

CCA-576

535.33-1:596.56

Note

Note sur les spectres I. R. des complexes du Cu^{2+} avec la orthophénantroline et la quinoléine

D. Crăciunescu et Al. Fruma

Institut de Chimie Physique de l'Académie Roumaine, Bucarest, Roumanie

Reçu le 2 Septembre 1969

Les complexes du Cu^{2+} avec l'orthophénantroline, 2,9-diméthylphénantroline et la quinoléine ont été synthétisés dans la dernière décennie et l'étude de leurs propriétés magnétiques et catalytiques¹⁻⁵ a élucidé une série d'aspects intéressants. De même, on avait brièvement passé en revue les spectres I. R., notamment celles des chlorures, azotates et iodures⁵⁻⁷. Les complexes $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{L}$ (ou $\text{L} = \text{quinoléine}$ et $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) ont été préparés par nous, selon la méthode générale décrite par Malik⁶.

Après une comparaison de différents spectres on observe que les bandes de vibration des atomes de l'hydrogène *out of plane* de la phénantroline pure sont situées à 734 cm^{-1} et 841 cm^{-1} , tandis que celles du *stretching* du noyau moléculaire ont des fréquences 1423 , 1505 et 1590 cm^{-1} sont déplacées vers des nombres d'onde plus petits. Dans de nombreux cas (notamment pour le nitrate et pour le thiosulfate) ces bandes sont fortement dédoublées et modifiées dans leur intensité.

On observe que les différentes valeurs prises par l'anion dans les complexes $[\text{Cu}(\text{phen})\text{X}_2]$ ont modifié dans une manière négligeable les bandes du ligand, tout en ayant apporté des bandes d'absorption caractéristiques pour l'anion lui-même. Ainsi, l'anion SO_4^{2-} , apporte^{2,10} dans le spectre du $[\text{Cu}(\text{phen})\text{SO}_4]$ et du $\text{CuSO}_4 \cdot 2$ quinoléine les bandes situées à 1135 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , 980 cm^{-1} qui plaident^{2,10} pour une symétrie C_{3v} du groupement SO_4^{2-} coordonné.

Les perchlorates $[\text{Cu}(\text{phen})\text{ClO}_4]$ et $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2$ quinoléine présentent des maximums d'absorption très intenses à 1080 cm^{-1} et à 1085 cm^{-1} respectivement, indiquant ainsi^{2,10} le caractère ionique de la liaison du groupement ClO_4^- dans les complexes. Les complexes $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{NO}_3)_2]$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2$ quinoléine possèdent des fortes bandes d'absorption situées à 1330 cm^{-1} et à 1335 cm^{-1} respectivement. Les valeurs mentionnées (pour l'absorption spécifique du groupement NO_3^-) sont comprises entre les valeurs des maximums situées à 1350 cm^{-1} (nitrate ionique) et 1280 cm^{-1} (nitrate covalent)^{2,10}. Les thiocyanates complexes possèdent un aspect très intéressant; en effet, nous sommes tentés (en se basant sur l'absorption intense dans les domaines 2080 cm^{-1} , 2090 cm^{-1} et $470-490 \text{ cm}^{-1}$) de considérer¹¹⁻¹⁴ que le groupement SCN est lié par l'atome du soufre avec le cuivre, et non par l'atome d'azote. En effet, dans le cas discuté dans la littérature, la liaison métal- SCN était mise en évidence spectroscopiquement par des bandes intenses situées à 470 cm^{-1}

TABLEAU I
Quelques bandes d'absorption IR des complexes du Cu²⁺ avec la phénantroline et la quinoléine

Complexe	Bandes d'absorption [cm ⁻¹]										
1,10 phénantroline	734	841	1423	1505	1590						
[Cu(phen)Cl ₂]	725 _i	780 _i	1423 _i	1500 _i , +d							
[Cu(phen)(SCN) ₂]	470 _i	700	841	1423 _i	1500 _d	1590	2084 _i				
[Cu(phen)L ₂]	725 _d	780	1425 _i	1500 _d							
[Cu(phen)(ClO ₄) ₂]	758 _d	1080 _i	1100 _i	1150	1300 _a	1590 _f					
[Cu(phen)(NO ₃) ₂]	750 _d	850 _d	1300	1330 _i	1500 _f						
[Cu(phen)S ₂ O ₃]	540 _d	670 _f	1200 _d	1590 _f , +a							
[Cu(phen)SO ₄]	730 _d	838 _f	1090 _f	1135 _f	1420 _i	1500 _i , +d	1590				
quinoléine	1590	1510	3050	1430	1510	600	610	730	810		
Cu(quin) ₂ (CH ₃ COO) ₂	1590 _f	1615 _i	3050— 3080 _f , a	1435 _i	640 _i	680	690				
Cu(quin) ₂ S ₂ O ₃	1620 _i	1020 _i	1160 _i	1180 _i	1230 _f	3300 _a					
Cu(quin) ₂ Cl ₂	1590 _f	1510 _f	3060 _f , +a	1435 _f	670 _i						
Cu(quin) ₂ (NO ₃) ₂	1590 _f	1510 _f	1480 _a	1430 _d	1240	1335 _i	1370	490	480	620	640
Cu(quin) ₂ (ClO ₄) ₂	1590 _f	1530	1510 _a	1430 _f	3300 _f	650 _d	1080 _i				
CuSO ₄ · 2 quinoléine	1590 _f	1615 _i	3050 _f	1335 _i	1430 _a	1510 _a	1620 _d				

