

ETUDE DE QUELQUES BENZOATES 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)

(Reçu le 5 avril 1988)

ABSTRACT

The preparation of complexes involving copper(II) benzoates and imidazole or substituted imidazoles is described. TG and DTA curves and ESR and diffuse reflectance spectra are presented. A correlation between g_{iso} values and the maximum of the energy of absorption band is determined. Parameters of covalency k_0 are in good agreement with those reported by other authors for the same compounds.

RESUME

La préparation de complexes du benzoate de cuivre(II) avec l'imidazole ou ses dérivés méthylés a été réalisée. Les complexes obtenus ont été étudiés par TG, ATD, RPE et réflectance diffuse. L'étude de leur stabilité thermique nous a conduit à un intermédiaire déjà mis en évidence lors de la décomposition d'autres composés. D'autre part, les spectres de réflectance diffuse permettent de penser que nos composés sont octaédriques et les valeurs du paramètre de covalence sont du même ordre que celles déterminées par d'autres auteurs.

INTRODUCTION

L'intérêt porté ces dernières années aux carboxylates de cuivre(II) solvatés ou non, est dans une large mesure associé à la mise en évidence chez certains de ces composés [1] d'une structure binucléaire avec pontage par quatre groupements carboxylates bicordinants. Alors que certains facteurs électroniques ou stériques susceptibles de provoquer une déformation d'un type structural donné semblent bien définis (effet Jahn–Teller, caractéristiques des ligands influençant la stéréochimie des complexes hexacoordinés [2]) les conditions expérimentales et les facteurs caractéristiques des coordinaats pouvant justifier l'orientation préférentielle vers un type structural donné, sont actuellement très mal connus malgré un grand nombre d'hypothèses.

En ce qui concerne les benzoates de cuivre, ceux-ci ont été très peu étudiés par le passé et ce sont surtout les propriétés spectrales et magnétiques [3,4] qui ont été déterminées.

D'autre part les complexes avec l'imidazole ou ses dérivés méthylés jouent un rôle de plus en plus important comme réactifs analytiques, biochimiques ou anticancéreux. La relative faculté avec laquelle l'imidazole peut se lier a été mise en évidence par de nombreux chercheurs. Il a été prouvé que la molécule d'imidazole se coordonne plutôt par son atome d'azote insaturé que par l'azote de type imino de l'hétérocycle [5,6].

Nous avons plus précisément étudié du point de vue TG, RPE (résonance paramagnétique électronique) et réflectance diffuse les benzoates de cuivre(II) solvatés par l'imidazole ou ses dérivés méthylés.

PREPARATIONS ET ANALYSES

Un certain nombre de composés ont été obtenus par action de l'acide benzoïque à froid sur une solution aqueuse renfermant du carbonate de cuivre et de l'imidazole ou ses dérivés méthylés. Le complexe avec la diméthyl-1,2-imidazole a été obtenu par agitation directe du benzoate de cuivre dans une solution aqueuse de diméthyl-1,2-imidazole. Certains de ces composés très difficiles à précipiter ou se présentant sous l'aspect de pâtes plus ou moins visqueuses ont nécessité plusieurs cristallisations.

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 permet de 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 benzoate.

Ces différents résultats analytiques nous ont permis de conclure à l'existence des composés suivants *

$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	composé O
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{imid})_2$	composé A
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{imid})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	composé A'
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{me}_1\text{-imid})_2(\text{H}_2\text{O})$	composé B
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{me}_2\text{-imid})_2$	composé C
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{me}_4\text{-imid})_2$	composé D
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{dim-1,2-imid})_{0.75}$	composé E

* Abréviations utilisées: imidazole, imid; méthyl-1-imidazole, me1-imid; méthyl-2-imidazole, me2-imid; méthyl-4-imidazole, me4-imid; diméthyl-1,2-imidazole, dim-1,2-imid.

