

ETUDE DE QUELQUES PROPIONATES DE CUIVRE(II) SOLVATES

M.A. BERNARD, A. BUSNOT, F. BUSNOT et J.F. LE QUERLER

Laboratoire de Chimie Minérale et Bioinorganique, U.F.R. de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)

J.F. HEMIDY

Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie, U.A. CNRS 04–0414, ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)

(Reçu le 17 août 1988)

ABSTRACT

The preparation and analysis of complexes involving copper(II) propionates and imidazoles or substituted imidazoles are described. The behaviour of these salts when heated has been studied by thermogravimetric methods and it has been established that, in all cases, the result of decomposition is the oxide. Electron spin resonance spectra have been used to determine g -values and also to demonstrate the presence of mononuclear copper(II) impurities in apparently analytically pure compounds. The correlation between the g -values, the d - d band energies and the bonding parameters (a measure of the degree of covalency of the copper–ligand bonds) are discussed.

RESUME

Un certain nombre de complexes du propionate de cuivre solvato par l'imidazole ou ses dérivés méthylés ont été préparés. Une étude par RPE et par réflectance diffuse a été menée qui a conduit à mettre en évidence le caractère dimère du complexe obtenu avec le méthyl 1 imidazole. La valeur k_0^2 caractéristique du degré de covalence de la liaison cuivre–ligand a été déterminée et les valeurs trouvées pour les différents complexes sont du même ordre de grandeur que celles calculées par Yokoi et al. (*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45 (1972) 2189) pour les complexes des amino-acides du cuivre(II).

INTRODUCTION

L'imidazole est d'un intérêt considérable en tant que ligand par le fait de sa présence dans beaucoup de systèmes biologiques et peut être un site potentiel de fixation pour les ions métalliques. Une connaissance approfondie des propriétés coordinantes de l'imidazole est cependant nécessaire pour mieux comprendre le rôle des ions métalliques dans de tels systèmes.

Un nombre limités de travaux concernant l'imidazole et ses dérivés ont été publiés [1-5], mais des études plus exhaustives sur les propriétés complexantes sont actuellement en cours à la fois en solution ou à l'état solide [6-12]. L'accroissement de la basicité dû à l'introduction d'un groupement méthyl dans le cycle favorise le pouvoir coordinant de l'imidazole. Cependant la méthyl 2 [13] et la diméthyl 1,2 imidazole [5,9] qui ont un excellent pouvoir coordinant ne forment pas de complexes hexacoordinés, probablement à cause de l'empêchement stérique dû au groupement méthyl en position adjacente du site donneur.

D'autre part, en vue de l'utilisation potentielle de la diméthyl 1,2 imidazole comme herbicide et parce que son comportement n'a pas été clairement défini par de précédents travaux il est intéressant d'examiner les complexes qu'elle forme avec différents composés du cuivre(II). C'est ainsi que nous nous sommes déjà intéressés au laboratoire aux complexes des acétate [10], benzoate [11] et adipate [12] de cuivre(II) et que nous allons examiner dans ce mémoire le comportement des différents propionates de cuivre(II) complexés par l'imidazole ou ses dérivés méthylés.

PREPARATIONS ET ANALYSES

Un certain nombre de composés ont été obtenus par action soit de l'acide propionique à chaud sur une solution aqueuse renfermant du carbonate de cuivre et de l'imidazole ou ses dérivés méthylés, soit du propionate de cuivre à chaud sur une solution alcoolique de l'imidazole. Tous les produits obtenus se présentent sous l'aspect de poudre cristalline de couleur bleue. Pour tous ces composés le cuivre a été dosé par l'edta avec la murexide comme indicateur. Ces dosages 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 par potentiométrie en milieu anhydride acétique avec l'acide perchlorique comme agent titrant nous a conduit à mettre en évidence deux points d'inflexion, le premier correspondant à la neutralisation du ligand (imidazole ou dérivé de l'imidazole) et le second à la neutralisation du propionate.

