

ETUDE DE QUELQUES COMPOSES DU FORMIATE DE CUIVRE SOLVATE PAR L'IMIDAZOLE ET LE METHYL-1-IMIDAZOLE

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

Laboratoire de Chimie Minérale et Bioinorganique, UER de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)

J.F. HEMIDY

Laboratoire de Structures et Réactivités d'espèces absorbées, ERA 824, ISMRa-Université, 14032 Caen Cedex (France)

(Reçu le 26 juillet 1985)

ABSTRACT

Some copper(II) formate complexes with imidazole and its methyl derivative have been prepared, analysed and characterized by thermogravimetry and differential thermal analysis methods. ESR spectra have been recorded at 298 and 77 K. Using imidazole, two mononuclear complexes have been obtained. With 1-methyl-imidazole a mixture of monomeric and dimeric compounds may be formed, as shown by ESR spectra.

RESUME

Des complexes du formiate de cuivre(II) avec l'imidazole ou son dérivé méthylé ont été préparés, analysés et caractérisés par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle. Les spectres RPE de ces complexes ont été enregistrés à température ambiante et à 77 K. Avec l'imidazole, deux composés monomère purs ont pu être mis en évidence. Avec le méthyl-1-imidazole, les spectres RPE peuvent s'interpréter par l'existence simultanée d'un monomère et d'un dimère.

INTRODUCTION

Les carboxylates de cuivre(II) ont donné lieu durant ces dernières années à un certain nombre de travaux [1–3] liés pour la plupart directement ou indirectement aux structures variées de ces composés, conséquence de ce que l'on a pu appeler la plasticité de la sphère de coordination du cuivre [4].

Ce travail prolonge des études que nous avons effectuées sur les structures de carboxylates de cuivre(II) diversement solvatés [5–8].

Il nous a semblé intéressant d'utiliser comme ligand l'imidazole et son dérivé méthylé. L'un des intérêts de l'imidazole en tant que fragment de

l'histidine tient à ce que l'azote pyridiné du cycle est un site possible de fixation sur le cuivre de composés biologiquement très importants [9–14]. Nous avons donc entrepris une étude systématique des formiates de cuivre solvatés par l'imidazole et son dérivé méthylé par analyse thermique (TG et ATD) ainsi que par résonance paramagnétique électronique.

PREPARATION

Les complexes ont été obtenus par deux méthodes différentes:

(a) A partir du formiate de cuivre(II) tétrahydraté que l'on dissout directement dans une solution éthanolique d'imidazole ou de son dérivé. Les complexes précipitent plus ou moins rapidement selon les conditions expérimentales.

(b) Les divers complexes peuvent être également préparés par action à chaud de l'acide formique sur du carbonate basique de cuivre(II) en milieu éthanolique avec un gros excès d'imidazole ou de son dérivé. La solution filtrée est mise à évaporer à la température ambiante. Cette dernière méthode semble faciliter l'obtention de cristaux.

ANALYSES

Les différents éléments ont été dosés par la méthode classique, en particulier le cuivre par l'EDTA avec la murexide comme indicateur.

Un dosage en milieu non aqueux a permis le dosage simultané de l'imidazole ou de son dérivé et de l'ion formiate. Le dosage se fait par potentiométrie dans un solvant "acide" (l'anhydride acétique) afin d'exalter les fonctions intrinsèques des deux bases. L'agent titrant est l'acide perchlorique. Les courbes obtenues présentent deux points d'inflexion: le premier correspond à la neutralisation de l'imidazole ou de son dérivé et le second à celle de l'ion formiate. Ceci nous a permis de déterminer la proportion de formiate par rapport aux autres ligands.

Nous avons pu isoler avec l'imidazole deux composés différents selon le mode opératoire utilisé. Par la première méthode, on obtient un complexe de couleur violette qui correspond au formiate de cuivre solvaté par quatre molécules d'imidazole $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imidazole})_4$, et par la seconde méthode, on obtient un composé de couleur bleue dont la formule semble être $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imidazole})_3(\text{H}_2\text{O})$.