COMPORTEMENT THERMIQUE DES COMPLEXES

En ce qui concerne les complexes avec l'imidazole et ses dérivés très peu d'investigations ont été entreprises à ce jour à notre connaissance. Elles se limitent aux complexes avec le nickel [7], le cobalt [8] ou le palladium [9]. Les complexes obtenus avec le cuivre ont fait l'objet de deux mémoires en dehors des études réalisées par notre laboratoire [10,11,12], l'une sur la stabilité des chlorure et bromure [13] et l'autre sur le nitrate de cuivre solvaté par l'imidazole et la méthyl-1-imidazole [14].

Appareillage

Les courbes thermogravimétriques ont été réalisées grâce à une thermobalance Setaram type TG 85. Les échantillons utilisés sont de l'ordre de 15 mg et la vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. 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 $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Résultats

La déshydratation du composé O (Figs. 1 et 2, courbe O) débute vers 340 K. A 355 K on note l'apparition du composé à une molécule d'eau, puis la déshydratation se poursuit jusqu'à 405 K. A cette température le composé

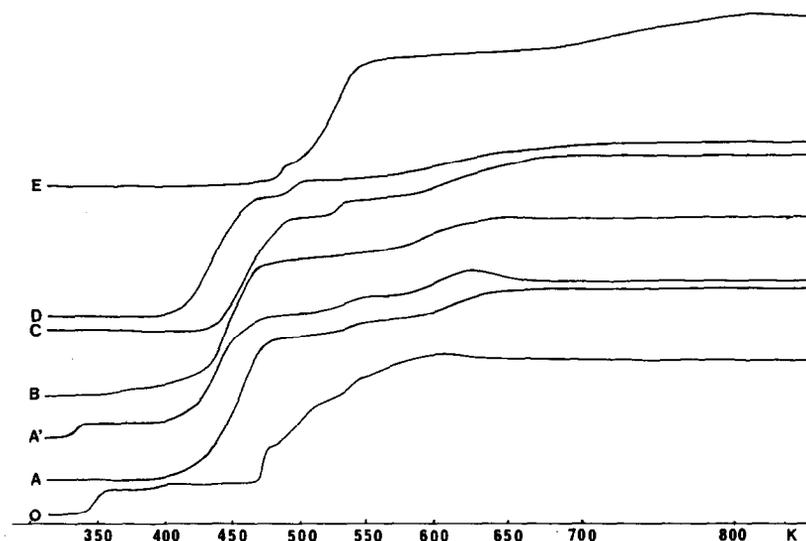


Fig. 1. Courbes d'ATG des différents benzoates de cuivre solvatés par l'imidazole ou ses dérivés dans l'air.

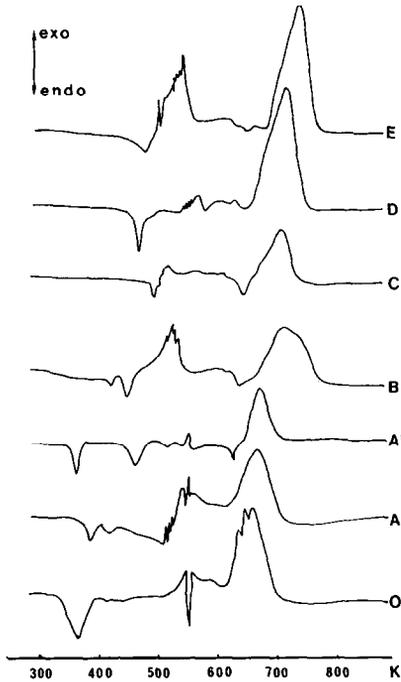


Fig. 2. Courbes d'ATD dans l'air.

anhydre est obtenu. Vers 480 K la décomposition s'accélère brutalement jusqu'à l'obtention de CuO vers 630 K. Lors de la décomposition aucun intermédiaire n'a pu être décelé. L'obtention du composé anhydre se traduit sur la courbe d'ATD par un pic fortement endothermique présentant un épaulement vers 350 K certainement caractéristique de la formation du composé à une molécule d'eau. La décomposition du sel anhydre se traduit par un pic fortement exothermique mais de forme hachurée qui semble traduire la complexité de la décomposition. On note vers 550 K l'apparition d'un pic très pointu endothermique qui semble mettre en évidence une fusion du composé obtenu au cours de la décomposition. Ce pic correspond d'ailleurs à l'accident enregistré sur la courbe TG à 550 K exactement, sans qu'il nous soit possible de préciser la formule de cet intermédiaire malgré de nombreuses investigations de notre part.