Ces différents résultats analytiques nous permettent de conclure à l'existence des composés suivants

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{imid})_2$	composé I
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{méthyl 1 imid})_2(\text{H}_2\text{O})_3$	composé II
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{méthyl 2 imid})_4(\text{H}_2\text{O})$	composé III
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{diméthyl 1,2 imid})_2(\text{H}_2\text{O})_3$	composé IV

COMPORTEMENT THERMIQUES DES COMPLEXES

Le comportement thermique des composés de l'imidazole ou de ses dérivés méthylés étant très complexe peu d'investigations ont été menées jusqu'à leur terme à ce jour. A notre connaissance un mémoire concernant la décomposition d'un complexe du nitrate de cuivre solvaté par l'imidazole ou ses dérivés a été publié [14].

Appareillage

Les courbes thermogravimétriques (Fig. 1) ont été réalisées grâce à une thermobalance Setaram type TG85. Les échantillons utilisés sont de l'ordre de 15 mg et la vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} . Les analyses thermiques différentielles ont été effectuées grâce à un microanalyseur thermique différentiel Setaram, les échantillons étaient de l'ordre de 2–5 mg et les vitesses de chauffage de 4 K min^{-1} .

Résultats

Le complexe obtenu avec l'imidazole (composé **I**) commence à se décomposer vers 380 K. Cette première lente décomposition se poursuit jusqu'à 440 K environ. Elle est suivie d'une étape très rapide de décomposition de 440–530 K. Un palier ascendant où la perte de masse est de l'ordre de 51–52% apparaît alors jusqu'à 570 K. Ensuite on observe une reprise de la décomposition jusqu'à 610 K température à laquelle apparaît un nouveau palier, la perte de masse étant alors de 62–64%. Ce palier semble correspondre au composé (Cu imid). Puis, à partir de 660 K on observe une décomposition assez rapide qui conduit à l'oxyde CuO vers 720 K.

La courbe TG du complexe **II** présente la même allure que celle de son homologue l'acétate de cuivre solvaté par deux molécules de méthyl 1 imidazole et trois molécules d'eau. La déshydratation s'amorce vers 340 K et se termine vers 400 K, ensuite la décomposition se poursuit d'abord lentement pour s'accélérer à partir de 470 K jusqu'à 540 K température à laquelle on obtient un palier qui s'étend jusqu'à 670 K environ. La perte enregistrée est de l'ordre de $67 \pm 2\%$ et semble correspondre à l'obtention du composé (Cu me1 imid) la perte théorique étant de 65,95%. Après 670 K la décomposition reprend pour s'achever vers 715 K avec l'obtention de CuO.

Le départ de la molécule d'eau du composé **III** n'est pas mis en évidence aussi nettement que pour le composé **II**. La décomposition débute vers 335 K et s'accélère jusqu'à 590 K. On note alors l'apparition d'un palier légèrement ascendant jusqu'à 650 K qui semble correspondre au composé (Cu me2 imid).

La décomposition thermique du composé **IV** débute vers 345 K. Elle est très régulière jusqu'à 580 K où la perte de masse enregistrée 67,35%

