

COMBINAISONS COMPLEXES DU Tb(III) ET Eu(III) AVEC DES HYDRAZONES DÉRIVÉES DE 2-HYDRAZINOBENZOTHAZOLE. SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS LUMINESCENTES

Mirela Călinescu*, Emilia Ion, D. Negoiu et Ana Emandi

abstract: On a préparé et caractérisé trois nouveaux complexes du Tb(III) et Eu(III), ayant les formules: $[\text{Tb}(\text{HL}^a)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, $[\text{Eu}(\text{HL}^b)_3\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et $[\text{Tb}(\text{HL}^b)_3\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, où $\text{HL}^a = p$ -diméthyleaminobenzaldéhyde benzothiazolil hydrazone et $\text{HL}^b = p$ -méthoxy benzaldéhyde benzothiazolil hydrazone. Les données analytiques et spectrales montrent que les ligands agissent comme donneurs neutres et bidentés. Tous les trois complexes présentent de l'émission lumineuse plus intense que celle des ligands pour la même concentration de la solution.

Introduction

Les dernières années on a observé un intérêt particulier pour les composés de coordination possédant des propriétés luminescentes et plusieurs nouvelles applications on leur a trouvé [1÷4].

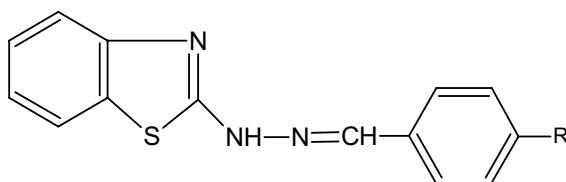
Les recherches les plus nombreuses sont concentrées sur les composés des lanthanides, car ceux-ci présentent des transitions électroniques conduisant à l'émission d'un spectre entier de raies de fluorescence [5÷7]. Ainsi, les lanthanides entrent dans la composition de nombreux matériaux lumineux excitables par les rayonnements des domaines ultra-violet, visible, infrarouge ou par les rayons X et les électrons.

Pendant que la fluorescence de la plupart des composés organiques a été utilisée dans les recherches médicales, la luminescence des ions métalliques reste encore peu exploitée pour ce domaine. Cela s'explique par le fait que seulement quelques cations de la série des lanthanides (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+}) présentent de luminescence en solution, à température ordinaire. La formation des complexes avec des ligands forts conduit à l'intensification de la luminescence et à la suppression de l'effet désactivant des molécules d'eau [1].

La perspective la plus captivante dans le domaine de la synthèse des complexes fluorescents est de les utiliser, surtout ceux du Tb(III) et Eu(III), comme alternative à la radiographie, pour les usages médicaux [8,9].

En vue de l'importance théorique et des possibles applications pratiques, on a synthétisé et caractérisé trois combinaisons complexes du Tb(III) et Eu(III) avec deux ligands de la classe des hydrazones: *p*-diméthyleaminobenzaldéhyde benzothiazolil hydrazone (HL^a) et *p*-méthoxy benzaldéhyde benzothiazolil hydrazone (HL^b) (Fig. 1).

* Department of Inorganic Chemistry, University of Bucharest, Dumbrava Rosie, 23, Bucharest, Romania



R: $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (HL^a)

R: $-\text{OCH}_3$ (HL^b)

Fig. 1 : Formules des ligands.

Partie expérimentale

Tous les réactifs utilisés sont de pureté p.a.

Préparation des ligands

On a préparé les ligands conformément à la méthode de Katz [10], par la réaction de condensation de la *p*-diméthyleaminobenzaldéhyde, respectivement *p*-méthoxy benzaldéhyde avec 2-hydrazinobenzothiazole, en quantités équimoléculaires, en méthanol, à reflux (3h). HL^a: p.f. = 238 °C, composé jaune – orange; HL^b: p.f. = 198°C, composé jaune-claire.

2-Hydrazinobenzothiazole a été obtenu à partir de 2-mercaptobenzothiazole et hydrate d'hydrazine, en éthanol, en refluxant le mélange réactionnel pendant 10h [11]; p.f. = 199°C.