La décomposition du composé A (Figs. 1 et 2, courbe A) débute vers 380 K et s'accélère rapidement jusqu'à 490 K, puis on observe un ralentissement de la décomposition jusqu'à 570 K, température à laquelle la perte de masse semble correspondre à l'obtention du composé Cu(imid), ensuite ce dernier se décompose lentement en oxyde. La courbe d'ATD est complexe et présente une série de pics de forme hachurée traduisant la décomposition jusqu'à l'obtention de CuO.

Le composé A' (Figs. 1 et 2, courbe A') perd ses deux molécules d'eau à partir de 325 K jusqu'à l'obtention du composé anhydre à 345 K. Ce

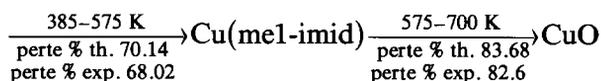
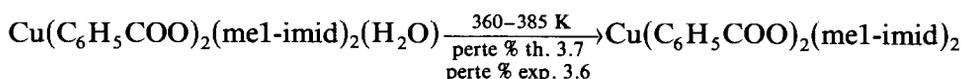
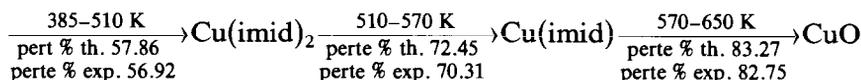
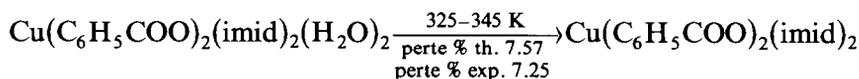
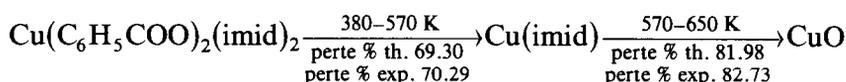
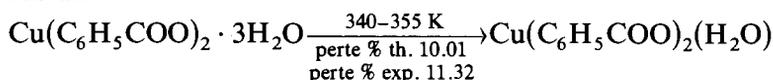
complexe est stable jusqu'à 385 K, température à laquelle la décomposition s'accélère rapidement jusqu'à 510 K où il semble que nous obtenions $\text{Cu}(\text{imid})_2$ non isolé mais supposé. En effet la perte enregistrée, 56.92% à 510 K, correspond sensiblement à la perte théorique calculée, 57.86%. Ensuite cet intermédiaire poursuit sa décomposition en $\text{Cu}(\text{imid})$, puis ultérieurement en CuO . La courbe d'ATD est pratiquement identique à celle obtenue pour le composé A mis à part un pic supplémentaire à 340 K endothermique traduisant le départ de l'eau.