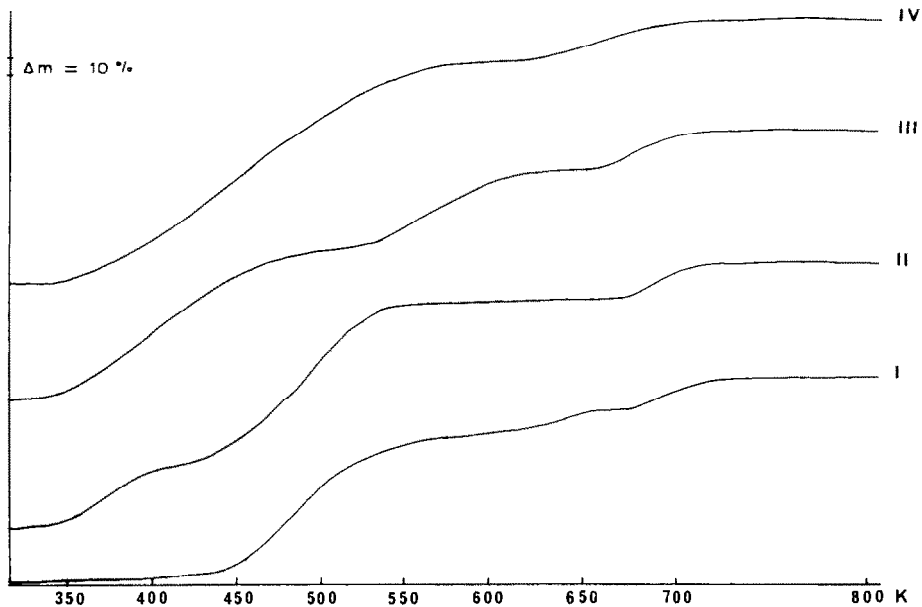
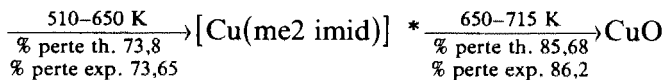
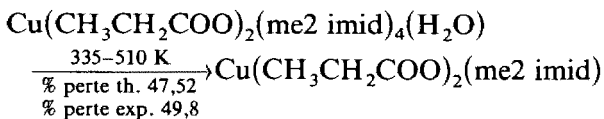
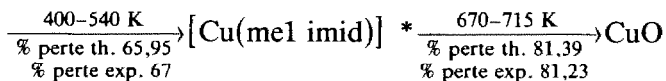
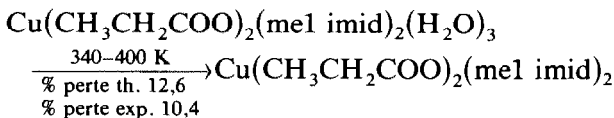
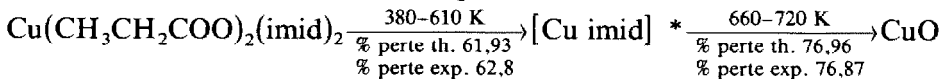


Fig. 1. Courbes d'ATG dans l'air.

correspond sensiblement à l'obtention de (Cu dim 1-2 imid) (perte 68,2%) qui se décompose ultérieurement en CuO.

En résumé les schémas de décomposition suivants sont obtenus.



* Les composés cités entre crochets n'ont pas encore été isolés mais leur existence est supposée.

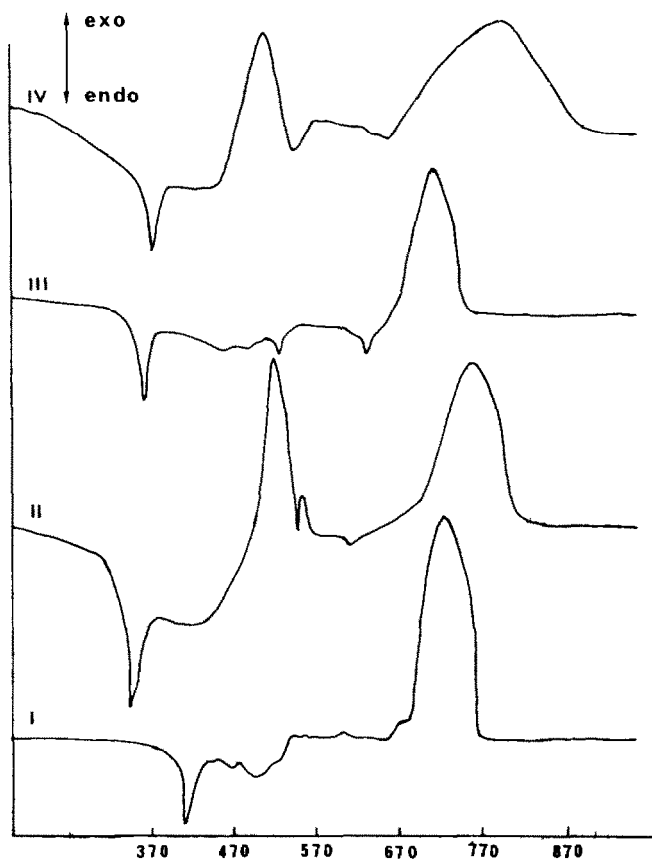
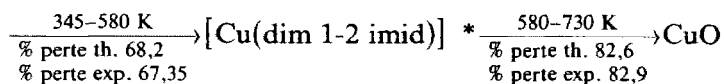
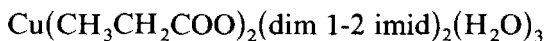


Fig. 2. Courbes d'ATD dans l'air.