Avec le méthyl-1-imidazole, nous n'avons pu mettre en évidence, quelle que soit la méthode utilisée, que le composé $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{méthyl-1-imidazole})_2(\text{H}_2\text{O})_3$. Ce type de composé comportant 3 molécules d'eau a déjà été obtenu avec l'acétate de cuivre et la structure déterminée [15].

STABILITE THERMIQUE

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'air grâce à une thermobalance Adamel Chevenard à température linéairement ascendante avec une vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} sur des échantillons de l'ordre de 0,15 à 0,30 g. Les analyses thermiques différentielles ont été réalisées à l'aide d'un microanalyseur Setaram à la vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} .

Pour le composé $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imidazole})_4$ (courbe I, Fig. 1A) la décom-

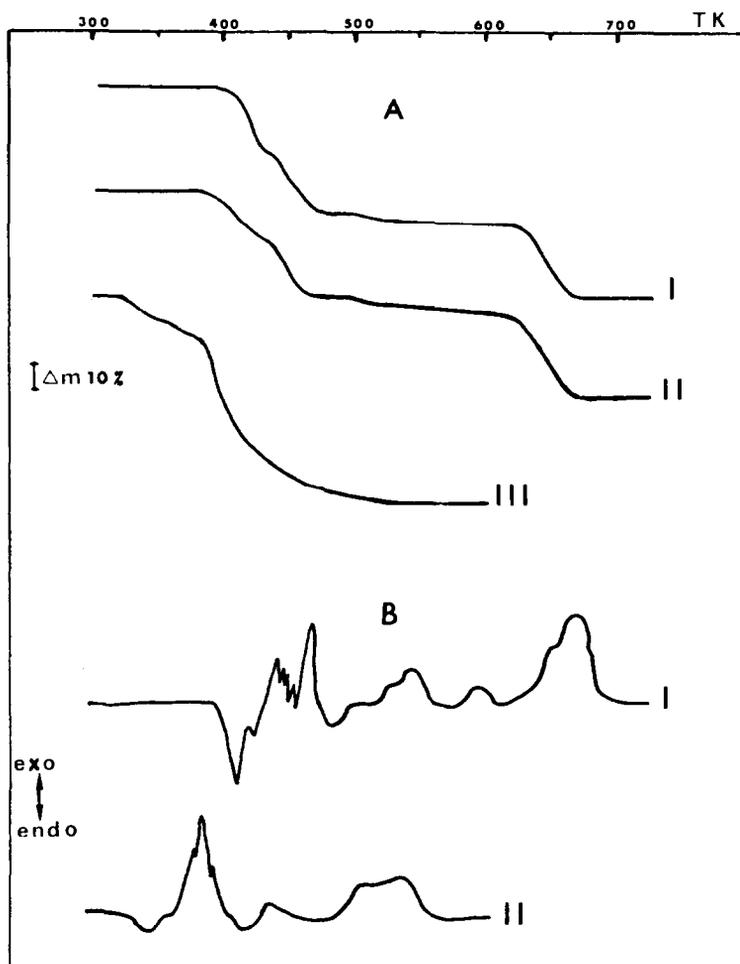
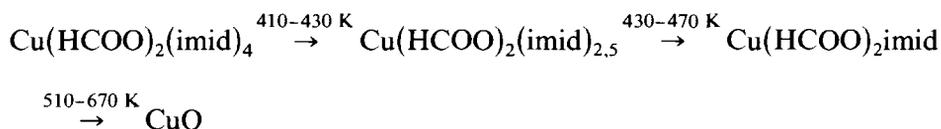


Fig. 1A. Courbes de TG à l'air: (I) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imidazole})_4$; (II) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imidazole})_3(\text{H}_2\text{O})$; (III) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{méthyl-1-imidazole})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.

