

ÉTUDES SPECTRALES ET MAGNÉTIQUES SUR LES COMBINAISONS COMPLEXES DU Co(II) ET Cu(II) AVEC 2-HYDROXY-1-NAPHTALDÉHYDE DIMÉTHYLEHYDRAZONE

Mirela Călinescu *, Emilia Ion, Ana Emandi, D. Negoiu, Ileana Șerban et Anca Nicolae

On a préparé de nouvelles combinaisons complexes du Co(II) et Cu(II) avec 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde diméthylehydrazone, en vue de leurs possibles propriétés antibactériennes. Les acétates métalliques donnent des complexes monomères, tandis que le chlorure de cobalt et le bromure de cuivre donnent des dimères, avec les halogènes en pont. Les spectres de résonance paramagnétique électronique des composés du Cu(II) sont d'accord avec une symétrie axiale et indiquent un caractère covalent important de la liaison métal-ligand pour le complexe contenant le brome comme ligand.

Introduction

La chimie des hydrazones et de leurs composés métalliques a connu un développement très rapide pendant les dernières années, surtout à cause de leur activité anticancérogène, antitumorale [1÷4], antifongicide et antibactérienne [5÷8].

De nombreuses études ont montré que l'activité biologique de ces composés augmente par complexation, tandis que leur toxicité diminue [9,10]. La présence des groupements fonctionnels, comme: -Cl, -OH, -SO₂, -NH₂, OCH₃, (CH₃)₂N-, conduit à l'augmentation de l'activité biologique du ligand et aussi de ses combinaisons complexes [10÷12].

L'interaction des métaux de transition avec des hydrazones présentent aussi un intérêt théorique particulier, dû à la possibilité d'obtenir une grande variété de structures, incluant des combinaisons complexes de type monomère ou de type dimère. Parmi ces derniers composés, ceux du Cu(II) montrent des propriétés magnétiques et électrochimiques très intéressantes: couplage ferromagnétique et valence mixte [13÷15].

En partant de l'importance théorique et des possibles applications pratiques de ces composés, on a essayé d'obtenir et de caractériser des combinaisons complexes du Co(II) et Cu(II) avec un ligand hydrazone: 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde diméthylehydrazone (HL).

Partie expérimentale

Tous les réactifs utilisés sont de pureté p.a.

Préparation du ligand. À 2,46 g de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde dissoute en 20 ml éthanol, à chaud, on a ajouté 2 ml (1,58 g; 0,026 moles) N,N'-diméthyle hydrazine en 5 ml éthanol.

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

On chauffe le mélange réactionnel pendant 1 heure et la solution est après concentrée à pression réduite. Le résidu est repris avec de l'eau. On a obtenu 2,9 g de hydrazone (Fig. 1). Le produit a été recristallisé du mélange méthanol-eau (p.f.=56-57⁰C).

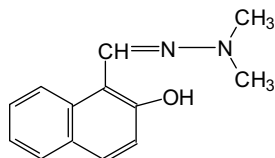


Fig.1: 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde diméthylehydrazone (HL)

Préparation des combinaisons complexes. Les composés $[\text{CoL}_2]$ (I) et $[\text{Co}_2\text{L}_2\text{Cl}_2]$ (II) ont été obtenus de la manière suivante: on dissout 2,14g de ligand HL (0,01 moles), à reflux, dans la quantité minimale d'alcool méthylique. À cette solution on ajoute 1,25g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (~0,005 moles) pour le composé I et 1,2g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,005 moles) pour le composé II, dissous en quantité minimale d'alcool méthylique. Le pH a été ajusté à 5,5 avec de l'acétate de sodium. On laisse la réaction se produire pendant 2 heures, à reflux. Les précipités obtenus ont été filtrés, lavés avec de l'éthanol et séchés à l'air. Les complexes $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (III) et $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (IV) ont été préparés à froid, en agitant les solutions du ligand en éthanol avec les solutions éthanoliques de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et CuBr_2 , respectivement, les réactifs étant en quantités correspondant au rapport molaire métal:ligand =1:2. Il faut mentionner que les composés II et IV ont été obtenus en rapport molaire 1:1, même pour un excès de ligand.

