

CCA-576

535.33-1:596.56

Note

## Note sur les spectres I. R. des complexes du $\text{Cu}^{2+}$ 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  $\text{Cu}^{2+}$  avec l'orthophénantroline, 2,9-diméthylphénantroline et la quinoléine ont été synthétisés dans la dernière décennie et l'étude de leurs propriétés magnétiques et catalytiques<sup>1-5</sup> 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 iodures<sup>5-7</sup>. Les complexes  $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{L}$  (ou  $\text{L} = \text{quinoléine}$  et  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) ont été préparés par nous, selon la méthode générale décrite par Malik<sup>6</sup>.

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  $734 \text{ cm}^{-1}$  et  $841 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que celles du *stretching* du noyau moléculaire ont des fréquences  $1423$ ,  $1505$  et  $1590 \text{ cm}^{-1}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$ , apporte<sup>2,10</sup> dans le spectre du  $[\text{Cu}(\text{phen})\text{SO}_4]$  et du  $\text{CuSO}_4 \cdot 2$  quinoléine les bandes situées à  $1135 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1090 \text{ cm}^{-1}$ ,  $980 \text{ cm}^{-1}$  qui plaident<sup>2,10</sup> pour une symétrie  $\text{C}_{3v}$  du groupement  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $1080 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1085 \text{ cm}^{-1}$  respectivement, indiquant ainsi<sup>2,10</sup> le caractère ionique de la liaison du groupement  $\text{ClO}_4^-$  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  $1330 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1335 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Les valeurs mentionnées (pour l'absorption spécifique du groupement  $\text{NO}_3^-$ ) sont comprises entre les valeurs des maximums situées à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  (nitrate ionique) et  $1280 \text{ cm}^{-1}$  (nitrate covalent)<sup>2,10</sup>. Les thiocyanates complexes possèdent un aspect très intéressant; en effet, nous sommes tentés (en se basant sur l'absorption intense dans les domaines  $2080 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2090 \text{ cm}^{-1}$  et  $470-490 \text{ cm}^{-1}$ ) de considérer<sup>11-14</sup> que le groupement  $\text{SCN}$  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- $\text{SCN}$  était mise en évidence spectroscopiquement par des bandes intenses situées à  $470 \text{ cm}^{-1}$

TABLEAU I  
*Quelques bandes d'absorption IR des complexes du Cu<sup>2+</sup> avec la phénantroline et la quinoléine*

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

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

(S—C),  $740\text{ cm}^{-1}$  (S—C) et  $2080\text{--}2120\text{ cm}^{-1}$  (C—N), tandis que dans le cas d'une liaison métal-SCN, les bandes intenses<sup>15</sup> apparaissent à  $290\text{ cm}^{-1}$  et  $2150\text{ cm}^{-1}$ . Malheureusement, nous n'avons pas eu de possibilité de mettre en évidence l'absorption du groupement SCN dans les domaines  $740\text{ cm}^{-1}$  à cause de l'interférence avec les bandes de la phenantroline, placées dans les régions mentionnées ( $734\text{ cm}^{-1}$ ,  $841\text{ cm}^{-1}$ ).

Le même aspect est présenté par les complexes de la quinoléine; les bandes situées à  $1590\text{ cm}^{-1}$  et  $1510\text{ cm}^{-1}$  sont fortement modifiées dans leur intensité (d'après Malik<sup>6</sup> 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 pure<sup>6</sup> (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 complexes<sup>16</sup> du  $\text{Cu}^{2+}$ .

Les spectres I. R. des ligands ont été rapportés dans  $\text{CCl}_4$ ; 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  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $\text{cm}^{-1}$  (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.