Fig. 1B. Courbes d'ATD à l'air: (I) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imidazole})_4$, $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imidazole})_3(\text{H}_2\text{O})$; (II) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{méthyl-1-imidazole})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.

position s'amorce vers 410 K jusqu'à 470 K. La perte de masse enregistrée à cette température correspond au départ de trois molécules d'imidazole. Il apparaît sur toutes les courbes un changement de pente vers 430 K. La perte de masse est alors d'environ 25%, ce qui correspond sensiblement à 1,5 molécule d'imidazole. On enregistre de 470 à 505 K environ un court palier qui correspond au sel monosolvaté mais que nous n'avons pas isolé. A partir de 510 K, la décomposition reprend lentement et s'accélère vers 620 K, le terme de la décomposition étant l'oxyde CuO dont le palier débute vers 670 K. Cette étape correspond simultanément au départ de la dernière molécule d'imidazole et à la décomposition du formiate. Comparativement aux complexes du formiate de cuivre solvatés par la pyridine, les picolines (méthyl pyridine) [16] ou les lutidines (diméthyl pyridine) [17] le composé avec l'imidazole présente une étonnante stabilité.

On peut résumer cette décomposition par le schéma suivant:



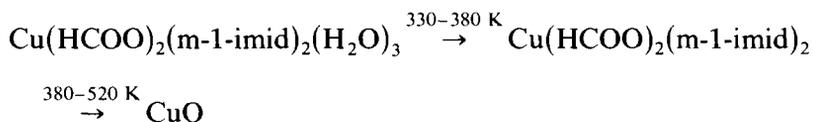
La courbe TG du composé $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imidazole})_3\text{H}_2\text{O}$ (courbe II, Fig. 1A) présente la même allure générale que la précédente. On retrouve entre 470 et 520 K le palier du formiate solvaté par une molécule d'imidazole, la perte de masse enregistrée étant de l'ordre de 41%, ce qui correspond bien au départ de deux molécules d'imidazole et d'une molécule d'eau, alors qu'avec le composé $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imid})_4$, la perte était de l'ordre de 48% en accord avec le départ de trois molécules d'imidazole. Le composé est moins stable que le précédent, la décomposition débutant vers 390 K au lieu de 410 K. A partir de 510 K, le formiate monosolvaté se décompose comme précédemment:



Les décompositions complexes de ces deux solvates sont confirmées par l'allure tourmentée et variable quant à l'intensité et la forme des pics des courbes d'ATD qui présentent toutes sensiblement la même allure (Fig. 1B). Dans tous les cas, on enregistre d'abord un pic endothermique très aigu entre 380 et 410 K, immédiatement suivi d'une portion de courbe de forme hachurée à dominante exothermique. Vers 450–470 K, on enregistre un pic assez aigu exothermique, puis un pic endothermique de forme arrondie et de faible intensité. La décomposition se termine par une succession de trois pics exothermiques de formes arrondies, le dernier étant le plus intense vers 670 K.

Le composé obtenu avec le méthyl-1-imidazole est beaucoup moins stable que les deux précédents. La décomposition s'amorce vers 330 K et l'oxyde de

cuivre est obtenu vers 520 K. La décomposition est lente jusqu'à 380 K. A cette température, la perte de masse correspond sensiblement au départ de trois molécules d'eau. Ensuite, la décomposition devient très rapide jusqu'à 470 K environ. Le schéma de décomposition semble être le suivant:



En fait, la décomposition est complexe comme le montre la courbe d'ATD qui présente toujours la même allure, mais avec des pics d'intensité variable, sans doute dus au bouillonnement du produit lors de sa décomposition. Vers 350 K, on note dans tous les cas un pic endothermique de forme arrondie. Vers 390–400 K, un pic plus intense exothermique apparaît suivi d'un enchaînement de trois pics, le premier endothermique vers 420 K, les deux autres exothermiques respectivement vers 440 et 500–540 K, traduisant la décomposition finale en oxyde.

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Nous avons représenté sur la Fig. 2 les spectres de poudre enregistrés à 298 K pour les 3 complexes du formiate de cuivre avec l'imidazole (2 composés) et le méthyl-1-imidazole. L'abaissement de la température d'enregistrement à 77 K (Fig. 3) ne modifie pas notablement l'allure des spectres. En ce qui concerne le composé $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imidazole})_4$, les signaux RPE sont caractéristiques de l'ion Cu^{2+} en symétrie axiale. Du fait de la forte concentration en espèce paramagnétique, on ne peut distinguer que la structure hyperfine (mal résolue) des bandes parallèles. La valeur maximale de la constante de couplage perpendiculaire est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du signal RPE.

