

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION SPECTRALE D'UNE NOUVELLE SÉRIE D'ACÉTYLACÉTONATES MIXTES DU COBALT(II)

Ileana Șerban*, Mirela Călinescu*, A.M. Stadler**

abstract : Metal complexes of the type : [Co(acac)(Aacac)(H₂O)₂], [Co(Aacac)₂(H₂O)₂], [Co(Aacac)₂(py)₂], [Co(acac)(Aacac)(bipy)], [Co(Aacac)₂(bipy)] and [Co(acac)(Aacac)(phen)], where acac = acetylacetonate, Aacac = allylacetoacetate, py = pyridine, bipy = 2,2'-bipyridine and phen = 1,10-phenanthroline have been prepared and studied by elemental and thermogravimetric analyses, molar conductance measurements, IR and UV-VIS spectra. All the complexes have a distorted octahedral environment for the cobalt(II) ion.

Introduction

On accorde actuellement une attention de plus en plus grande à la préparation et à la possibilité de mettre en pratique des propriétés multiples des acétylacétonates métalliques. On connaît qu'ils ont déjà un très large domaine d'applicabilité comme catalyseurs dans des synthèses organiques [1-3], pour dépôts de films minces sur diverses surfaces [4-6], pour leurs propriétés magnétiques spéciales [7] et leurs propriétés conductrices [8].

Les travaux actuels montrent le souci des chimistes d'optimiser les conditions de synthèse des composés et de caractériser aussi finement que possible leur structure, leur microstructure et leur composition.

Parallèlement à la recherche et à la caractérisation de nouveaux composés, des études sont entreprises sur la mise en forme de ceux déjà connus.

Le but de ce travail est de préparer et d'étudier une nouvelle série d'acétylacétonates mixtes de cobalt(II) qui contiennent, outre l'acétylacétonate, d'autres ligands tels que : allylacétoacétate, pyridine, 2,2'-bipyridine et 1,10-phénantroline.

Partie expérimentale

Matériaux et méthodes. Les sels métalliques et les ligands utilisés sont livrés par Merck ou Fluka. Les solvants organiques ont été purifiés par les méthodes usuelles. Le métal a été

* Département de Chimie Inorganique, Université de Bucarest, 23 Dumbrava Rosie, Bucarest, Roumanie

**Université de Strassbourg, France

déterminé gravimétriquement en le précipitant sous forme de phosphate par $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [9].

La détermination de C, H et N a été effectuée par combustion, avec un analyseur Carlo Erba 1106.

Les courbes thermopondérales ont été enregistrées dans un intervalle de température compris entre la température ordinaire et 1000°C , sous atmosphère statique d'air, à l'aide d'une thermobalance de type MOM Q-1500, avec une vitesse de chauffe de 5°C .

La conductibilité molaire a été mesurée en solutions acétoniques de concentration 10^{-4}M , sur un conductomètre Phillips PR 9500.

Les spectres infrarouge ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer FT-IR 1600, en pastille de KBr.

Les spectres UV-VIS ($10000\text{-}50000\text{ cm}^{-1}$) ont été obtenus en réflexion diffuse, en MgO, à l'aide d'un spectrophotomètre Spekord M-40.

Préparation des combinaisons complexes

La méthode générale de synthèse pour les complexes s'appuie sur celle utilisée dans la littérature pour préparer l'acétylacétonate de Co(II) [10].

$[\text{Co}(\text{acac})(\text{Aacac})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**), a été préparé de la manière suivante: l'hydroxyde de sodium (0,08 g) dissous dans 1 ml d'eau a été ajouté lentement à un mélange formé par acétylacétone (0,1 ml, 1 mmole) et allylacétoacétate (0,14 ml, 1mmole). Il se forme une solution jaunâtre qui est ajoutée, sous agitation à la température ambiante, à une solution aqueuse de sel métallique (0,238 g, 1mmole de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1,5 ml d'eau). Le précipité lavé avec de l'eau et de l'alcool et séché à l'air donne une poudre fine, violette claire.

$[\text{Co}(\text{Aacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**). En remplaçant l'acétylacétone par allylacétoacétate dans le rapport molaire Co : Aacac = 1 : 2, on obtient dans les mêmes conditions un précipité rose-violet. En le séchant à 150°C , il perd de l'eau et peut former rapidement, par dissolution dans la pyridine, un adduct rouge-violet qui s'est avéré être $[\text{Co}(\text{Aacac})_2(\text{py})_2]$ (**3**).