Préparation des combinaisons complexes

Le complexe $[\text{Tb}(\text{HL}^a)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ (I) a été préparé par la méthode suivante: on a dissous 0,44 g (0,0015 moles) de ligand HL^a en 35 ml d'éthanol, à reflux; à cette solution on a ajouté 0,2265 g (0,0005 moles) de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dissous dans la quantité minimale d'éthanol. Un précipité jaune cristallin se forme après une heure de refluxation. Il a été ensuite séparé par filtration à vide.

Le complexe $[\text{Tb}(\text{HL}^b)_3\text{NO}_3] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) a été préparé en refluxant pendant 3 heures un mélange formé par 0,42 g (0,0015 moles) de ligand HL^b dissous en 35 ml d'éthanol et 0,2265 g (0,0005 moles) de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissous en quantité minimale d'éthanol. Le précipité formé, gris-verdâtre, a été séparé par filtration à vide.

Pour la synthèse du complexe $[\text{Eu}(\text{HL}^b)_3\text{NO}_3] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (III) on a préparé préalablement le nitrate d'euprium, en utilisant Eu_2O_3 , par sa réaction avec de l'acide nitrique. La synthèse du complexe a été réalisée comme suit: à une solution contenant 0,42g (0,0015 moles) de ligand HL^b en 35 ml d'éthanol, on a ajouté une solution éthanolique contenant 0,223 g de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le mélange réactionnel a été maintenu à reflux pour 3 h, en obtenant un précipité micro-cristallin, de couleur verte-claire, que l'on a séparé par filtration à vide.

L'analyse élémentaire et les déterminations de conductibilité molaire (en éthanol) donne les résultats suivants:

[Tb(HL^a)₃(H₂O)₂]Cl₃ (I): trouvé (%): C, 48,05; N, 13,86; Tb, 13,41. Calculé (%): C, 48,42; N, 14,12; Tb, 13,36; $\lambda_M = 195 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

[Tb(HL^b)₃NO₃].(NO₃)₂.2H₂O (II): trouvé: C, 43,62; N, 13,20; Tb, 12,72. Calculé: C, 43,90; N, 13,65; Tb, 12,92%; $\lambda_M = 134 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

[Eu(HL^b)₃NO₃].(NO₃)₂.2C₂H₅OH (III): trouvé: C, 45,48; N, 12,92; Eu, 11,60. Calculé: C, 45,97; N, 13,13; Eu, 11,88%; $\lambda_M = 140 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

La détermination de C, H et N a été faite par combustion, avec un appareil Carlo Erba 1180; les métaux ont été déterminés par l'analyse chimique classique, comme oxydes [12].

Les spectres infrarouge (4000÷400 cm⁻¹) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Spekord IR M-80 Carl Zeiss Jena. Les déterminations thermogravimétriques ont été faites dans un intervalle de température compris entre la température ordinaire et 1000°C, à l'aide d'un appareil MOM Q-1500. Les mesuréments de conductibilité ont été réalisés sur un conductomètre Phillips PR 9500, en solution éthanolique 10⁻³M. Les spectres de luminescence ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer MPF, en solution éthanolique, à la température ordinaire; largeur de la bande du monochromateur d'excitation: 5 mm; largeur de la bande du monochromateur d'émission: 5 mm; sensibilité: moyenne.

Résultats et discussion

Le Tableau 1 donne les fréquences caractéristiques des spectres infrarouge des ligands et des combinaisons complexes.

Tableau 1. Absorptions caractéristiques en IR pour le ligand et pour les complexes (ν_{max} , cm⁻¹)*

| Vibration | HL ^a | I | HL ^b | II | III |
|--|-----------------|--------|-----------------|------------------|------------------|
| ν_{OH} | – | 3350 m | – | 3381 m | 3413 m |
| ν_{NH} | 3200 m | 3195 m | 3188 m | 3187 m | 3185 m |
| $\nu_{\text{C=N}}$ | 1619 m | 1615 I | 1611 i | 1609 i | 1613 i |
| $\delta_{\text{NH}+\nu_{\text{CN}}}$ | 1573 I | 1570 I | 1576 i | 1576 i | 1570 i |
| $\delta_{\text{NH}+\nu_{\text{CN}}}$ | 1353 I | 1355 I | 1377 i | 1376 i | 1377 i |
| $\nu_{\text{(ONO)}} \nu_{\text{(NO}_3)}$ | – | – | – | 1736 m 1760 m | 1730 m 1758 m |
| ν_{NN} | 942 m | 950 m | 940 m | 942 m | 942 m |
| $\rho_w \text{ (H}_2\text{O)}$ | – | 905 f | – | – | – |
| $\nu_{\text{Ln-O}}$ | – | 610 f | – | 620 f | 655 m |

