complexe obtenu avec le méthyl-2 imidazole (Fig. 3, courbe IV) est tout à fait particulier et ne peut se classer parmi les deux familles que nous venons d'étudier. En effet, le spectre de RPE est inversé. Un tel spectre est généralement caractéristique d'une coordinence 5 du cuivre comme l'ont montré différents chercheurs [16,19].

REFLECTANCE

L'appareillage utilisé étant identique à celui décrit dans le mémoire I [15], nous rappelons simplement que les diagrammes enregistrés (Fig. 5) représentent les variations de la fonction de Kubelka [20] $KUB = (1 - R_{\infty})^2/2R_{\infty}$ en fonction du nombre d'onde ν en cm^{-1} .

Dans le proche infra-rouge (4000–12 500 cm^{-1}) on peut détecter des bandes étroites de faible intensité. Ces bandes sont des harmoniques et des

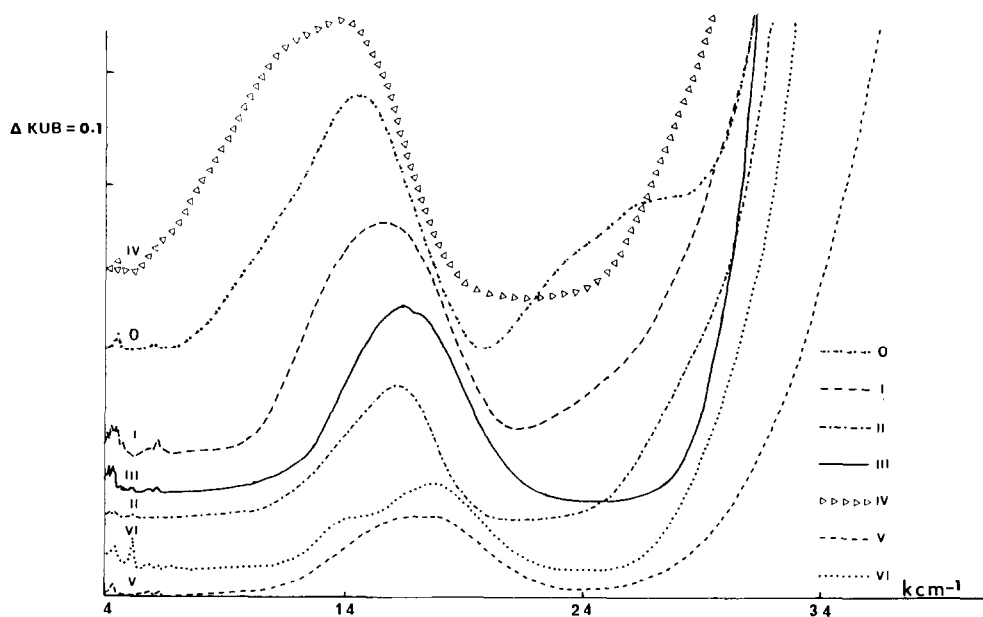


Fig. 5. Spectres de réflectance diffuse des différents composés.

TABLEAU 2

Valeurs des énergies d'absorption maximum et du paramètre de covalence des différents complexes

		ΔE_{\max} (cm^{-1})	λ_{\max} (nm)	$\frac{-4\lambda^a}{\Delta E_{\max}}$	$g_{\text{iso}} - 2^b$	$k_0^2 = \frac{-\Delta E_{\max}(g_{\text{iso}} - 2)}{4\lambda}$
Binu- cleaires	Composé 0	14600 épaulement à 27175	685			
	Composé II	16060 épaulement à 28825	622			
Mononu- cleaires (octa- edriques)	Composé I	15520	644	0,212	0,123	0,578
	Composé III	16380	610	0,201	0,11	0,546
	Composé V	16660	600	0,198	0,122	0,616
	Composé VI	17490	571	0,188	$\bar{g} - 2 = 0,07^c$	-
Mononu- cleaires (coordi- nence 5)	Composé IV	13840	722	0,238		

^a $\lambda = -825 \text{ cm}^{-1}$. ^b $g_{\text{iso}} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$. ^c \bar{g} Valeur obtenue au zéro de la dérivée du signal d'absorption.

bandes de combinaison des vibrations fondamentales observables dans l'infra-rouge classique. Dans cette région l'attribution des bandes est délicate, elle n'apporte dans notre cas que peu d'informations quant à la structure des complexes.

Dans le visible, la bande large et intense observée est due à la présence de l'ion cuivre II. Les positions de cette bande pour les différents composés sont regroupées dans le Tableau 2. De plus tous les composés présentent une bande dans l'UV au delà de 30000 cm^{-1} due à un transfert électronique du ligand vers l'ion de transition. Pour les composés mononucléaires dont le spectre RPE est normal ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) les bandes observées dans le visible sont compatibles avec une structure octaédrique déformée: elles sont asymétriques et présentent souvent un épaulement caractéristique de la déformation.