$[\text{Co}(\text{acac})(\text{Aacac})(\text{bipy})]$ (**4**). On utilise les mêmes quantités que pour le composé (**1**), en ajoutant de plus 2,2'-dipyridine (0,158 g, 1mmole) en alcool éthylique. On évapore à moitié du volume initial, lorsqu'il se sépare des cristaux transparents qui sont lavés avec de l'alcool et séchés à l'air.

$[\text{Co}(\text{Aacac})_2(\text{bipy})]$ (**5**). Aux quantités correspondantes au composé (**2**), on ajoute une solution alcoolique de 2,2'-bipyridine (0,158 g, 1mmole). Le précipité jaune-orange formé est filtré, lavé avec de l'eau et de l'alcool et séché à l'air.

$[\text{Co}(\text{acac})(\text{Aacac})(\text{phen})]$ (**6**). La même méthode de synthèse. On ajoute au mélange utilisé pour le composé (**1**) de la phénantroline (0,198 g, 1mmole). Il se forme un précipité orange qui est traité de la même manière que les composés précédents.

Résultats et discussion

Les synthèses des complexes listés dans le tableau 1 ont été effectuées par la réaction directe entre les constituants de chaque composé, à froid, dans des quantités correspondantes aux rapports stœchiométriques.

Tous les composés se présentent sous forme de poudres fines, colorées, solubles dans des solvants organiques usuels (chloroforme, acétone, chlorure de méthylène, DMF et DMSO). Cette bonne solubilité atteste le fait que les composés obtenus sont des monomères.

Les valeurs de la conductivité molaire en acétone montrent le caractère de non-électrolytes de tous les composés.

Dans le tableau 1 sont portées quelques propriétés physiques des composés obtenus, telles que : les points de fusion, les couleurs et les résultats de l'analyse élémentaire.

Tableau 1. Quelques caractéristiques physiques des combinaisons complexes

Composés	P.f. (°C)	Couleur	Co%		H%	
			Calc/exp	C%	Calc/exp	Calc/exp
1	187	Violette	17,48/17,01	42,85/42,30	5,95/5,58	
2	182	Rouge-violette	15,52/14,80	44,34/43,70	5,80/5,90	
3	151	Rouge-violette	11,82/11,32	57,72/57,00	5,61/5,42	
4	150	Rouge	12,98/12,31	58,02/57,80	5,26/5,10	
5	159	Orange	11,85/11,39	57,94/57,61	5,23/5,08	
6	119	Jaune-orange	12,25/11,92	60,01/59,20	4,99/4,68	

La concordance assez bonne entre les valeurs théoriques et celles expérimentales démontre la valabilité des formules brutes proposées.

L'étude de la décomposition thermique des complexes obtenus a permis de mettre en évidence la présence de l'eau de coordination dans les complexes **1** et **2**. Les courbes thermogravimétriques (ATG) et l'analyse thermodifférentielle (ATD) pour ces deux composés ont relevé le fait que la perte de l'eau débute vers 170°C et finit à 210°C et se traduit en ATD par un signal endothermique. Pour tous les complexes, la perte des ligands organiques se produit dans une seule étape, par un processus fortement exothermique, qui commence à environ 250-300°C. Vers 700-800°C il n'y a que d'oxyde métallique comme dépôt. Les résidus de la thermolyse ont fait, par ailleurs, dans certains cas, l'objet d'analyse du métal.

Spectres en IR. Les fréquences caractéristiques dans les spectres infrarouge des complexes pour les groupements susceptibles d'être impliqués dans la coordination sont portées dans le tableau 2. Pour comparaison, on a enregistré dans le même tableau les positions de ces bandes indiquées dans la littérature pour l'acétylacétone et allylacétoacétate.

Dans les spectres en IR de tous les complexes synthétisés on observe trois bandes intenses situées dans les régions 1600-1630 cm⁻¹, 1500-1535 cm⁻¹ et 1230 -1260 cm⁻¹.

Tableau 2. Absorptions caractéristiques en IR pour acac, Aacac et les combinaisons complexes (cm⁻¹)*

Composé	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$	Réf.
acac	2900 m	1720 ti 1660 ti	1590 m	1230 m	11-13
Aacac	2920 m	1707 ti 1650 ti	1640 i (vinyle group) 1590 m	1235 m	13-15
[Co(acac)(Aacac)(H ₂ O) ₂]	3400 m	1626 i	1530 m	1254 m	
[Co(Aacac) ₂ (H ₂ O) ₂]	3360 m	1626 i	1529 m	1254 m	
[Co(Aacac) ₂ (py) ₂]	-	1620 i	1525 m	1253 m	
[Co(acac)(Aacac)(bipy)]	-	1625 i	1500 m	1251 m	
[Co(Aacac) ₂ (bipy)]	-	1625 i	1500 m	1250 m	
[Co(acac)(Aacac)(phen)]	-	1620 i	1510 m	1250 m	

ti = très intense ; i = intense; m = moyenne

Les spectres infrarouge de l'acétylacétone et de l'allylacétoacétate présentent deux bandes d'absorption très intenses, à 1720-1707 cm⁻¹ et 1660-1650 cm⁻¹, attribuées à la vibration de valence du groupement >C=O dans la forme cétonique, respectivement dans la forme énolique [11-15]. La deuxième bande est élargie par la superposition de la vibration de déformation en plan du groupement OH de la forme énolique [13].