i = intense; m = moyenne; f = faible

Les spectres infrarouge des ligands HL^a et HL^b présentent une absorption intense, à 1619 cm⁻¹ et 1611 cm⁻¹, respectivement, attribuée à la vibration de valence du groupement C=N [13÷15]. L'abaissement de la fréquence $\nu_{\text{C=N}}$ dans les spectres des complexes est d'accord avec la coordination du ligand par les atomes d'azote azométhinique.

Les bandes caractéristiques à la vibration de valence du groupement NH secondaire (3200cm^{-1}) et aux vibrations couplées $\delta_{\text{NH}^+\text{V}_{\text{CN}}}$, apparaissant à 1573 cm^{-1} , 1353 cm^{-1} (HL^{a}) et 1576 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} (HL^{b}) ne disparaissent pas dans les spectres des complexes. Ces observations indiquent que la possible tautomérisation suivie par la déprotonation des ligands ne se produit pas par coordination et ils agissent ainsi neutres et bidentés [16,17].

Dans les spectres IR des combinaisons complexes on observe aussi l'apparition de nouvelles bandes, à $3350\div 3400\text{ cm}^{-1}$, dues à la vibration de valence de la liaison O-H de l'eau (de coordination dans le complexe I et réticulaire dans le complexe II) et de l'alcool éthylique (complexe III) [13,17].

Les spectres des complexes II et III présentent, dans le domaine $1730\div 1760\text{ cm}^{-1}$, des bandes caractéristiques à l'ion nitrate. L'existence de deux bandes dans cette région est en accord avec la présence du nitrate comme ligand bidenté [18]. La présence du nitrate ionique est prouvée par des déterminations de conductibilité molaire.

Les spectres de tous les complexes présentent, à $610\div 655\text{ cm}^{-1}$, de nouvelles bandes par rapport aux ligands, dues, probablement, aux vibrations métal-oxygène [19,20].

L'analyse thermique montre, pour le complexe $[\text{Tb}(\text{HL}^{\text{a}})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, un processus endothermique, de maximum à 225°C , correspondant à la perte de l'eau de coordination [21]. Le processus exothermique, avec le maximum à 285°C est dû à la perte des anions chlorure [22]. La décomposition du ligand organique se produit entre 320 et 650°C , dans un processus fortement exothermique. Dans le cas du complexe $[\text{Tb}(\text{HL}^{\text{b}})_3\text{NO}_3].(\text{NO}_3)_2.2\text{H}_2\text{O}$, la perte de masse commence à 95°C , par un processus endothermique (l'eau réticulaire). Le processus exothermique, observé entre 225 et 275°C , avec le maximum à 245°C , correspond à la perte du nitrate, tandis que le processus fortement exothermique, se produisant entre 275 et 600°C , correspond à la perte du ligand organique. Pour $[\text{Eu}(\text{HL}^{\text{b}})_3\text{NO}_3].(\text{NO}_3)_2.2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, la perte du nitrate se produit entre 225 et 345°C (le maximum étant à 305°C) et au-delà de cette température jusqu'à 620°C a lieu la perte du ligand organique.

Les déterminations de conductibilité molaire indiquent que les complexes sont des électrolytes 1:3 (I) et 1:2 (II et III).

Les résultats présentés ont conduit aux conclusions suivantes:

- dans le complexe $[\text{Tb}(\text{HL}^{\text{a}})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ l'hydrazone agit comme ligand neutre et bidenté, en coordonnant par les atomes d'azote azométhinique; le nombre de coordination du métal est 8;
- dans les complexes $[\text{Tb}(\text{HL}^{\text{b}})_3\text{NO}_3].(\text{NO}_3)_2.2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Eu}(\text{HL}^{\text{b}})_3\text{NO}_3].(\text{NO}_3)_2.2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ l'hydrazone HL^{b} agit aussi comme ligand neutre et bidenté; le nombre de coordination est aussi 8, le nitrate étant bidenté dans tous les deux cas.

