

ETUDE DE QUELQUES ADIPATES DE CUIVRE II SOLVATES. I. COMPLEXES AVEC L'EAU, L'AMMONIAC ET LA PYRIDINE

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

A series of copper complexes containing water, ammonia and pyridine as ligands and involving adipate counter ions have been prepared. They have been characterized by using ESR and reflectance spectroscopy. Binuclear complexes were found in the anhydrous adipate and pyridine complex. This latter presents slight amounts of the mononuclear species, in which hyperfine lines due to ^{63}Cu and ^{65}Cu isotopes can be resolved in the parallel part of the ESR spectrum. The purity of the samples was sufficient to allow a thermochemical survey of the series.

RESUME

Un certain nombre de dérivés du hexanedioate de cuivre II (adipate) ont été préparés et étudiés tant du point de vue de leur stabilité thermique que de leur comportement en résonance paramagnétique électronique ou en réflectance diffuse. Avec la pyridine nous avons pu mettre en évidence dans la bande parallèle du spectre RPE du complexe mononucléaire les raies attribuables aux isotopes 63 et 65 du cuivre. D'autre part, le degré de pureté suffisant de nos composés nous a permis d'entreprendre une étude thermochimique.

INTRODUCTION

L'étude des complexes carboxylato du cuivre II avec d'autres ligands s'est considérablement développée durant ces dernières années, ce qui s'est traduit par un nombre important de publications portant essentiellement sur leurs propriétés magnétiques, optiques et structurales [1–6]. Ces études structurales sont justifiées tout à la fois par ce que l'on a appelé la "plasticité" de la sphère de coordination de l'ion cuivre II et par la versatilité du comportement des groupements carboxylate qui peuvent jouer le rôle de ligands uni

ou bi-coordinants. Ils peuvent dans ce dernier cas former des complexes particulièrement étudiés, à structure "cage", binucléaire avec pontage par quatre groupements carboxylate et couplage magnétique entre les deux ions cuivre II [7]. En plus de ce type structural particulier les complexes carboxylato du cuivre II diversement solvatés peuvent donner des complexes mononucléaires [8-13] et des composés polymères en chaînes ou en feuillets [12,14]. Ce travail qui prolonge des études antérieures concerne quelques dérivés du hexanedioate (adipate) de cuivre II. Dans ce premier mémoire nous avons étudié la stabilité thermique, les enthalpies de formation, les spectres RPE et de réflectance diffuse de ce composé solvaté par l'eau, l'ammoniac et la pyridine.

PREPARATIONS

L'adipate de cuivre II $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})$ est obtenu par action de l'acide adipique $\text{HOCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ sur le carbonate basique de cuivre $\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Après une agitation de 2 à 3 heures un précipité vert émeraude d'adipate de cuivre anhydre est obtenu. La solution très diluée abandonnée à l'air pendant plusieurs jours à température ambiante donne des petits cristaux bleus d'adipate de cuivre dihydraté.

Les complexes $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{NH}_3)_4$ et $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{NH}_3)_2$ ont été obtenus respectivement par mise en solution de l'adipate anhydre dans de l'ammoniac liquide. Après évaporation de l'ammoniac une poudre violette (hygroscopique) est obtenue correspondant au complexe à 4NH_3 . Par léger chauffage de ce dernier on obtient le complexe à deux molécules d'ammoniac. Ce composé (à deux molécules d'ammoniac) peut aussi être obtenu en faisant passer de l'ammoniac gazeux sur l'adipate de cuivre anhydre.

Les composés $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ sont obtenus par action d'acide adipique sur le carbonate de cuivre dans une solution aqueuse ou éthanolique de pyridine. Par agitation et léger chauffage on obtient un précipité vert correspondant au sel monohydraté. La solution d'un bleu profond évaporée conduit au composé cristallisé à deux molécules de pyridine et deux molécules d'eau.

ANALYSES

Le cuivre a été dosé par l'EDTA avec la murexide comme indicateur. Les résultats ont été confirmés soit à partir de la masse du résidu CuO des analyses thermogravimétriques, soit par électrolyse. L'ion adipate et le ligand azoté ont été dosés simultanément en milieu non aqueux. Ces résultats sont conformes aux formules données ci-dessous

composés **A**: $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})$
 composés **B**: $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2$
 composés **C**: $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{NH}_3)_4$
 composés **D**: $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{NH}_3)_2$
 composés **E**: $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$
 composés **F**: $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

STABILITE THERMIQUE

Appareillage

Les analyses thermogravimétriques (TG) ont été réalisées dans une thermobalance Adamel Chevenard, type TH 59, à enregistrement graphique par suiveur de spot. Les essais ont été effectués à température linéairement ascendante, à la vitesse de chauffage de 2 degrés par minute, les échantillons utilisés étant de l'ordre de 0,2 g.