Le départ des molécules d'eau a été mis en évidence par un pic fortement endothermique aux alentours de 445 K. Les courbes d'ATD (Fig. 2) des complexes anhydres présentent toutes un pic fortement exothermique de forme arrondie toujours reproductible quel que soit le complexe étudié et correspondant au dernier composé intermédiaire se décomposant en oxyde.

RPE

Les échantillons ont été finement broyés puis placés dans des tubes de quartz. Les spectres RPE des échantillons en poudre ont été obtenus sur un spectromètre Varian v4500 pouvant fonctionner en bande X (9300 MHz).

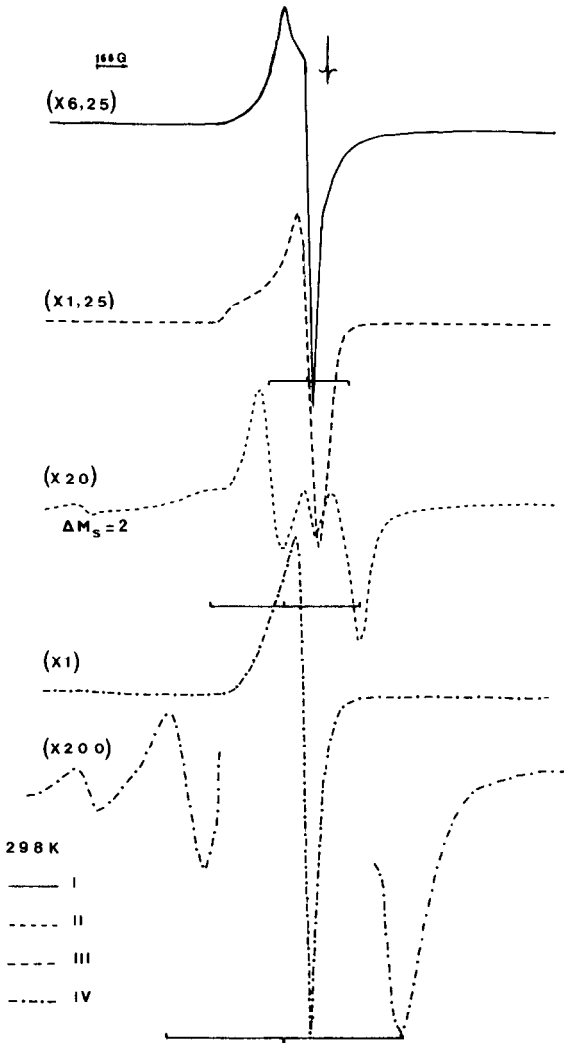


Fig. 3. Spectres RPE à 298 K.

L'emploi d'une double cavité permet l'obtention simultanée du spectre de l'échantillon et d'une référence. Dans notre cas la référence utilisée a été le "strong pitch" Varian ($g = 2,0028$).

Nous avons représenté sur la Fig. 3 les spectres de poudre enregistrés à 298 K pour les quatre complexes obtenus. Aucune raie caractéristique de la présence de propionate de cuivre de départ n'apparaît dans ces spectres.