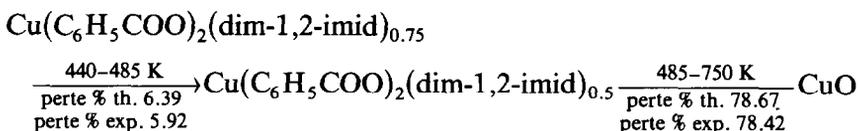
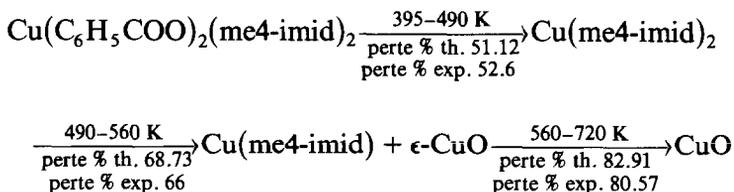
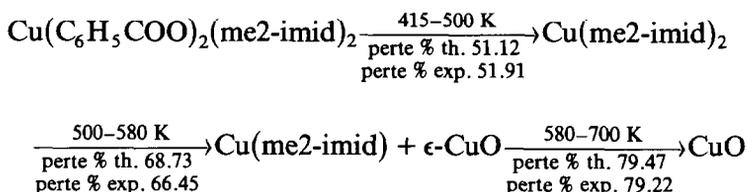
Le déshydratation du composé B (Figs. 1 et 2, courbe B) débute vers 360 K. Un palier correspondant au sel anhydre apparaît à 385 K. La décomposition s'accélère ensuite pour donner à 575 K $\text{Cu}(\text{me1-imid})$ puis ultérieurement CuO à 700 K.

Les décompositions thermiques des composés C et D (Figs. 1 et 2, courbes C et D) sont sensiblement identiques et conduisent toutes deux à l'obtention de $\text{Cu}(\text{me2-imid})_2$ et $\text{Cu}(\text{me4-imid})_2$ qui poursuivent leurs décompositions respectivement en $\text{Cu}(\text{me2-imid})$ et $\text{Cu}(\text{me4-imid})$, puis ultérieurement en oxyde.

Le départ de 0.25 molécule de diméthyl-1,2-imidazole (composé E: Figs. 1 et 2, courbe E) est observé entre 440 K et 485 K, la décomposition se poursuivant alors rapidement jusqu'au stade CuO sans l'obtention d'un intermédiaire stable.

L'ensemble des décompositions thermiques peut se résumer par le schéma suivant





En résumé, la décomposition thermique des benzoates de cuivre solvatés par des molécules d'imidazole ou ses dérivés méthylés permet de mettre en évidence un certain nombre d'intermédiaires stables, l'étape ultime de la décomposition étant l'oxyde de cuivre.

L'intermédiaire supposé de type CuX (X = l'imidazole ou dérivés méthylés de l'imidazole) n'a pu être isolé à ce jour. Toutefois la décomposition de ce résidu correspond à un pic fortement exothermique en analyse thermique différentielle que nous avons retrouvé avec la même forme en mélangeant du cuivre en poudre et de l'imidazole ou ses dérivés finement broyé. D'autre part l'existence de cet intermédiaire semble se confirmer par le fait que d'autres carboxylates de cuivre solvatés par l'imidazole ou ses dérivés étudiés au laboratoire [11,12] lors de leur décomposition ont donné un intermédiaire apparemment identique.

A ce jour des essais complémentaires se poursuivent afin de vérifier cette hypothèse mais la présence à la fois de traces de cuivre et de carbone rend la tâche particulièrement ardue.

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ÉLECTRONIQUE

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) et en bande Q (34500 MHz). 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 ($g = 2.0028$).

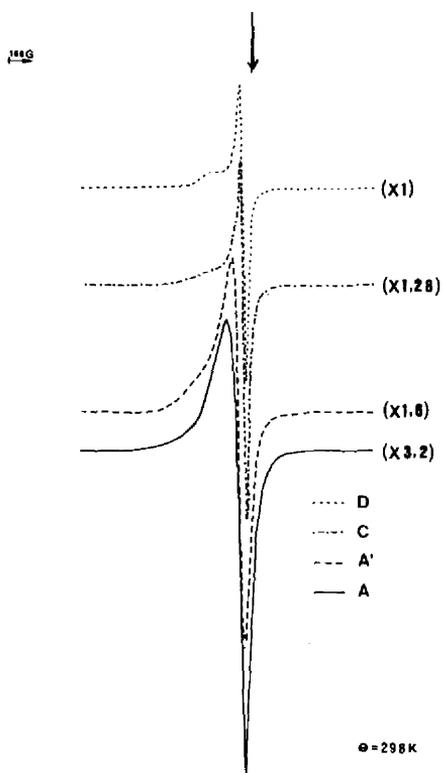


Fig. 3. Spectres de RPE des composés A, A', C et D à 298 K.