Les spectres d'émission lumineuse. Le spectre d'absorption de *p*-diméthyleamino-benzaldéhyde benzothiazolil hydrazone (HL^{a}), enregistré en réflexion diffuse, montre une bande très intense, centrée à 360 nm , due aux transitions $\pi\rightarrow\pi^*$. L'excitation du ligand, en solution éthanolique 10^{-5}M , à cette longueur d'onde, conduit à un spectre d'émission fluorescente dont le maximum se situe à 445 nm (Fig. 2).

Pour son complexe de Tb(III), le spectre d'émission lumineuse, réalisé dans les mêmes conditions mais à une concentration de 10^{-4} M, présente un maximum à 430 nm (Fig. 2). On observe que l'intensité de l'émission fluorescente augmente par complexation. Le maximum de l'émission peut-être attribué aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1-6$), la transition la plus intense étant $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ [5,23].

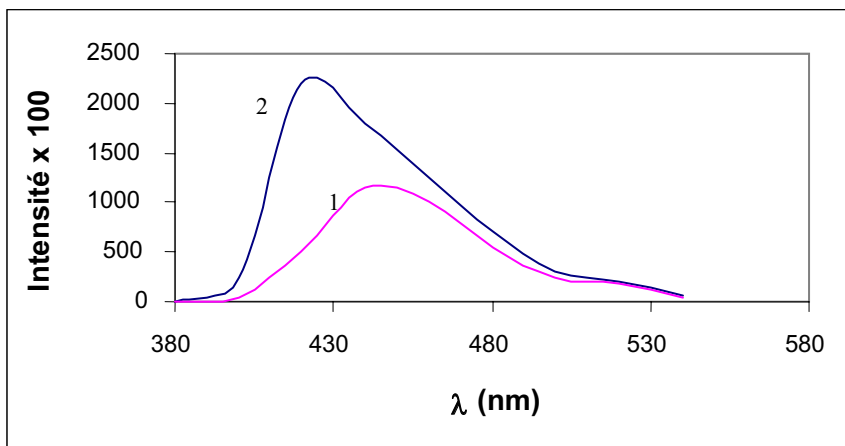


Fig. 2: Spectres de fluorescence du ligand HL^a (1) et $[Tb(HL^a)_3(H_2O)_2]Cl_3$ (2)

La durée de vie de l'état excité du complexe est inférieure à 1 ns. Une détermination précise de cette durée de vie n'a pas été possible, étant donné que l'impulsion excitatrice du laser a elle-même une largeur de 3 ns.

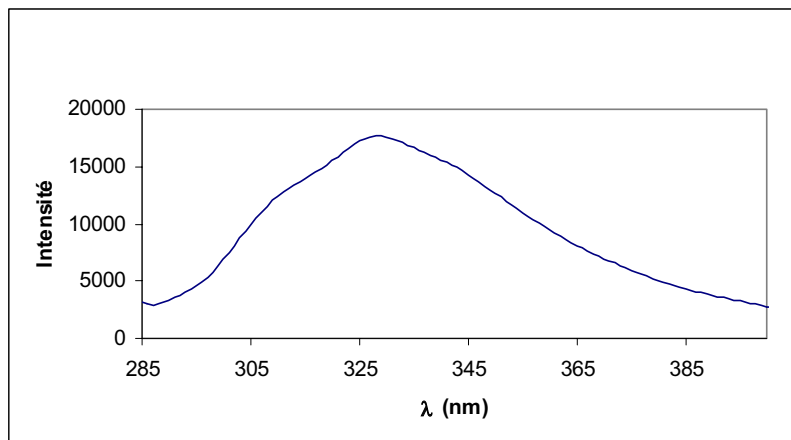


Fig. 3: Spectre de fluorescence du ligand HL^b .

Pour *p*-méthoxy benzaldéhyde benzothiazolil hydrazone (HL^b) les maxima d'absorption se situent à 256 nm ($n \rightarrow \pi^*$), 340 et 398 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$). Le spectre de fluorescence obtenu pour le meilleur couple excitation/émission (273/328 nm), en solution éthanolique 10^{-5} M, est présenté dans la Fig. 3. En excitant à 340 nm, en sensibilité haute, on observe deux autres pics de fluorescence, à 384 et 406 nm.