La vibration de valence symétrique de la liaison >C=C< donne une bande d'intensité moyenne, située à 1590 cm⁻¹ [13,16]. De plus, dans le spectre IR de l'allylacétoacétate la vibration $\nu(\text{C=C})$ du groupement vinyle donne une bande intense, à 1640 cm⁻¹ [14,15]. Ce groupement peut-être aussi identifié par les bandes dues aux vibrations des liaisons C-H : $\nu(\text{C-H})$, à 3085 cm⁻¹ et $\gamma(\text{C-H})$, à 914 cm⁻¹ [14].

L'abaissement de la fréquence $\nu(\text{C=O})$ dans les spectres IR de tous les complexes est d'accord avec la coordination de l'acétylacétone et de l'allylacétoacétate par l'atome d'oxygène carbonyle [16-18]. La déprotonation du groupement OH et la coordination de l'oxygène énolique sont attestées par la disparition de la bande due à la vibration $\nu(\text{OH})$ et le déplacement de la vibration $\nu(\text{C-O})$ vers des fréquences plus élevées [18]. Les bandes attribuées aux vibrations $\nu(\text{C-H})$ et $\gamma(\text{C-H})$ de l'allylacétoacétate ne subissent pas de déplacement dans les spectres IR des complexes, ce qui indique que le groupement vinyle n'est pas impliqué dans la coordination.

La présence de l'eau dans les complexes **1** et **2** est prouvée par l'apparition des bandes dans la région 3300-3400 cm⁻¹.

Les observations présentées ci-dessus montrent que l'acétylacétone et l'allylacétoacétate agissent comme ligands monobasiques bidentés, en se coordonnant par les atomes d'oxygène.

Les spectres IR des complexes **3-6** contiennent aussi d'autres bandes, dans les régions 1460-1570 cm⁻¹ et 1250-1335 cm⁻¹, dues à la présence des hétérocycles aromatiques [19]. Leur position, légèrement déplacée par rapport à celle rencontrée dans les ligands libres (py, bipy, phen) indique la coordination de ceux-ci à l'ion métallique.

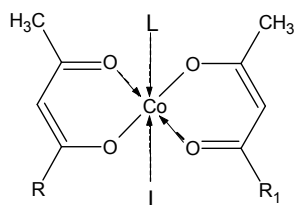
Spectres électroniques. Les spectres en ultraviolet-visible de tous les complexes synthétisés présentent quatre bandes, dans les régions 15380-15600 cm⁻¹, 19200-19400 cm⁻¹ et à environ 26000 cm⁻¹ et 33000 cm⁻¹. Les deux dernières bandes sont caractéristiques aux ligands, tandis que les premières deux correspondent à des transitions *d-d* en symétrie octaédrique, avec ⁴T_{1g} le fondamental orbital [20] :



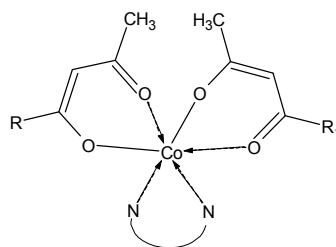
Bien que la symétrie ne soit pas parfaitement octaédrique, l'absence d'un nombre supplémentaire de bandes ne permet pas d'apprécier la distorsion du champ des ligands.

La bande ν_1 n'apparaît pas dans le visible, mais sa position peut-être prévue sachant que pour les complexes octaédriques du cobalt(II) le rapport $\nu_2/\nu_1 = 2,0-2,1$ [20]. En ces conditions, ν_1 se situe à environ $7690-7800 \text{ cm}^{-1}$. Comme la différence entre les transitions ν_2 et ν_1 est égale à $10Dq$, il en résulte pour Dq des valeurs comprises entre 770 et 780 cm^{-1} . En connaissant que $\nu_3 - \nu_2 = 15B - 12Dq$, on a pu déterminer aussi les valeurs de B , comprises, pour tous les complexes, entre 875 et 890 cm^{-1} . Tous ces résultats sont en bon accord avec les données de littérature pour des complexes analogues [20].