Les analyses thermiques différentielles (ATD) ont été effectuées avec un microanalyseur thermique différentiel Setaram et un analyseur enthalpique différentiel (DSC 1B Perkin-Elmer), les échantillons étant de l'ordre de 2-5 mg et les vitesses de chauffage étant respectivement 4 et 8 degrés par minute.

Résultats expérimentaux (Figs. 1 et 2)

Le composé **A** est très stable. Sa décomposition s'amorce vers 545 K et se poursuit alors très rapidement jusqu'à obtention de CuO vers 595 K. Cette décomposition se traduit en ATD par un pic fortement exothermique.

La déshydratation du composé **B** débute vers 365 K pour se terminer vers 420 K. Un palier correspondant au sel anhydre apparaît sur la courbe TG, puis la décomposition se poursuit comme pour le composé **A**. Sur la courbe d'ATD un pic endothermique dont le maximum se situe vers 410 K apparaît, correspondant à la déshydratation. Ensuite la courbe est identique à la précédente.

Le composé violet **C** perd deux molécules d'ammoniac à partir de 325 K et devient bleu vers 375 K. La perte des deux dernières molécules d'ammoniac a lieu de 415 à 475 K. Le composé vert alors obtenu correspond à l'adipate de cuivre anhydre qui poursuit sa décomposition en oxyde. Le départ en deux temps des molécules d'ammoniac est confirmé par les deux pics endothermiques de la courbe d'ATD respectivement à 345-355 K et 425 K.

Le composé **E** est relativement stable. Le départ de la pyridine s'amorce lentement vers 435 K puis s'accélère vers 485 K pour donner l'adipate de cuivre. Un palier très court ascendant est mis en évidence sur la courbe TG mais la décomposition rapide en CuO se produit alors. En ATD le départ de

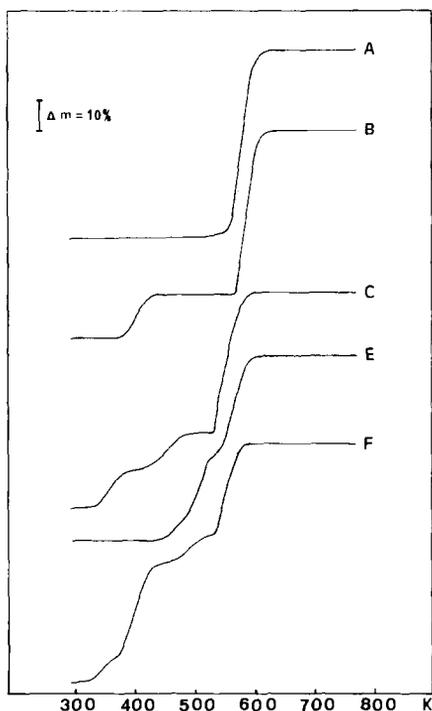
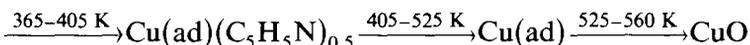
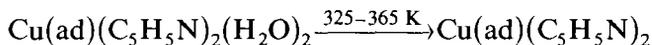
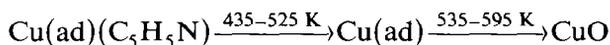
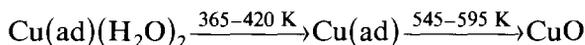
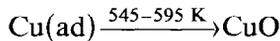
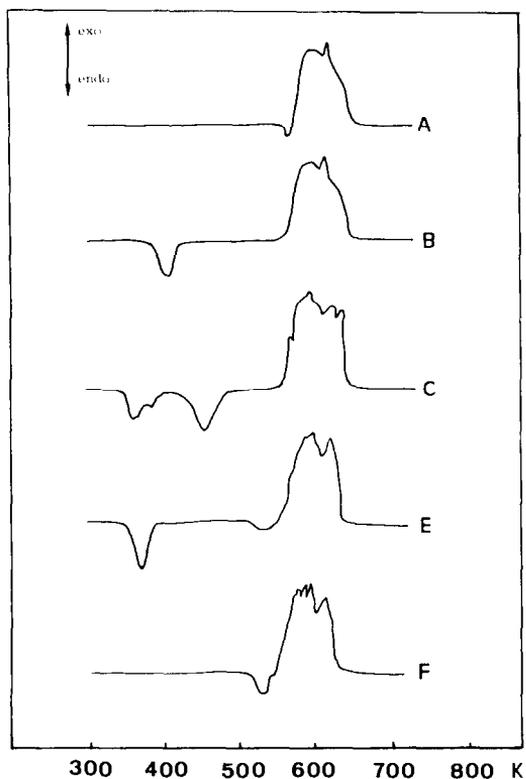