L'analyse élémentaire donne les résultats suivants:

- $[\text{CoL}_2]$ (I), brun-jaunâtre; trouvé: C, 63,90; N, 11,24; Co, 11,80. Calculé: C, 64,32; N, 11,54; Co, 12,16%.
- $[\text{Co}_2\text{L}_2\text{Cl}_2]$ (II), brun; trouvé: C, 50,21; N, 8,90; Co, 19,25. Calculé: C, 50,73; N, 9,10; Co, 19,18%.
- $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (III), brun-verdâtre; trouvé: C, 59,20; N,10,12; Cu, 11,70. Calculé: C, 59,31; N, 10,64; Cu, 12,16%.
- $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (IV), vert foncé; trouvé: C, 41,15; N, 7,12; Cu, 17,37. Calculé: C, 41,60; N, 7,46; Cu, 17,06%.

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 [16].

Les spectres infrarouge (4000 – 400 cm^{-1}) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Spekord IR M-80 Carl Zeiss Jena. Les spectres UV-VIS (10000÷50000 cm^{-1}) ont été enregistrés en réflexion diffuse, à l'aide d'un spectrophotomètre Spekord M-40. Les spectres en infrarouge proche (1100-2500 nm) ont été réalisés sur un spectrophotomètre Nirs Sisten Pharma – 5100, en réflexion diffuse. On a déterminé les moments magnétiques en utilisant une balance de type Weiss, par la méthode de Faraday, avec $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ comme standard. Les déterminations thermogravimétriques ont été faites dans un intervalle de température compris entre la température ordinaire et 1000⁰C, à l'aide d'un appareil MOM Q-1500. Les spectres de

résonance paramagnétique électronique ont été enregistrés avec un spectrophotomètre ART-6-IFIN, en bande K.

Résultats et discussion

Le Table 1 donne les fréquences caractéristiques des spectres infrarouge du ligand et des combinaisons complexes.

Table 1. Absorptions caractéristiques en IR pour le ligand et pour les complexes (cm⁻¹)

Vibration	HL	[CoL ₂] (composé I)	[Co ₂ L ₂ Cl ₂] (composé II)	[Cu ₂ L ₂ (H ₂ O) ₂] (composé III)	[Cu ₂ L ₂ Br ₂ (H ₂ O) ₂] (composé IV)
ν _{OH}	2880 m	-	-	3421 i	3443 i
ν _{C=N}	1619 m	1607 i	1590 i	1615 i	1600 i
δ _{OH}	1592 m	-	-	1600 m	1622 mi
ν _{C-O} phenolic	1271 mi	1290 mi	1291 m	1275 mi	1295 i
ν _{NN}	953 m	973 m	968 m	999 m	984 m
ρ _w (H ₂ O)	-	-	-	905 f	918 m
ν _{Cu-O}	-	618 f	616 f	620 f	655 m

Le spectre infrarouge du ligand présente une absorption intense, à 1619 cm⁻¹, attribuée à la vibration de valence du groupement C=N [17-19]. L'abaissement de la fréquence ν_{C=N} dans les spectres des complexes nous indique la coordination du ligand par l'atome d'azote azométhinique. Cette conclusion est aussi confirmée par le déplacement de la bande due à la vibration de valence de la liaison NN (953 cm⁻¹ dans le spectre IR du ligand), vers des fréquences plus hautes [7,17].

Le spectre IR du ligand présente aussi une bande peu intense, à 2880 cm⁻¹, due à la vibration d'élongation du groupement hydroxy associé par des liaisons hydrogène [11,17,18]. On remarque la disparition de cette bande dans les spectres de tous les complexes, d'accord avec la déprotonation du groupement hydroxy, suivie par la coordination de l'oxygène phénolique aux ions métalliques. La fréquence associée à la vibration d'élongation de la liaison C-O (phénolique), observée à 1271 cm⁻¹ dans le spectre du ligand, se déplace vers des fréquences plus hautes dans les spectres de tous les complexes, indiquant aussi la coordination par l'oxygène phénolique [17,19,20]. Dans les spectres des combinaisons complexes du cuivre, on observe aussi l'apparition de nouvelles bandes, à 3420÷3443 cm⁻¹ et 1600÷1622 cm⁻¹, dues à la vibration de valence, respectivement à la vibration de déformation (δ_{OH}) de la liaison O-H de l'eau de coordination [11,17].