Composés I et III

Lorsque le spectre n'est constitué que d'une raie asymétrique (produits I et III) la valeur de \bar{g} donnée dans le Tableau 1 correspond au zéro de la

TABLEAU 1

Caractéristiques des signaux de RPE

Composés	Valeurs de g à 298 K	D/β estimée à 298 K (m^{-1})	Valeurs de g à 77 K	Pureté de la préparation
I	$g_{\perp} = 2,06$ $g_{\parallel} = 2,20$ $\bar{g} = 2,09$		$g_{\perp} = 2,05$ $g_{\parallel} = 2,20$ $\bar{g} = 2,09$	monomère
II	$g_{\perp} = 2,08$ $g_{\parallel} = 2,21$ $\bar{g} = 2,08$	$5,7 \pm 0,5$	$g_{\perp} = 2,01$ $g_{\parallel} = 2,20$ $\bar{g} = 2,07$	dimère + traces de monomère $r_{Cu-Cu} = 3,8 \text{ \AA} \pm 0,2$
III	$g_{\perp} = 2,02$ $g_{\parallel} = 2,49$ $\bar{g} = 2,08$		$g_{\perp} = 2,01$ $g_{\parallel} = 2,46$ $\bar{g} = 2,07$	monomère
IV	$g_{\perp} = 2,06$ $g_{\parallel} = 2,19$ $\bar{g} = 2,11$	$8,8 \pm 0,5$	$g_{\perp} = 2,05$ $g_{\parallel} = 2,19$ $\bar{g} = 2,09$	monomère + traces de dimère $r_{Cu-Cu} = 3,3 \text{ \AA} \pm 0,2$

dérivée du signal d'absorption. Les valeurs de g_{\perp} et g_{\parallel} correspondent respectivement au maximum ou à l'épaulement en champ faible et au maximum observable au voisinage de $g = 2$.

De tels signaux sont caractéristiques d'espèces monomères. L'abaissement de température a peu d'effet sur l'allure du signal du composé **III**. La largeur de raie et les valeurs de g se conservent mais l'intensité du signal ne suit pas la loi de Curie. La distance entre les ions cuivre doit être suffisante pour induire des interactions antiferromagnétiques faibles.

Dans le cas du composé **I** on observe à basse température un élargissement de la bande parallèle qui peut être interprété en considérant soit une résolution partielle de la structure hyperfine de la bande parallèle soit la présence dans l'échantillon de deux complexes de même stoechiométrie mais de structure sensiblement différente.

Composé **II**

Dans le cas du composé **II** le spectre est beaucoup plus complexe et ne peut correspondre à un composé pur. Si l'on exclut la raie centrale ($\bar{g} = 2,08$) attribuable au monomère, les autres raies sont caractéristiques d'espèces dimères du cuivre. Le signal observé est comparable à celui décrit par Chikira et al. [15] et à celui du composé $Cu(AcO)_2(me1 \text{ imid})_2(H_2O)_3$ [16]. Nous n'avons pu observer la structure hyperfine à sept raies caractéristiques de la présence de deux noyaux de cuivre équivalents. Il est difficile à partir du spectre 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 position symétrique des deux raies principales par rapport à la raie centrale due au monomère suggère que la valeur du g_{\perp} du dimère est voisine de celle du monomère. On peut utiliser la valeur approchée de D pour estimer la distance $r_{\text{Cu-Cu}}$ dans le complexe en utilisant la formule $D = (65 g_{\parallel}^2 / r_{\text{Cu-Cu}}^3)$, D étant exprimé en m^{-1} et r en Å. On obtient une valeur de r pour la distance cuivre-cuivre de 3,82 Å. Il semble que le complexe soit très voisin du composé $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{me1 imid})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ [16]. A 77 K on n'observe pas de modification de l'allure du spectre. Les variations de son intensité ne suivent pas la loi de Curie indiquant des interactions antiferromagnétiques.

Composé IV

Le composé IV présente des traces de dimère dans le monomère. L'apparition d'une raie de très faible intensité à $\Delta M_s = 2$ et de deux raies situées de part et d'autre de la bande perpendiculaire du monomère traduirait l'existence d'une très faible quantité d'impuretés dans lesquelles les interactions entre les ions cuivre pourraient donner naissance à un état triplet. En dépit de la faible intensité des bandes on peut toutefois indiquer une valeur de D de l'état triplet. La valeur obtenue plus forte que précédemment indiquerait une distance $r_{\text{Cu-Cu}}$ plus faible que dans le composé II ($r = 3,3$ Å).