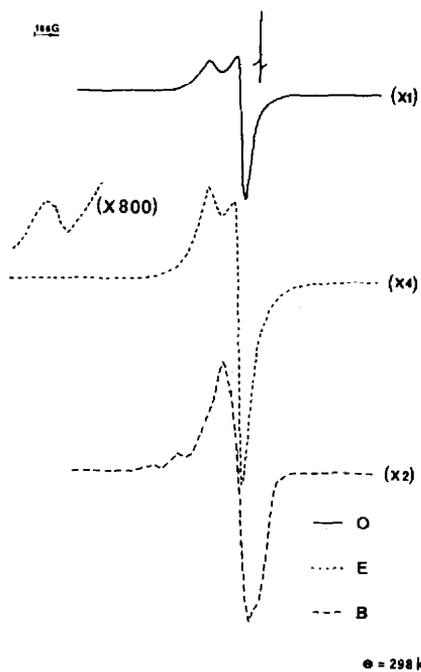


Fig. 4. Spectres de RPE des composés O, E et B à 298 K.

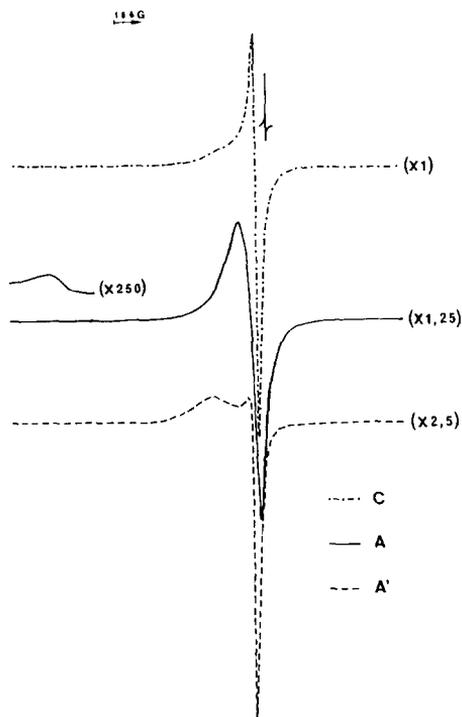


Fig. 5. Spectres de RPE des composés C, A et A' à 77 K.

Les spectres observés pour les composés ont été représentés sur les Figs. 3, 4, 5 et 6 et les valeurs de g sont données dans le Tableau 1.

Le spectre obtenu avec le benzoate de cuivre de départ est donné pour référence. Ce spectre présente des raies en champ faible et fort à la température ambiante mais ces bandes disparaissent à 77 K. Ces observations sont en accord avec celles de Popovitch et al. [15].

Pour les composés A, B, C et D nous n'observons pas de changement notable de l'allure du spectre à basse température; par contre pour le composé E on observe la disparition de la bande observée en champ fort, et pour le composé A' le spectre est complètement différent avec l'apparition d'une bande à 2825 G.

Les spectres des composés A, A', C, D et E sont caractéristiques d'espèces monomères où le cuivre est en symétrie axiale. Dans les spectres enregistrés les valeurs principales g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} du tenseur g sont plus ou moins bien résolues comme le montrent les figures. Lorsque le spectre n'est constitué que d'une raie asymétrique (composé A) la valeur de g donnée (\bar{g}) dans le Tableau 1 correspond au zéro de la dérivée du signal d'absorption. Dans les autres cas les valeurs de g (g_{\parallel} et g_{\perp}) correspondent aux extremums de cette dérivée. A 77 K la bande parallèle est beaucoup mieux définie pour le composé A' qu'à température ambiante. Pour les composés A et E on note l'apparition d'une raie de très faible intensité à $\Delta m_s = 2$. Ceci traduirait