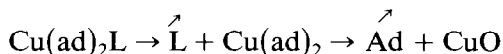
Pour ces composés mononucléaires il est possible à partir de la valeur de $g_{\text{iso}} = g_0$ et de la position du maximum de la bande d'absorption de calculer une valeur approchée du degré de covalence de la liaison ion métallique–ligand [21].

$$k_0^2 = \frac{-\Delta E_{\max}}{4\lambda} (g_0 - 2)$$

Les valeurs calculées de k_0^2 sont données dans le Tableau 2. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Yokoi et coll. [21] et

indiquent pour nos composés une covalence assez élevée. En ce qui concerne le composé **IV**, son spectre de réflectance se distingue de tous les autres puisqu'il présente une bande d'absorption en dessous de $14\,000\text{ cm}^{-1}$. Cette caractéristique confirme le caractère particulier de ce complexe ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) sans qu'il soit possible de préciser rigoureusement la géométrie de ce complexe mononucléaire de coordinence 5. Pour le composé **II**, l'épaule visible vers $28\,825\text{ cm}^{-1}$ confirme la structure dimère observée par RPE. Une structure dimère est également observée très clairement pour le composé **0** (bande à $27\,175\text{ cm}^{-1}$). En effet, pour tous les composés binucléaires, une absorption supplémentaire est attendue vers $28\,000\text{ cm}^{-1}$ [22].

En résumé la grande originalité des complexes obtenus avec l'imidazole réside dans leur très grande stabilité thermique vis-à-vis des autres complexes de même nature. Alors que la décomposition thermique de la quasi-totalité des carboxylates de cuivre solvatés par un ligand L s'effectue suivant le schéma



pour les complexes de l'imidazole et de ses dérivés, on a en général une inversion partielle dans l'ordre des départs; ce qui se traduit par une sensible élévation de la température d'obtention du résidu final CuO. Il se produit probablement une oxydo-réduction interne donnant partiellement du cuivre avant l'oxydation finale en CuO.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Sigel, *Metal Ions in Biological Systems*, Dekker, New York, 1973, Chap. 2.
- 2 J. Peisach, P. Aisen et W.E. Blumberg, *The Biochemistry of Copper*, Academic Press, New York, 1966.
- 3 G.I. Eichorn, *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- 4 L.G. Sillen et A.E. Martell, (eds.), *Spec. Publ. Chem. Soc.*, (1964) 17; (1971) 25.
- 5 G.F. Bryce, R.W. Roeske et F.R.N. Gurd, *J. Biol. Chem.*, 240 (1965) 3837.
- 6 T.P.A. Kruck et B. Sarka, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2383.
- 7 R.P. Agarwal et D.D. Perrin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 268.
- 8 M.S. Nair, M. Santappa et P.J. Natarajan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 2138.
- 9 M.S. Nair, M. Santappa et P. Murugan, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 142.
- 10 J.C. Van Dam, G. Hakvoort, J.C. Jansen et J. Reedijk, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 713.
- 11 P.S. Gomm, A.E. Underhill et R.W.A. Oliver, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 1879.
- 12 M.C. Navarro Ramsinger et M. Gayoso Andrade, *J. Therm. Anal.*, 14 (1978) 281.
- 13 J.G. Van Berkum, G. Hakvoort et J. Reedijk, *Thermochim. Acta*, 43 (1981) 49.
- 14 R. Curini, G. d'Ascenzo, G. De Angelis et A. Marino, *Thermochim. Acta*, 99 (1986) 259.
- 15 M.A. Bernard, A. Busnot, F. Busnot, J.F. Hemidy, J.F. Le Querler et A. Livsey, *Thermochim. Acta*, 125 (1988) 23.
- 16 P. Sharrock, Y. Dartiguenave et M. Dartiguenave, *Bioinorg. Chem.*, 9 (1978) 3.

- 17 M. Chikira, H. Kon, R.A. Hawley et K.M. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 245.
- 18 M.A. Bernard, A. Busnot, F. Busnot, J.F. Le Querler et J.F. Hemidy, *Thermochim. Acta*, 98 (1986) 139.
- 19 D.M.L. Goodgame et G. Brun, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7-8 (1973) 2236.
- 20 G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1969, p. 170.
- 21 H. Yokoi, M. Say, T. Isobe et S. Ohsaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45 (1972) 2189.
- 22 N. Niekerk, F.R.L. Schoening et J.F. Dewet, *Acta Crystallogr.*, 6 (1953) 501.