REFLEXION DIFFUSE

Les spectres électroniques ont été enregistrés en réflexion diffuse à température ambiante entre 4000 et 40000 cm^{-1} . La référence est le "white reflectance standard" fourni par Eastman Kodak. Les échantillons ne sont pas passés purs mais après dilution (10% de produit) dans la poudre utilisée comme référence. La référence et l'échantillon sont conditionnés dans des cellules rectangulaires appariées en quartz suprasil. L'épaisseur de poudre (5 mm) est suffisante pour assurer une mesure correcte de la réflexion R_{∞} . Les spectres (Fig. 4) représentent les variations de la fonction de Kubelka [17] $\text{KUB} = [(1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}]$ en fonction du nombre d'onde $\bar{\nu}$ (équivalent à l'absorbance dans les spectres obtenus par transmission).

Les spectres dans le visible présentent une bande d'absorption plus ou moins symétrique située entre 14300 et 16500 cm^{-1} . Dans le cas du composé III un dédoublement est clairement observé. Pour les composés étudiés les positions des maxima d'absorption sont données dans le Tableau II. Il s'agit toujours d'une bande composite attribuée par énergie croissante aux transitions $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{z^2}$ ou d_{zy} et $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xz}$, d_{yz} . Les variations d'énergie respectives ΔE_{\parallel} et ΔE_{\perp} sont directement reliées aux paramètres q_{\parallel}

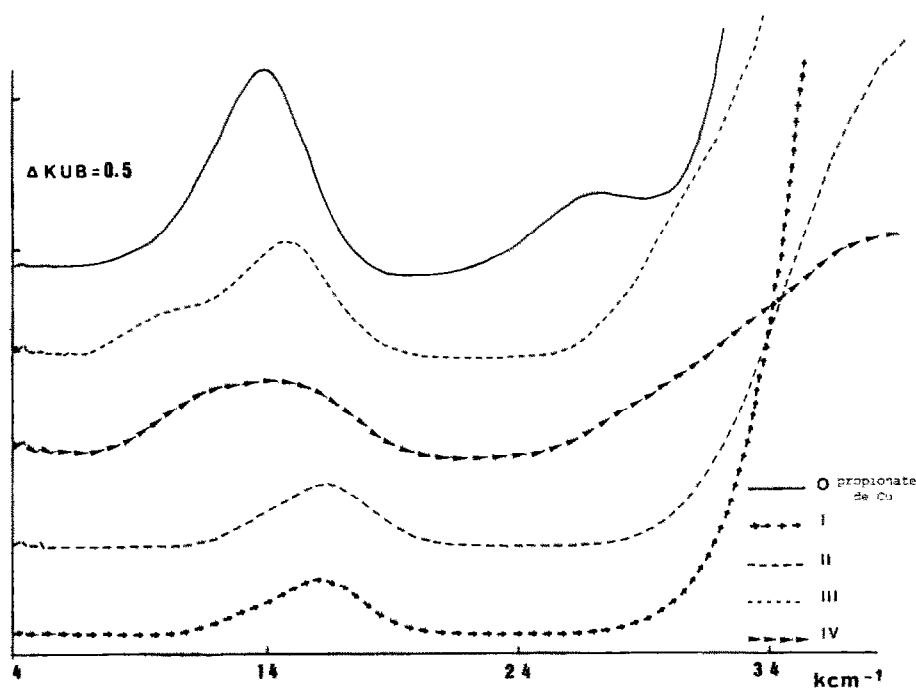


Fig. 4. Spectres de réflectance diffuse à 298 K.

et g_{\perp} de RPE. C'est d'ailleurs pour l'échantillon qui présente la plus forte anisotropie que le dédoublement est nettement observé.