Fig. 1. Courbes de TG à l'air.

la pyridine se traduit par un pic endothermique de faible intensité vers 495 K avec le pic fortement exothermique de décomposition de l'adipate.

Le départ de l'eau contenue dans le composé F a lieu de 325 à 365 K ce qui se traduit sur la courbe d'ATD par un pic fortement endothermique. Ensuite la décomposition est très rapide jusqu'à 405 K. La perte de masse enregistrée correspond sensiblement au départ de 3/2 molécules de pyridine. La pyridine restante s'évacuant du composé lentement jusqu'à 525 K environ, ceci étant confirmé en ATD par deux pics endothermiques très aplatis et de faible intensité. L'ensemble des décompositions thermiques peut se résumer par le schéma suivant





- A** $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})$
B $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$
C $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}) (\text{NH}_3)_4$
E $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}) (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 (\text{H}_2\text{O})_2$
F $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}) (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$

Fig. 2. Courbes d'ATD à l'air.

En conclusion, la décomposition thermique des adipates de cuivre solvatés par des molécules d'eau, d'ammoniac ou de pyridine permet de mettre en évidence des intermédiaires bien définis, l'étape ultime de la décomposition étant CuO .

ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION DE QUELQUES COMPLEXES

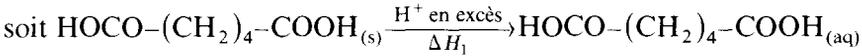
L'absence totale, à notre connaissance, de données concernant les enthalpies standards de formation des carboxylates ou dicarboxylates métalliques solides solvatés par différentes molécules nous a incités à essayer de déterminer expérimentalement ces grandeurs. En ce qui concerne l'adipate

de cuivre nous avons dû dans un premier temps déterminer son enthalpie standard de formation elle aussi absente de la littérature.

Nous ne décrivons pas l'appareillage utilisé, ni les précautions expérimentales nécessaires déjà signalés dans des travaux précédents [15].

Enthalpie standard de formation de l'acide adipique aqueux

Nous avons d'abord déterminé l'enthalpie de dissolution en milieu acide de l'acide adipique solide



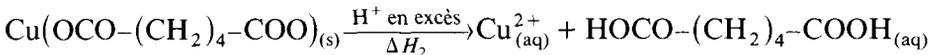
Connaissant l'enthalpie de formation de l'acide adipique(s), on peut en déduire

$$\Delta H_f^\ominus \text{ ac.ad}_{(aq)} = \Delta H_1 + \Delta H_f^\ominus \text{ ac.ad}_{(s)}$$

$$\text{soit } \Delta H_f^\ominus \text{ ac.ad}_{(aq)} = 27,8 - 988,6 = -960,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Enthalpie standard de formation de l'adipate de cuivre anhydre

La dissolution en milieu acide de l'adipate de cuivre donne

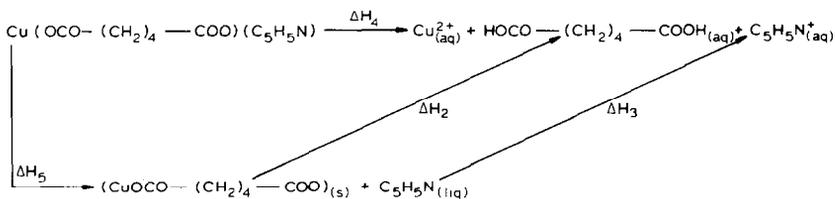


$$\text{d'où } \Delta H_f^\ominus \text{ Cu(ad)}_{(s)} = \Delta H_f^\ominus \text{ Cu}_{(aq)}^{2+} + \Delta H_f^\ominus \text{ ac.ad}_{(aq)} - \Delta H_2$$

$$\Delta H_f^\ominus \text{ Cu(ad)}_{(s)} = 65,69 - 960,8 + 18,1 = -876,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Enthalpie de formation des différents complexes