Le complexe $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imidazole})_3(\text{H}_2\text{O})$ présente une symétrie orthorhombique.

Nous avons regroupé dans le Tableau 1 les valeurs des paramètres déduits des spectres RPE. Le produit obtenu avec le méthyl-1-imidazole est tout à fait différent. La présence de raies pour des valeurs apparentes de g inférieures à 2 ($g_{\text{ap}} < 2$) exclut l'attribution d'un tel spectre à un ion d^9 isolé ($S = 1/2$). De telles bandes sont attendues dans le cas où un couplage existe entre deux ions de spin $S = 1/2$ pour donner naissance à un état triplet $S = 1$. Cependant, ce spectre diffère notablement du spectre d'état triplet observé dans le cas des carboxylates de cuivre purs ou solvatés par des diméthyl pyridine [18,19] ($D = 34-37 \text{ m}^{-1}$). En particulier, en bande X, on n'observe pas de raies en champ très faible.

Dans le cas d'une symétrie axiale pour un ion de spin $S = 1$ et lorsque le

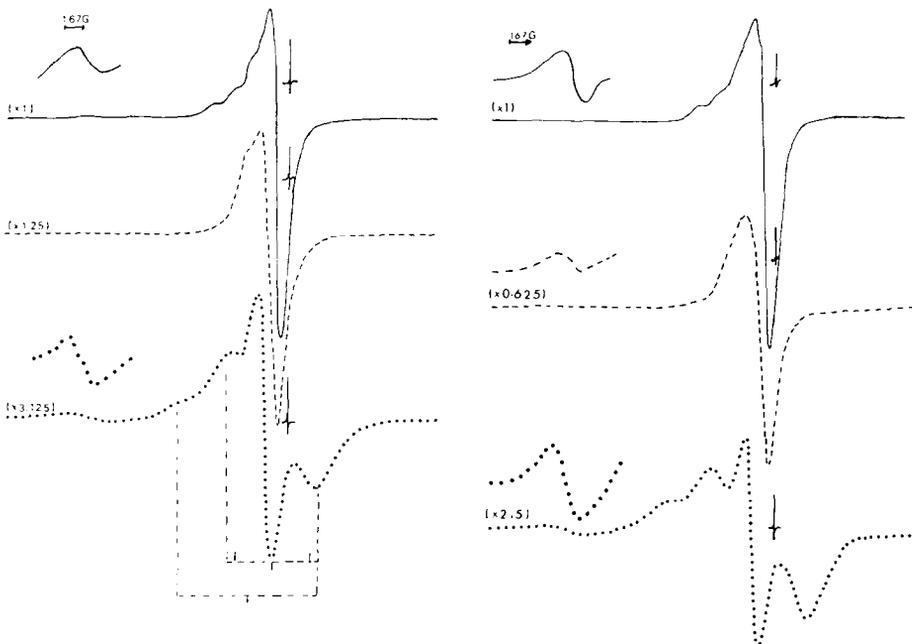


Fig. 2. Spectres RPE à 298 K. (—) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imid})_4$; (-----) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imid})_3(\text{H}_2\text{O})$; (.....) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{méthyl-1-imid})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.

Fig. 3. Spectres RPE à 77 K. (—) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imid})_4$; (-----) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{imid})_3(\text{H}_2\text{O})$; (.....) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{méthyl-1-imid})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.

TABLEAU 1

Caractéristiques des signaux RPE pour les divers formiates de cuivre solvatés par l'imidazole et son dérivé

Ligand	Valeurs de g	$A_{\perp}(\text{m}^{-1})$	$A_{\parallel}(\text{m}^{-1})$	$D/\beta(\text{m}^{-1})$	Pureté de la préparation ^a
Imidazole	$g_{\parallel} = 2,29$ $g_{\perp} = 2,037$	0,36	1,66		monomère pur $[\text{Cu}(\text{Im})_4]^{2+}$
	$g_1 = 2,27$ $g_2 = 2,106$ $g_3 = 2,048$	non	non		monomère pur $[\text{Cu}(\text{Im})_3\text{H}_2\text{O}]^{2+}$
		mesurable	mesurable		
Méthyl-1-imidazole	$g_{\parallel} = 2,22$ $g_{\perp} = 2,076$	non	non		dimère $[\text{Cu}(\text{méthyl-1-imidazole})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$
	$\bar{g} = 2,126$	mesurable	mesurable		monomère $[\text{Cu}(\text{méthyl-1-imidazole})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$
		non	non	$6,2 \pm 0,4$	
		mesurable	mesurable		