Yokoi et al. [18] donnent sur la base de la valeur moyenne g_{iso} ($g_{\text{iso}} = (g_{\parallel} + 2g_{\perp}/3)$) et de la valeur moyenne de l'absorption $\Delta\bar{E}$

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

dans laquelle k_0^2 est caractéristique de la covalence du complexe. Les valeurs

TABLEAU 2

Energies d'absorption maximum pour les différents composés étudiés et détermination du paramètre de covalence k_0^2

	$\Delta E_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta E_{\text{max}} (\text{nm})$	$g_{\text{iso}} = \frac{2g_{\perp} + g_{\parallel}}{3}$	$k_0^2 = -\frac{\Delta\bar{E}}{4\lambda} (g_{\text{iso}} - 2)^a$
Composé I	16250	615	2,10 ⁶	0,53
Composé II	16450	608	2,12 ³	0,61
Composé III	10150			
épaulement	14600	684	2,17 ⁶	0,70
Composé IV	14300	699	2,12 ⁶	0,55

^a $\lambda = -825 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta\bar{E} = \Delta E_{\text{max}}$ sauf pour le composé III pour lequel $\Delta\bar{E} = 13117 \text{ cm}^{-1}$.

de k_0^2 obtenues dans ces conditions (Tableau II) sont comparables à celles données par les auteurs précédemment cités.

Dans le proche UV on détecte une raie supplémentaire à $27\,175\text{ cm}^{-1}$ sur le propionate de départ qui est selon certains auteurs caractéristique des structures dimères [19]. Le composé III est d'après son spectre de RPE purement monomère. Son spectre dans l'UV présente toutefois une épaule vers $30\,000\text{ cm}^{-1}$. On ne peut donc considérer que la présence d'une telle bande soit caractéristique du dimère. Cette observation rejoint l'interprétation donnée par d'autres auteurs [20] qui attribuent cette bande à la transition $n\text{p}\pi \rightarrow d_{x^2-y^2}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Voir références dans Stability Constants of Metal-ion complexes, Chem. Soc. Special Publ., 1964, no. 17.
- 2 N.J. Eilbeck, F. Holmes et A.E. Underhill, J. Chem. Soc. A, (1967) 757.
- 3 M. Goodgame et F.A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 1543.
- 4 D.M.L. Goodgame, M. Goodgame et M.J. Weeks, J. Chem. Soc., (1964) 5194.
- 5 D.M.L. Goodgame, M. Goodgame et G.W. Rayner-Canham, J. Chem. Soc. A, (1971) 1923.
- 6 F. Holmes, K.M. Jones et E.G. Torrible, J. Chem. Soc., (1961) 4790.
- 7 H. Montgomery et E.C. Lingafelter, J. Phys. Chem., 64 (1960) 831.
- 8 J.M. Bauman et J.C. Wang, Inorg. Chem., 3 (1964) 368.
- 9 J. Reedijk, J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 239.
- 10 J.P. Basly, M.A. Bernard, A. Busnot, F. Busnot, J.F. Hemidy et J.F. Le Querler, Rev. Chim. Min., 23 (1986) 88.
- 11 M.A. Bernard, A. Busnot, F. Busnot et J.F. Le Querler, Thermochim. Acta, sous presse.
- 12 M.A. Bernard, A. Busnot, F. Busnot, J.F. Hemidy, J.F. Le Querler et A. Livsey, Thermochim. Acta, 125 (1988) 35.
- 13 W.J. Eilbeck, F. Holmes, C. Taylor et A.E. Underhill, J. Chem. Soc. A, (1968) 128.
- 14 R. Curini, G. D'Ascenzo, G. de Angelis et A. Marino, Thermochim. Acta, 99 (1986) 259.
- 15 M. Chikira, H. Kon, R.A. Hawley et K.M. Smith, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979) 245.
- 16 Y. Boukary, A. Busnot, F. Busnot, A. Leclaire et M.A. Bernard, Acta Cryst. B, 38 (1982) 2458.
- 17 G. Kortum, Reflectance spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin, 1969, p. 178.
- 18 H. Yokoi, M. Say, T.I. Isobe et S. Ohsaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45 (1972) 2189.
- 19 D. Attanasio, I. Collomati et C. Ercolani, J. Chem. Soc. A, 2516 (1971).
- 20 C.W. Reiman, G.F. Kokoszka et G. Gordon, Inorg. Chem., 4 (1965) 1082.