Le complexe $[\text{Tb}(\text{HL}^b)_3\text{NO}_3].(\text{NO}_3)_2.2\text{H}_2\text{O}$ présente, dans l'ultra-violet, trois maxima d'absorption: 222, 256 nm ($n \rightarrow \pi^*$) et 340 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$). L'excitation à 256 nm, en solution éthanolique 10^{-5}M , conduit à une émission fluorescente intense, située dans le domaine 290÷450 nm (Fig. 4).

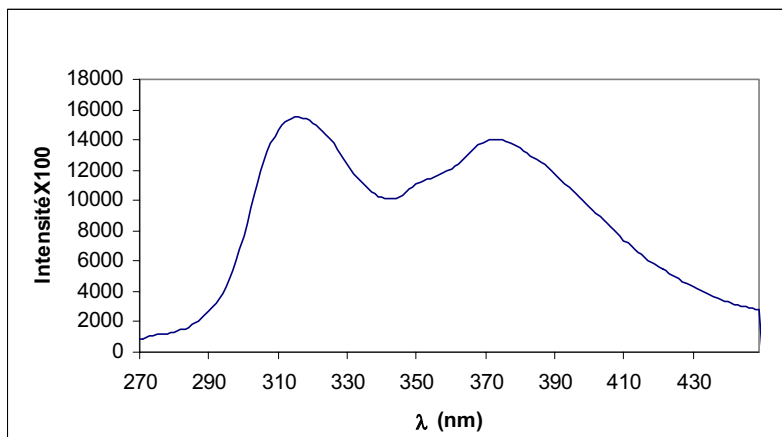


Fig. 4: Spectre de fluorescence du $[\text{Tb}(\text{HL}^b)_3\text{NO}_3].(\text{NO}_3)_2.2\text{H}_2\text{O}$

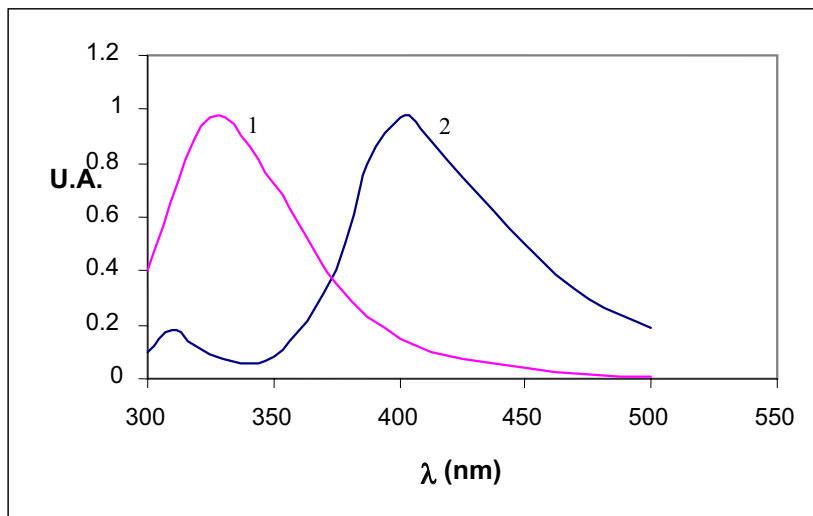


Fig. 5. Spectres d'émission normalisés du ligand HL^b (1) et du $[\text{Eu}(\text{HL}^b)_3\text{NO}_3].(\text{NO}_3)_2.2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2)

Le complexe d'euprium, $[\text{Eu}(\text{HL}^b)_3\text{NO}_3].(\text{NO}_3)_2.2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, est le seul qui présente un déplacement fort du maximum d'émission, vers le rouge, par rapport à celui du ligand (Fig. 5). Le spectre d'émission fluorescente présenté dans cette figure a été obtenu par excitation 281 nm (la longueur d'onde à laquelle l'absorption est maximale), en éthanol, solution 10^{-5}M . Le maximum d'émission a été trouvé à 410 nm. On connaît que pour Eu^{3+} le domaine caractéristique de l'émission lumineuse est 580÷680 nm, les transitions responsables étant ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J = 0\div4$) [$5\div7$]. L'existence d'un maximum d'émission à 410

nm indique la réduction de Eu^{3+} à Eu^{2+} , par le transfert d'un électron du chromophore au métal [15]. La position du maximum correspond au domaine d'émission caractéristique à Eu^{2+} (entre 390 et 430 nm, dû à la transition ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$, [6]).