TABLEAU I

Caractéristiques des signaux de RPE pour les différents benzoates de cuivre solvatés par l'imidazole et ses dérivés méthylés

Composés	g_{\perp}		g_{\parallel}		\bar{g}		a_{\parallel}		Pureté
	298 K	77 K	298 K	77 K	298 K	77 K	298 K	77 K	
Composé O	2.07	2.07	2.31	2.31	2.10	2.09			Monomère +
Composé A	2.04	2.04			2.08	2.09			traces de dimère Monomère pur
Composé A'	2.06	2.06		2.34	2.08	2.08			Monomère
Composé B	2.02	1.98		2.32	2.09	2.17	238	217	Monomère
Composé C	2.04	2.04	2.25	2.29	2.06	2.05			Monomère pur
Composé D	2.04	2.04	2.23	2.23	2.06	2.06			Monomère pur
Composé E	2.07	2.07	2.30	2.31	2.10	2.10			Monomère

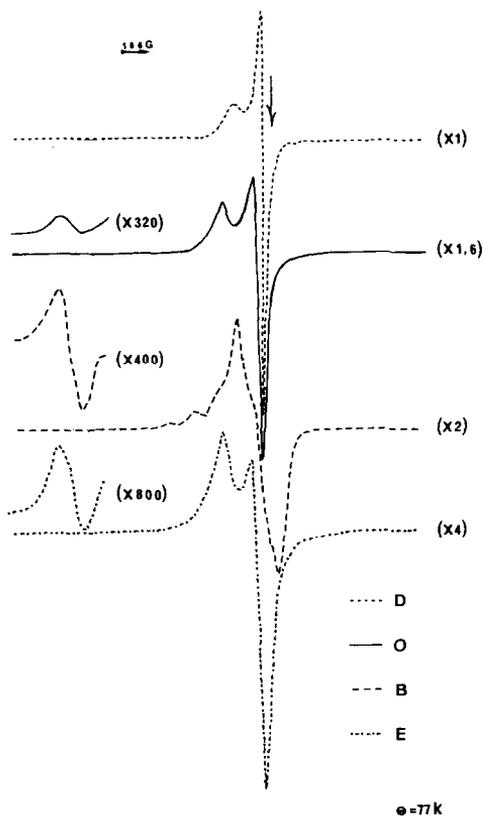


Fig. 6. Spectres de RPE des composés D, O, B et E à 77 K.

l'existence d'une très faible quantité d'impuretés dans lesquelles les interactions entre les ions cuivre pourraient donner naissance à un état triplet. Pour les espèces monomères observées seul le composé D suit relativement bien la loi de Curie.

Le complexe B présente un spectre notablement différent des autres. Une structure hyperfine bien résolue a été observée dans la bande parallèle. On note l'apparition d'une raie à $\Delta m_s = 2$ caractéristique de la présence d'un faible taux d'impuretés dans le composé. A 77 K on n'observe pas de modification de l'allure du spectre et la structure hyperfine est bien conservée. De plus le complexe suit relativement bien la loi de Curie.

REFLECTANCE

L'appareillage utilisé étant identique à celui décrit dans différents mémoires [9,10,11] nous rappelons simplement que les diagrammes enreg-