Les spectres de tous les complexes présentent, à 600÷650 cm⁻¹ et 570-580 cm⁻¹, de nouvelles bandes par rapport au ligand qu'on les a attribuées aux vibrations M-O et M-N [21,22]. Les moments magnétiques des complexes du Co(II) ont les valeurs 4,3 MB (I) et 4,1 MB (II), ce qui élimine la symétrie plane-carrée (qui exige μ = 2,1÷2,3 MB) [17]. Une symétrie pseudotétraédrique, approchée à C_{2v}, correspond aux valeurs du moment magnétique et aussi aux transitions observées dans les spectres UV-VIS et infrarouge proche. Ainsi, les bandes observées à 7200 cm⁻¹ (complexe I) et 7600 cm⁻¹ (complexe II) peuvent être attribuées à la transition ⁴T₁(F) → ⁴A₂, tandis que les bandes à 16200 cm⁻¹ (I) et 15600 cm⁻¹ (II) sont attribuées à la transition ⁴T₁(P) → ⁴A₂ [23,24]. Les données

expérimentales correspondent à une structure monomère $[\text{CoL}_2]$, respectivement dimère, $[\text{Co}_2\text{L}_2\text{Cl}_2]$, avec les atomes de chlore en pont.

Pour les complexes du Cu(II), les valeurs du moment magnétique donnent peu d'informations concernant la symétrie autour du cation, car il y a de petites différences entre les valeurs correspondant aux diverses configurations [12]. Une corrélation entre les données des spectres électroniques et celles fournies par les spectres de résonance paramagnétique électronique donne plus d'informations sur la symétrie des complexes.

Les spectres RPE des composés du Cu(II) sont présentés dans la Fig. 2 et les valeurs caractéristiques du facteur g sont comprises dans le Table 2.

Table 2. Les valeurs caractéristiques de g

Composé	temp, K	g_{\parallel}	g_{\perp}
[CuL ₂ (H ₂ O) ₂]	298	2,448	2,010
	77	2,448	2,026
[Cu ₂ L ₂ Br ₂ (H ₂ O) ₂]	298	2,220	2,066
	77	2,215	2,089

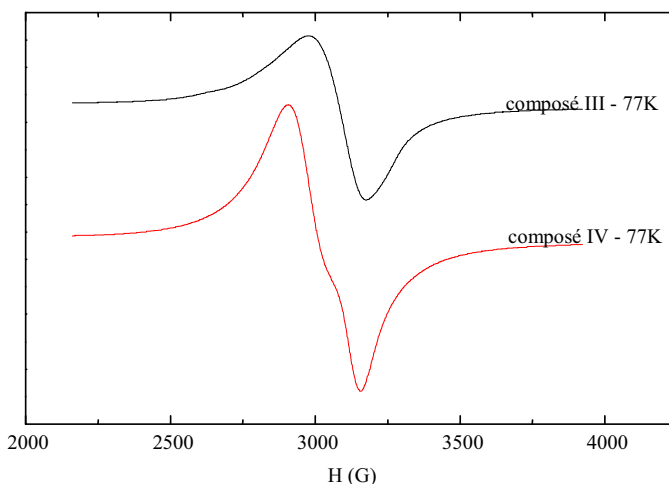


Fig. 2: Spectres RPE – en bande K- des complexes du Cu(II).

Le Table 2 montre que pour le composé $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (III) les valeurs de g sont très voisines de celles typiques pour une symétrie octaédrique [25]. Ceci indique que dans

l'approximation tétragonale l'état $d_{x^2-y^2}$ doit être le fondamental orbital et les bandes observées en visible peuvent être attribuées aux transitions: $z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (9090 cm^{-1}), $xy \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (11000 cm^{-1}) et $xz, yz \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (17100 cm^{-1}). En utilisant les relations:

$$g_{\parallel} = 2 - \frac{8\lambda}{\Delta E_{xy}} \quad \text{et} \quad g_{\perp} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta E_{xz,yz}},$$

on a calculé les valeurs de la constante du couplage spin-orbite: $\lambda = -616 \text{ cm}^{-1}$ et $\lambda/\lambda_0 = 0,74$ ($\lambda_0 = -828 \text{ cm}^{-1}$), correspondant à un caractère plutôt ionique de la liaison cuivre-ligand [25÷27].

Le spectre RPE du complexe $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (IV) présente une superposition de deux centres, l'un bien observé à température ordinaire, l'autre à 77 K, d'accord avec la formule dimère proposée. Cette formule correspond à un entourement pentacoordiné du cation (les atomes de brome en pont et une molécule de ligand, plus une molécule d'eau à chaque cation), en accord avec les valeurs de g qui indiquent une symétrie axiale (C_{4v}). Les transitions observées en visible sont: $z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (9100 cm^{-1}), $xy \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (13800 cm^{-1}) et $xz, yz \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (21000 cm^{-1}), conduisant à la valeur de $\lambda = -304 \text{ cm}^{-1}$ et $\lambda/\lambda_0 = 0,46$ [12,25]. Ces résultats montrent un caractère covalent accentué de la liaison cuivre-ligand dans ce composé.