Nous avons utilisé le cycle des réactions suivantes, par exemple pour $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$



$$\text{d'où } \Delta H_5 = \Delta H_4 - \Delta H_2 - \Delta H_3$$

$$\text{mais } \Delta H_5 = \Delta H_f^\ominus \text{ Cu(ad)}_{(s)} + \Delta H_f^\ominus \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}_{(liq)} - \Delta H_f^\ominus \text{ Cu(ad)}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{(s)}$$

TABLEAU 1

Valeurs des enthalpies de dissolution (en milieu acide) et de formation des différents composés, en kJ mol^{-1}

Composés	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4	ΔH_5	ΔH_f^\ominus
$\text{HOCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	27,8					-961
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})$		-18,1				-877
Ammoniac			-86,4			
Pyridine			-36,8			
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2$				5,0	23,5	-1472
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{NH}_3)_2$				-50,3	140,7	-1110
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{NH}_3)_4$				-118,2	245,6	-1306
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$				-17,9	37,0	-812
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2$				-36,0	55,7	-1305

L'utilisation de cycles analogues au précédent permet de déterminer les enthalpies standards de formation rassemblées dans le Tableau 1.

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Partie expérimentale

Les différents échantillons ont été broyés puis placés dans des tubes de quartz de 4 mm de diamètre extérieur. Les spectres ont été enregistrés à 298 et à 77 K sur un spectromètre Varian V4500 fonctionnant en bande X (9300 MHz). L'emploi d'une double cavité permet l'obtention simultanée du spectre de l'échantillon et d'une référence ("Strong Pitch" Varian $g = 2,0028$).

Résultats

Le spectre du composé **A** enregistré à 77 K est représenté sur la Fig. 3. A température ambiante les signaux sont larges et mal définis. 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 al. [16] pour les carboxylates de cuivre. Il peut s'interpréter en considérant un état triplet de spin ($S = 1$) avec $D/\beta = 33,2 \text{ m}^{-1}$ (D : réfraction en champ nul). Cependant la structure hyperfine à sept raies attendue pour la raie A du spectre (deux noyaux de cuivre équivalents) n'est pas observée. Pour l'espèce mononucléaire, le signal présente une symétrie axiale ($g_\perp = 2,065$, $g_\parallel = 2,345$) sa faible intensité indique que le composé n'est présent qu'à l'état de traces. La structure hyperfine est bien visible sur la bande parallèle avec une distance entre deux raies consécutives de 132 Gs. Ce signal a des valeurs de g comparables à celle de $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2$ représentée sur la

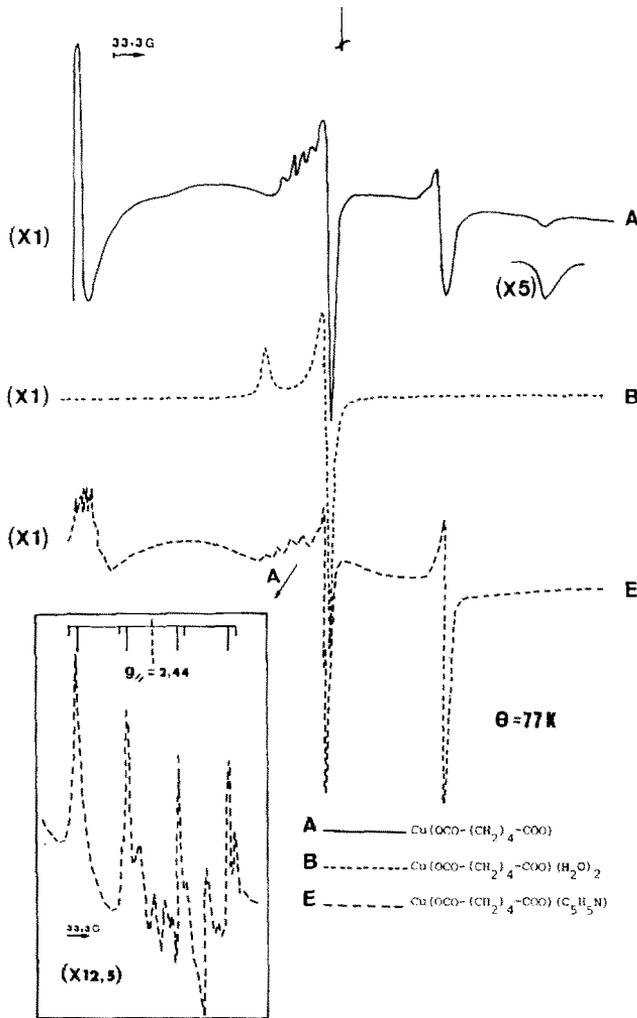


Fig. 3. Spectres de RPE à 77 K.