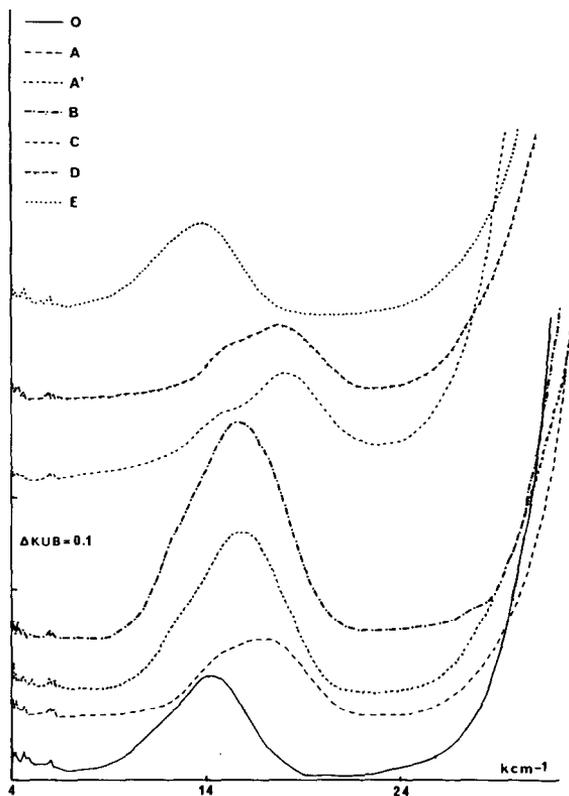


Fig. 7. Spectres de réflectance diffuse des différents composés.

istrés représentent les variations de la fonction de Kubelka [16]

$$KUB = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \text{ en fonction du nombre d'onde } \nu \text{ en cm}^{-1}$$

Les spectres UV visible des composés étudiés sont représentés sur la Fig. 7 et les maxima des différentes transitions observées dans le Tableau 2. Les spectres obtenus présentent les bandes caractéristiques de complexes octaédriques du cuivre(II). Pour tous les composés du cuivre l'effet Jahn-Teller attendu fait apparaître une bande large dissymétrique avec un épaulement ou une bande beaucoup plus faible. La première bande semble recouvrir deux composantes tétraogonales ${}^2B_{1g}$ à ${}^2B_{2g}$ et 2E_g alors que, la bande beaucoup moins intense ou l'épaulement obtenu pourrait correspondre à la transition ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$. Cette dernière bande n'est pas décelée dans le spectre du composé O qui semble présenter une structure octaédrique avec une large distorsion au niveau de l'environnement de l'atome de cuivre. De plus pour tous les composés une bande de transfert de charge apparaît au delà de 30000 cm^{-1} .

TABLEAU 2

Valeurs des énergies d'absorption maximum des différents complexes

Complexes	ΔE_{\max} (cm^{-1})	
Composé A	14475	épaulement } bande large
	16300	
	17330	
Composé A'	12575	bande dissymétrique avec épaulement bande de transfert de charge
	15500	
	37000	
Composé B	12575	
	15650	
Composé C	14375	
	17800	
Composé D	15250	bande large avec épaulement
	17890	
Composé E	11380	épaulement
	13680	
Composé O	14150	bande large

D'autre part il est en général reconnu que les valeurs des maxima d'absorption ainsi que les valeurs de g deviennent plus petites au fur et à mesure que la liaison cuivre–ligand dans la molécule devient plus covalente