Les déterminations chimiques et spectrales nous ont permis d'attribuer aux complexes les formules structurales suivantes (Fig. 1) :



- (1) $R : -CH_3$; $R_1 : -O-CH_2-CH=CH_2$; $L : H_2O$
 (2) $R = R_1 : -O-CH_2-CH=CH_2$; $L : H_2O$
 (3) $R = R_1 : -O-CH_2-CH=CH_2$; $L : Py$



- (4) $R : -CH_3$; $R_1 : -O-CH_2-CH=CH_2$; $\text{N} \text{ N} : bipy$
 (5) $R = R_1 : -O-CH_2-CH=CH_2$; $\text{N} \text{ N} : bipy$
 (6) $R : -CH_3$; $R_1 : -O-CH_2-CH=CH_2$; $\text{N} \text{ N} : phen$

Fig. 1. Formules structurales proposées pour les complexes

Conclusions

On a préparé six nouvelles combinaisons complexes du Co(II) en utilisant comme ligands acétylacétone, allylacétoacétate, pyridine, 2,2'-dipyridine et 1,10-phénantroline. Sur la base de la composition chimique et des résultats des analyses spectrales, on a pu conclure que la symétrie de tous les complexes est pseudo-octaédrique. Certains d'entre eux, dû à la présence de l'allylacétoacétate, sont susceptibles d'être copolymérisés avec d'autres ligands pour former des films.

BIBLIOGRAPHIE

1. Cullen, W.R. et Wickenheiser, E.B. (1989) *J. Organomet. Chem.* **370**, 141-154
2. Bennett, M.A., Chung, G., Hockless, D.C.R. et Neuman, H. (1999) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **3**, 3451-3460
3. Taqui Khan, M.M., Srinivas, D., Kureshy, R.I. et Khan, N.H. (1990) *Inorg. Chem.* **29**, 2320-2324
4. Kodas, T.T. et Conita, P.B. (1990) *Acc. Chem. Res.* **23**, 188-194
5. Levis, F.D. et Salvi, G.D. (1995) *Inorg. Chem.* **34**, 3182-3189
6. Song Gao, B.Q.M. et Guang-Xian Xu, T.Y. (2001) *Polyhedron* **20**, 1-7
7. Sano, Y., Tanaka, M., Koga, N., Matsuda, K., Iwamura, H., Rabu, P. et Drillon, M. (1997) *J. Amer. Chem. Soc.* **119**, 8246-8250
8. Hanack, M., Dotz, A. et Fay, R. (1986) in : T.A. Skotheim (Ed): **Handbook of Conducting Polymers**, Marcel Dekker, New York
9. Macarovici, C.Gh. (1979) **Analiza Chimica Cantitativa**, Ed. RSR, Bucuresti, 223,350-352
10. Sharps, R.P. (1995) **Comprehensive Organometallic Chemistry**, vol. 8, Eds. E.W. Abel, F.G.A. Stone and G. Wilkinson, Pergamon, Oxford, 227
11. Nakamoto, K. (1978) **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 3rd Ed. Wiley-Interscience Publication, New York, 254
12. Athappan, P. et Rajagopal, G. (1995) *Trans. Met. Chem.* **20**, 356-360
13. Tayyari, S.F. et Milani-nejad, F. (2000) *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **56(14)**, 2679-2691
14. Attygalle, B.A. (1994) *Pure Appl. Chem.* **66**, 2323-2326
15. Akarsu, M., Sayilkan, H., Şener, Ş., Sayilkan, F. et Arpaç, E. (2003) *Turk. J. Chem.* **27**, 477-486
16. Veeraraj, A., Sami, P. et Raman, N. (2000) *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **112(5)**, 515-521
17. Nijse, J.F.W., Van Steenberghe, M.J., Kooijman, H., Talsma, H., Kroon-Batenburg, L.M.J., Van de Weert, M., Van Rijk, P.P., Witte, A., Van het Schip, A.D. et Hennink, W.E. (2001) *Biomaterials* **22**, 3073-3081
18. Yung, M.W., Oh, J.K., Yang, J.C. et Shul, Y.G. (1999) *Bull. Korean Chem. Soc.* **20(12)**, 1394-1398
19. Balaban, A.T., Banciu, M. et Pogany, I. (1983) **Aplicatii ale metodelor fizice in chimia organica**, Ed. Stiintifica si Enciclopedica, Bucurest, 23
20. Lever, A.B.P. (1984) **Inorganic Electronic Spectroscopy**, 2nd Ed. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio, 280-287