Fig. 3 pour lequel, du fait de l'existence d'interaction dipolaire, la structure hyperfine ne peut être observée. Sa présence décelée (grâce au spectre de RPE) dans le composé $\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})$ pourrait s'expliquer par une réhydratation superficielle de ce composé.

En présence de pyridine le spectre du complexe obtenu présente des caractéristiques voisines de celles de l'adipate de cuivre anhydre. A 77 K la largeur de raie est très faible pour tous les types de complexes, ce qui rend observable la structure hyperfine de la bande A ($a_{\parallel} = 65$ Gs). Le spectre de l'espèce monomère présente à l'état de traces est très bien résolu. Dans la bande parallèle on distingue les raies attribuables aux isotopes 63 et 65 du cuivre et de même spin nucléaire ($I = 3/2$). Une simulation de spectre serait

TABLEAU 2
Principales caractéristiques des signaux de RPE des adipates de cuivre

Composés	g_{\perp}		g_{\parallel}		\bar{g}		D estimée, 77 K (m^{-1})	a_{\parallel} (Gs)	Pureté de la préparation
	298 K	77 K	298 K	77 K	298 K	77 K			
Adipate de cuivre		2,10 ₅ 2,06 ₅		2,35 ₁ 2,34 ₅			33,2		Dimère + monomère
Adipate de cuivre (H ₂ O) ₂	2,05 ₄	2,044	2,33	2,33	2,065	2,076		132	Monomère pur
Adipate de cuivre (C ₅ H ₅ N)		2,09 2,03		2,41 2,44			35	65 136	Dimère + monomère
Adipate de cuivre (NH ₃) ₂	2,04 ₄	2,04	2,29	2,28 ₅					Monomère pur
Adipate de cuivre (NH ₃) ₄	2,04 ₄	2,04 ₄	2,15	2,15					Monomère

nécessaire pour interpréter complètement ce signal et en particulier la structure de la bande perpendiculaire.

Les complexes avec l'ammoniac présentent des spectres RPE constitués des deux raies caractéristiques du cuivre en symétrie axiale. Ces spectres sont du même type que ceux enregistrés pour le composé **B**, toutefois une impureté a été décelée dans le composé à quatre molécules d'ammoniac sans qu'il soit possible d'élucider sa nature. Les valeurs de g obtenues pour les différents complexes sont données dans le Tableau 2.

REFLECTANCE

Partie expérimentale

Les spectres électroniques ont été enregistrés par réflexion à température ambiante dans la région $40\,000\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman 5240 équipé d'une sphère d'intégration et couplé à un ordinateur HP 9816.

Les échantillons utilisés ont été dilués dans le "blanc Kodak" à raison de 10% de produit. Ils sont conditionnés dans une cellule rectangulaire de trajet optique 5 mm en quartz suprasil. Le blanc Kodak utilisé en référence se trouve dans une cellule appariée. Les diagrammes enregistrés représentent les variations de la fonction de Kubelka [17] en fonction du nombre d'onde ($\bar{\nu}$)

$$KUB = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

(équivalent à l'absorbance dans les spectres par transmission), ou R_∞ est le pourcentage de lumière réfléchi par l'échantillon supposé d'épaisseur infinie.