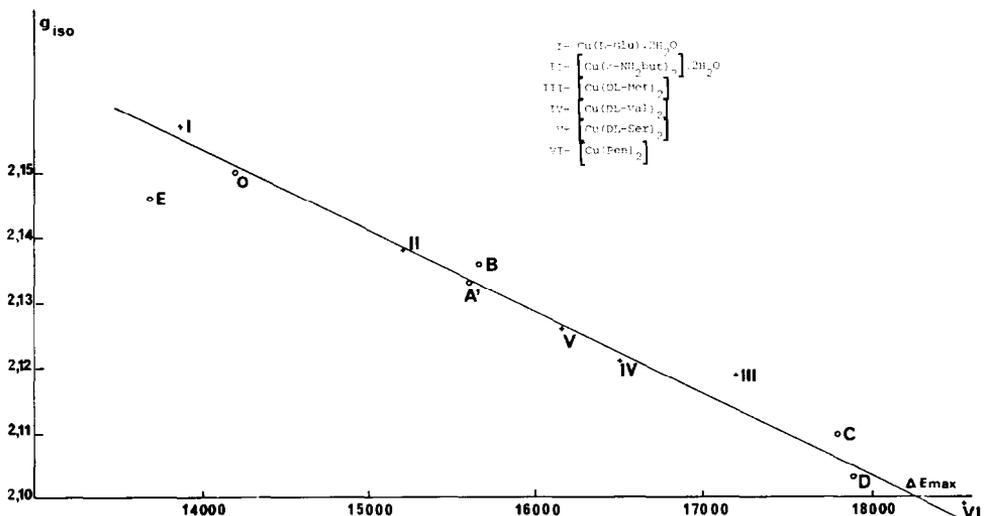


Fig. 8. Evaluation de la variation d'énergie maximum en fonction de $g_{\text{iso}} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$.

TABLEAU 3

Valeurs du paramètre de covalence des différents composés

Composés	ΔE_{\max} (cm^{-1})	$\frac{-4\lambda}{\Delta E_{\max}}$ ^a	g_{iso} ^b	$k_0^2 = \frac{-\Delta E_{\max}}{4\lambda}(g_{\text{iso}} - 2)$
A	16300	0.202		
A'	15500	0.213	2.153	0.72
B	15650	0.2108	2.136	0.65
C	17800	0.185	2.110	0.59
D	17890	0.1844	2.103	0.56
E	13680	0.241	2.146	0.60
O	14150	0.233	2.150	0.64

^a $\lambda = -825 \text{ cm}^{-1}$. ^b $g_{\text{iso}} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$.

[17]. Afin de vérifier si nos complexes suivent bien cette hypothèse nous avons reporté sur un graphique la variation de $g_{\text{iso}} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$ en fonction de ΔE_{\max} pour nos composés et pour ceux de Yokoi et al. [17]. Il semble, d'après le graphique obtenu que la valeur de g_{iso} décroisse uniformément lorsque ΔE_{\max} s'accroît et que la liaison cuivre–ligand devienne plus covalente pour les complexes dont le point représentatif se situe dans la partie droite de la Fig. 8. Ceci est en accord avec les observations déjà faites par Yokoi. De plus si nous calculons le paramètre $k_0^2 = -\Delta E_{\max}/4\lambda(g_{\text{iso}} - 2)$ (k_0 pouvant refléter le degré de covalence de la liaison cuivre–ligand) les valeurs obtenues (Tableau 3) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Yokoi.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 J. Catterick et P. Thornton, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 20 (1977) 291.
- 2 D.L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, 23 (1977) 1.
- 3 J. Lewis et F. Mabbs, *J. Chem. Soc.*, 7 (1965) 3894.
- 4 G. Narain, *J. Prakt. Chem.*, 38 (1968) 362.
- 5 L. Hunter et J.A. Marriot, *J. Chem. Soc.*, (1941) 777.
- 6 H.C. Freeman et J.T. Szymanski, *Acta Crystallogr.*, 22 (1967) 406.
- 7 J.C. van Dam, G. Hakvoort, J.C. Jansen et J. Reedijk, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 713.
- 8 P.S. Gomm, A.E. Underhill et R.W.A. Oliver, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 1879.
- 9 M.C. Navarro Ramsinger et M. Gayoso Andrade, *J. Therm. Anal.*, 14 (1978) 281.
- 10 J. Masson, A. Busnot, F. Busnot, J.F. Hemidy et J.F. Le Querler, *Thermochim. Acta*, 122 (1987) 221.
- 11 M.A. Bernard, A. Busnot, F. Busnot, J.F. Hemidy, J.F. Le Querler et A. Livsey, *Thermochim. Acta*, 125 (1988) 23.
- 12 M.A. Bernard, A. Busnot, F. Busnot, J.F. Hemidy, J.F. Le Querler et A. Livsey, *Thermochim. Acta*, 125 (1988) 35.

- 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 G.A. Popovitch, A.V. Ablov, Yu.V. Yablokov et G.A. Kiosse, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16(3) (1971) 316.
- 16 G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1969, p. 170.
- 17 H. Yokoi, M. Say, T. Isobe et S. Ohsaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45 (1972) 2189.