^a Déduite du spectre RPE.

paramètre de champ cristallin D est petit devant $h\nu$, on attend dans le spectre de poudre une raie correspondant à la transition $\Delta m_s = 2$ ($g_{ap} \neq 2g$) et deux couples de raies:

$$H_{\parallel 1-2} = \frac{g_{\parallel} H_0}{g_{\parallel}} \pm \frac{D}{g_{\parallel} \beta} \quad \text{et} \quad H_{\perp 1-2} = \frac{g_{\perp} H_0}{g_{\perp}} \pm \frac{D}{2g_{\perp} \beta}$$

En considérant que les deux raies extrêmes du spectre correspondent aux transitions H_{\parallel} , on obtient $(D/\beta) = 6,2 \pm 0,4 \text{ m}^{-1}$. Une situation comparable a déjà été observée pour des complexes du cuivre [20]. Cette valeur de D cinq fois plus faible que dans le cas des carboxylates déjà étudiés [18] suggère une interaction beaucoup moins importante entre les ions cuivre. Elle exclut en particulier une structure dimère du type $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2\text{L}_2$ [19].

Quant à la raie à $\bar{g} = 2,126$, elle ne peut s'interpréter à partir de l'hamiltonien de spin d'un système $S = 1$. Elle correspond à la présence d'un autre complexe dans lequel les ions cuivre ne sont pas assez proches pour donner naissance à un état triplet. Ce résultat laisse supposer l'existence de deux structures différentes pour une même stoechiométrie. L'absence de données cristallographiques précises ne permet pas de conclure définitivement.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Gazo, I.B. Bersuker, J. Garras, M. Kabesona, J. Kohout, H. Langfelderova, M. Melnik, M. Serator et F. Valach, *Coord. Chem. Rev.*, 19 (1976) 253.
- 2 M. Kato, H.B. Jonassen et J.C. Fanning, *Chem. Rev.*, 64 (1964) 99.
- 3 R.J. Doedens, *Prog. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 209.
- 4 J. Catterick et P. Thornton, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 20 (1977) 291.
- 5 M.M. Borel, A. Busnot et A. Leclaire, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 1559.
- 6 M.M. Borel, A. Busnot et A. Leclaire, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 235.
- 7 M.M. Borel, A. Busnot, F. Busnot et A. Leclaire, *Rev. Chim. Min.*, 17 (1980) 202.
- 8 M.M. Borel, A. Busnot, F. Busnot et M.A. Bernard, *Rev. Chim. Min.*, 18 (1981) 370.
- 9 M.N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, Wiley, London, 1972.
- 10 R.J. Sunberg et R.B. Martin, *Chem. Rev.*, 74 (1974) 471.
- 11 W.J. Ellbeck, F. Holmes et A.E. Underhill, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 757.
- 12 J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim.*, 88 (1969) 1451.
- 13 J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 517.
- 14 D.M.L. Goodgame, M. Goodgame et G.N. Rayner-Canham, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 406.
- 15 Y. Boukari, A. Busnot, F. Busnot, A. Leclaire et M.A. Bernard, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 2458.
- 16 M.M. Borel, A. Busnot, F. Busnot et A. Leclaire, *Thermochim. Acta*, 31 (1979) 189.
- 17 M.A. Bernard, A. Busnot, F. Busnot et J.F. Lequerler, *Thermochim. Acta*, 86 (1985) 33.
- 18 M.A. Bernard, A. Busnot, D. Cornet, J.F. Hemidy et J.F. Lequerler, *Rev. Chim. Min.*, 19 (1982) 80.
- 19 F.R.S. Bleaney et K.D. Bowers, *Proc. R. Soc., London*, 214 (1952) 451.
- 20 M. Chikira, H. Kon, R.A. Hawley et K.M. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 245.