Résultats

Dans le proche infra-rouge l'attribution des bandes est délicate et n'apporte, dans notre cas, que peu d'informations utiles quant à la structure de nos composés. Par contre, dans l'UV-visible, l'adipate de cuivre anhydre et le complexe obtenu avec la pyridine présentent un spectre constitué de deux bandes distinctes caractéristiques d'espèces binucléaires du cuivre, confirmant les résultats obtenus par RPE. Pour les autres composés étudiés, une bande asymétrique accompagnée d'un épaulement est observée, caractéristique de la déformation de l'octaèdre. Ces spectres confirment la présence d'espèces mononucléaires du cuivre II supposé en symétrie pseudooctaédrique. D'autre part, une bande de transfert de charge est observée à partir

TABLEAU 3

Valeurs des transitions observées dans l'UV-visible, en cm^{-1}

Composés	Transition (cm^{-1})
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})$	14555 27175
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2$	15655 avec épaulement à 12420
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$	13775 avec épaulements à 8210 et à 10767
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{NH}_3)_4$	26300 15600 (épaulement) 17950
$\text{Cu}(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})(\text{NH}_3)_2$	15200

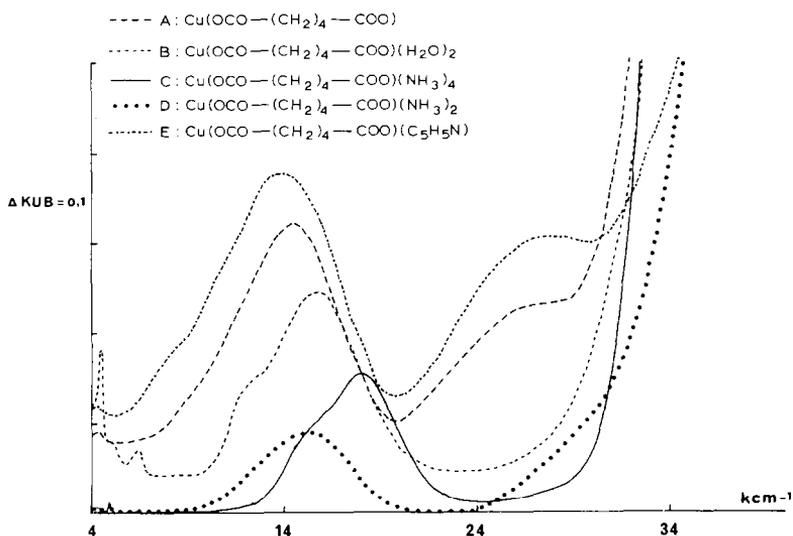


Fig. 4. Spectres de réflectance diffuse.

de $30\,000\text{ cm}^{-1}$, due à un transfert électronique du ligand vers l'ion de transition (Tableau 3, Fig. 4).

En résumé, nous avons pu préparer et identifier un certain nombre de complexes de l'adipate de cuivre, en particulier un complexe mononucléaire avec la pyridine dont le spectre de RPE nous a permis de mettre en évidence les raies attribuables aux isotopes 63 et 65 du cuivre et de même spin nucléaire. Pour la plupart de nos composés, ceux-ci ont été obtenus sous forme mononucléaire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Catterick et P. Thornton, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 20 (1977) 291.
- 2 R.J. Doedens, *Prog. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 209.

- 3 M. Kato, H.B. Jonassen et J.C. Fanning, *Chem. Rev.*, 64 (1964) 99.
- 4 R. Osterberg, *Coord. Chem. Rev.*, 12 (1974) 309.
- 5 B.J. Hathaway et P.G. Hodgson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 4071.
- 6 B.J. Hathaway, *Essays Chem.*, 2 (1971) 61.
- 7 V. Niekercik et P. Schoening, *Acta Crystallogr.*, 6 (1953) 227.
- 8 Yu.A. Simonov, A.V. Ablov et T.I. Malinovskii, *Kristallografiya*, 8 (1967) 1273.
- 9 H.A. Henriksson, *Acta Crystallogr.*, 33 (1977) 1947.
- 10 M.M. Borel, F. Busnot et A. Leclaire, *Rev. Chim. Miner.*, 13 (1976) 614.
- 11 M.M. Borel, L. Boniak, F. Busnot et A. Leclaire, *Rev. Chim. Miner.*, 15 (1978) 397.
- 12 M.A. Bernard, M.M. Borel, F. Busnot et A. Leclaire, *Rev. Chim. Miner.*, 16 (1979) 124.
- 13 L. Boniak, Thèse de Docteur Ingénieur, Caen, 1979.
- 14 M.M. Borel, F. Busnot et A. Leclaire, *Rev. Chim. Miner.*, 14 (1977) 286.
- 15 M.A. Bernard, F. Busnot et J.F. Le Querler, *Bull. Soc. Chim.*, 3 (1973) 907.
- 16 P. Sharrock, Y. Dartiguenave et M. Dartiguenave, *Bioinorg. Chem.*, 9 (1978) 3.
- 17 G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1969, p. 170.