Pour tous les trois complexes l'émission est plus intense que celle du ligand correspondant (pour la même concentration de la solution), mais le temps de l'émission étant très court, des analyses plus détaillées ont été inaccessibles.

Conclusions

On a préparé et caractérisé trois nouvelles combinaisons complexes du Tb(III) et Eu(III) en utilisant comme ligands *p*-diméthyleaminobenzaldéhyde benzothiazolil hydrazone et *p*-méthoxy benzaldéhyde benzothiazolil hydrazone. Les ligands et leurs complexes présentent de l'émission fluorescente assez intense en solution éthanolique. Le complexe d'euporium montre la luminescence la plus intense, ce qui indique une conversion efficace de la lumière incidente en lumière émise.

BIBLIOGRAPHIE

1. Sabbatini, N., Guardigli, M. et Lehn, J.-M. (1993) *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201-28.
2. Piguët, C., Williams, A.F., Bernardinelli, G. et Bünzli, J.-C.G. (1993) *Inorg. Chem.* **32**, 4139-49.
3. Piguët, C., Bünzli, J.-C.G., Bernardinelli, G., Bochet, C.G. et Froidevaux, P. (1995) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 83-97.
4. Parker, D. et Gareth Williams, J.A. (1996) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3613-28.
5. Wang, S., Zhu, Y., Cui, Y., Wang, L. et Luo, Q. (1994) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2523-30.
6. DeShazer, L.G. et Dieke, G.H. (1963) *J. Chem. Phys.* **38**(9), 2190-2199.
7. Dossing, A., Toftlund, H., Hazell, A., Bourassa, J. et Ford, P.C. (1997) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 335-339
8. Saha, S.A., Kathrynan, K., Kloszewski, E.D., Upson, D.A., Toner, J.L., Snow, R.A., Blanck, C.D.V. et Desai, V.C. (1993) *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11032-3.
9. Bornhop, D.J., Hubbard, D.S., Houlne, M.P. et Adair, C. (1999) *Anal. Chem.* **71**, 2607-15.
10. Katz, L., (1951) *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4007- 10.
11. Boggust, W.A. et Cocker, W. (1949) *J. Chem. Soc.* 355-62.
12. Macarovici, C.Gh. (1979) **Analiza Chimica Cantitativa**, Ed. RSR, Bucuresti, 339-41.
13. Dutta, R.L. et Hossain, Md.M. (1985) *J.Sci.Ind.Res.* **44**, 635-74.
14. Agarwala, B.V. et Reddy, P.S.N. (1990) *Acta Chim.Hung.* **127**(2), 269-75.
15. Lal, K. et Malhotra, S.R. (1985) *Rev.Roum.Chim.* **30**(5), 395-400
16. Adediran Mesubi, M. et Ayo Omotowa, B. (1993) *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.* **23**(3), 435-51.
17. Dwivedi, K., Agarwala, B.V. et Dey, A.K. (1988) *J. Indian Chem. Soc.* **65**, 461-3.
18. Lever, A.B.P., (1970) *Canad. J. Chem.* **49**, 1957-63.
19. Singh, H.R., Agarwala, B.V., (1988) *J. Indian. Chem. Soc.* **65**, 591-3.
20. Talwar, S.K., Rastogi, V.K. et Saxena, R.C. (1991) *J. Indian Chem. Soc.* **68**, 402-3.

21. Obadovic, D.Z., Petrovic, D.M., Leovac, V.M. et Caric, S. (1990) *J. Thermal. Anal.* **36**, 99-108.
22. Tossidis, I.A., Bolos, C.A. et Christofides, A. (1989) *J. Thermal. Anal.* **35**, 1339-50.
23. Bardwell, D.A., Jeffery, J.C., Jones, P.L., McCleverty, J.A., Psillakis, E., Reeves, Z. et Ward, M.D. (1997) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2079-86.