i = intense; f = faible; a = aplati; d = dédoublé

(S—C), 740 cm^{-1} (S—C) et $2080\text{--}2120\text{ cm}^{-1}$ (C—N), tandis que dans le cas d'une liaison métal-SCN, les bandes intenses¹⁵ apparaissent à 290 cm^{-1} et 2150 cm^{-1} . Malheureusement, nous n'avons pas eu de possibilité de mettre en évidence l'absorption du groupement SCN dans les domaines 740 cm^{-1} à cause de l'interférence avec les bandes de la phenantroline, placées dans les régions mentionnées (734 cm^{-1} , 841 cm^{-1}).

Le même aspect est présenté par les complexes de la quinoléine; les bandes situées à 1590 cm^{-1} et 1510 cm^{-1} sont fortement modifiées dans leur intensité (d'après Malik⁶ il s'agit d'une forte polarisation du cycle aromatique causé par la coordination avec le cuivre). La région $3050\text{--}3080\text{ cm}^{-1}$ les maximums de la quinoléine pure⁶ (vibration CH du cycle aromatique) sont fortement doublées et modifiées dans leur intensité. Il est très difficile d'établir une corrélation (même qualitative) entre les modifications dans les bandes d'absorption des ligands, après la coordination, et la force d'interaction $\text{Cu}^{2+} \leftarrow : \text{N}$ comme nous l'avons fait pour les autres complexes¹⁶ du Cu^{2+} .

Les spectres I. R. des ligands ont été rapportés dans CCl_4 ; les spectres des complexes ont été réalisés en KBr.

Remerciement. Nous remercions les laboratoires B. D. H. Poole (England) pour l'amabilité de nous avoir envoyé les dérivés aromatiques.

BIBLIOGRAPHIE

1. Brezeanu, C. Gheorghiu, F. Zălaru, O. Constantinescu et I. Pascaru, *An. Univ. București, ser. St. Nat.* **15** (1966) 139.
2. J. R. Hall, N. K. Marchant et R. A. Plowman, *Austr. J. Chem.* **16** (1963) 34.
3. P. Spacu et E. Antonescu, *Rev. Roumaine Chim.* **14** (1969) 34.
4. D. Crăciunescu et Al. Fruma, *Rev. Roumaine Chim.* **14** (1969) 653, **15** (1970) 121.
5. D. Crăciunescu et Al. Fruma, *Rev. Real Acad. Cienc. Exacts. Fis. y Nat. (Madrid)*, en presse, février 1970.
6. A. U. Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** (1967) 1047.
7. C. H. Harris, T. N. Lockyer et H. Waterman, *Nature* **192** (1961) 424.
8. Mohd Mahfaz Khan et Kaseer Ahmad, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** (1967) 1255.
9. A. Schilt et R. C. Taylor, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** (1959) 211.
10. D. B. Fox, J. R. Hall et R. A. Plowman, *Aust. J. Chem.* **18** (1965) 691.
11. P. Spacu et D. Comboli, *Rev. Chimie* **2** (1962) 1311.
12. F. Andersen, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1047.
13. L. Jones, *J. Chem. Phys.* **25** (1956) 1069.
14. C. Gheorghiu et E. Cristureanu, *An. Univ. București, ser. St. Nat.* **15** (1966) 67.
15. A. Sabatini et J. Bertini, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1665.
16. D. Crăciunescu et D. Oancea, *Anal. Real. Acad. Cienc. Exacts. Fis. y Nat. (Madrid)* en presse, 1970.

IZVOD

Infracrveni spektri kompleksa kupruma sa ortofenantrolinom i kinolinom

D. Crăciunescu i A. Fruma

Pripravljani su spojevi tipa $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{L}$, gdje je L kinolin ili ortofenantrolin a X ClO_4^- , SO_4^{2-} i $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, i snimljeni njihovi infracrveni spektri. Za kompleksiranje s ortofenantrolinom određene su karakteristične vrpce kod 734, 841 (vibracije van ravnine) 1423, 1505 i 1590 cm^{-1} (istezanje) koje su vrlo malo pomaknute, ali je u nekim slučajevima opaženo cijepanje kao i razlika u intenzitetima.

INSTITUT ZA KEMIJSKU FIZIKU
RUMUNJSKE AKADEMIJE NAUKA BUKUREŠT

Primljeno 2. rujna 1969.