Conclusions

On a préparé et caractérisé par des méthodes spectrales et magnétiques quatre nouvelles combinaisons complexes du Co(II) et Cu(II), en utilisant des sels métalliques variés. Des composés dimères s'obtiennent lorsqu'on utilise des chlorures et des bromures métalliques. Les spectres RPE des composés du Cu(II) nous ont permis d'estimer la nature de la liaison métal-ligand.

BIBLIOGRAPHIE

1. Hodnett, E.M. et Moore, C.H. (1971) *J. Med. Chem.* **14**, 1121-5.
2. Livingstone, S.E. et Arkbarrall, M. (1974) *Coord. Chem. Rev.* **13**, 101-6.
3. Hassan, M.K. et Ismail, M.I. (1990) *Curr. Sci.* **89**, 935-40.
4. Sengupta, N.R. (1966) *Indian J. Appl. Chem.* **29**, 33-7.
5. Mayadeo, M.S., Ganti, R.L. et Rao, T.R. (1981) *J. Indian Chem. Soc.* **58**, 79-80.
6. Bhaskare, C.K. et More, P.G. (1986) *Indian J. Chem.* **25A**, 166-9.
7. Dwivedi, K., Agarwala, B.V. et Dey, A.K. (1988) *J. Indian Chem. Soc.* **65**, 461-3.
8. Dagaonkar, S. et Mehto, B.H. (1995) *Asian J. Chem.* **7(3)**, 611-4.
9. Obadovic, D.Z., Petrovic, D.M., Leovac, V.M. et Caric, S. (1990) *J. Therm. Anal.* **36**, 99-108.
10. Abou Sekkina, M.M. et Abou El-Azm, M.G. (1984) *Thermochim. Acta* **79**, 47-53.
11. Talwar, S.K., Rastogi, V.K. et Saxena, R.C. (1991) *J. Indian Chem. Soc.* **68**, 402-3.
12. Mohan, M., Kumar, A. et Kumar, M. (1987) *Inorg. Chim. Acta* **136**, 65-74.
13. Mohan, M., Gupta, N.K. et Kumar, M. (1987) *Inorg. Chim. Acta* **197**, 39-46.
14. Gagné, R.R., Spirac, C.L., Smith, T.J., Hamann, C.A., Thies, W.R. et Shiemke, A.K. (1981) *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 4073-81.
15. Gagné, R.R., Koval, C.A., Smith, T.J. et Cimolino, M.C. (1979) *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 4571-80.
16. Macarovici, C.Gh. (1979) *Analiza Chimica Cantitativa*, Ed. RSR, Bucuresti, 223,350-2.

17. Dutta, R.L. et Hossain, Md.M. (1985) *J.Sci.Ind.Res.* **44**, 635-74.
18. Agarwala, B.V. et Reddy, P.S.N. (1990) *Acta Chim.Hung.* **127**(2), 269-75.
19. Lal, K. et Malhotra, S.R. (1985) *Rev.Roum.Chim.* **30**(5), 395-400.
20. Sharma, R.C., Ambwani, J. et Varshney, V.K. (1985) *J.Indian Chem.Soc.* **69**, 770-2.
21. Aravindakshan, K.K. (1989) *J.Indian Chem.Soc.* **66**, 338-40.
22. Cotton, F.A. et Meyers, M.D. (1960) *J.Amer.Chem.Soc.* **82**, 5023-6.
23. Flamini, A., Sestili, L. et Furlani, C.(1971) *Inorg.Chim.Acta* **5:1**, 241-6.
24. Lever, A.B.P. (1984) **Inorganic Electronic Spectroscopy**, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio, 496-501.
25. Abbragam, A. et Bleaney, B. (1970) **Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions**, Oxford University Press, London, 448-51.
26. Yokoi, H., Sai, M. et Isobe, T. (1969) *Bull.Chem.Soc.Japan* **42**(8), 2232-8.
27. Yokoi, H. et Isobe, T. (1969) *Bull.Chem.Soc.Japan*, **42**(8), 2187-93.