

Mémoire / Full paper

# Synthèse et étude des propriétés spectroscopiques, magnétiques et électrochimiques des complexes de cuivre(II) et de nickel(II)

Ousmane Diouf\*, Diariatou Gningue Sall, Mohamed Lamine Gaye, Abdou Salam Sall

*Laboratoire de chimie minérale et analytique (Lachimia), département de chimie, faculté des sciences et techniques, université Cheikh-Anta-Diop, Dakar, Sénégal*

Reçu le 12 août 2005 ; accepté après révision le 6 mars 2006  
Available online 6 March 2007

## Résumé

Les ligands tridentates bases de Schiff, tels que  $H_2L_A$ ,  $H_2L_B$  et  $H_2L_C$ , sont décrits. Ces ligands sont utilisés pour la préparation des complexes mono- et dinucléaires. L'analyse élémentaire ainsi que les études IR, UV et RMN des ligands ont permis de caractériser les composés. Pour les dimères, les mesures de susceptibilité magnétique à température variable montrent l'existence d'interactions antiferromagnétiques. Les mesures électrochimiques réalisées sur ces complexes révèlent un processus d'oxydoréduction en deux étapes, avec des échanges monoélectroniques. **Pour citer cet article :** O. Diouf et al., *C. R. Chimie 10 (2007)*. © 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

## Abstract

**Syntheses and studies of spectroscopic, magnetic and electrochemical properties of nickel(II) and copper(II) complexes.** Schiff-base tridentate ligands such as  $H_2L_A$ ,  $H_2L_B$  and  $H_2L_C$  are reported. These ligands are used for preparing mononuclear and dinuclear complexes from copper and nickel salts. Compounds obtained are characterized by elemental analysis, IR, UV, and NMR studies of ligands. Magnetic measurements show antiferromagnetic interactions between the copper(II) centres. Electrochemical studies reveal a two-step process involving mono-electronic transfers. **To cite this article:** O. Diouf et al., *C. R. Chimie 10 (2007)*. © 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

**Mots-clés :** Ligands tridentates ; Hydrazine ; Base de Schiff ; dimères du cuivre(II) ; Interactions antiferromagnétiques

**Keywords:** Tridentate ligands; Hydrazide; Schiff base; Copper(II) dimer; Antiferromagnetic interactions

## 1. Introduction

La chimie des complexes de métaux de transition a fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces

dernières années [1–5]. Elle a connu un développement spectaculaire du fait de ses nombreuses applications en catalyse, de l'étude des sites actifs des metalloprotéines et de la perspective de l'émergence de composants moléculaires adaptés au traitement de l'information [6].

Dans ce travail, nous présentons la synthèse de ligands tridentates ( $H_2L_A$ ,  $H_2L_B$  et  $H_2L_C$ ) et de leurs

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [ousmanediouf37@hotmail.com](mailto:ousmanediouf37@hotmail.com) (O. Diouf).

complexes avec des sels de cuivre(II) et nickel(II). Les composés obtenus sont caractérisés par différentes techniques spectroscopiques, IR, UV, et RMN pour les ligands. Nous avons aussi étudié les interactions métalliques à travers les mesures de susceptibilités magnétiques et la voltamétrie cyclique.

## 2. Partie expérimentale

L'hydrazide de l'acide acétique, le 3-méthoxy salicylaldehyde, le salicylaldehyde et le 2-aminophénol sont d'origines Janssen et Aldrich. Les sels métalliques sont des produits Prolabo, Riedel, Labosi et Janssen. Les solvants sont d'origine Aldrich. Tous ces produits, d'origine commerciale, ont été utilisés sans purification préalable.

Les analyses élémentaires reportées dans le Tableau 1 ont été effectuées à l'aide d'un instrument Carlo Erba CHNS-OEA 1108 « Elemental Analyser » au service de microanalyse (Dipartimento di chimica inorganica metallorganica ed analitica) de l'université de Padoue (Italie).

Les spectres infrarouge ont été enregistrés en suspension dans le nujol à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 580 (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) – les faces utilisées sont en bromure de potassium – et d'un spectromètre FTIR Nicolet pour les basses fréquences (600–50  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les points de fusion sont déterminés avec un appareil Buchi 530, en utilisant des tubes capillaires.

Les spectres RMN ont été enregistrés, en solution dans le  $\text{CD}_3\text{CN}$ , à l'université de Rouen (France) à l'aide d'un spectromètre Bruker ARX 400 MHz.

Les spectres UV en solution ont été enregistrés par un spectromètre UV de type JASCO modèle 7800 à double faisceau. Les cellules sont en quartz et le solvant utilisé est l'acétonitrile. Les spectres UV solides ont été enregistrés à l'université de Florence (Italie) avec un spectromètre Cary5 UV.Vis NiR.

Les mesures de susceptibilité magnétique à température variable sont effectuées à l'aide d'un appareil Metronique Ingegnerie SQUID M03 opérant entre 0 et 8 T dans la région 2–300 K. Le composé est maintenu sous atmosphère d'hélium. Les données magnétiques sont corrigées de la contribution diamagnétique, estimée à partir des constantes de Pascal.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat modèle 362 équipé d'une table traçante Sefram. Les mesures voltampérométriques ont été effectuées dans une cellule équipée de deux électrodes de platine et d'une électrode Ag/AgCl comme référence. Le complexe étudié est dissous dans de l'acétonitrile contenant du tétrabutyl ammonium perchlorate (0,1 M) comme électrolyte support.

### 2.1. Synthèse des ligands

#### 2.1.1. 3-Méthoxysalicylaldehyde acétylhydrazone $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ ( $\text{H}_2\text{L}_A$ )

On a introduit, dans un ballon de 250 ml, 3,01 g (40,67 mmol) d'acétylhydrazine, auxquels on a ajouté, goutte à goutte, sous agitation et sous un léger chauffage à 50–60 °C, 60 ml d'une solution du 3-méthoxysalicylaldehyde (6,15 g ; 40,46 mmol) dans un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  (50:50). Le mélange a été maintenu dans ces conditions pendant 4 h. Après refroidissement, nous avons obtenu un précipité blanc, qui a été récupéré par filtration, lavé avec un mélange ( $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ ), puis à l'éthanol absolu refroidi. Il a été séché dans un dessiccateur sous  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , après recristallisation dans du chloroforme.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta_{\text{H}}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) ; 11,01 (1H, s, O–H) ; 8,25 (1H, s, HC=N) ; 8,10 (1H, s, N–H) ; 6,80–7,11 (3H, m, Ar) ; 3,90 (3H, s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$ ) ; 2 (3H, s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta_{\text{C}}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) ; 166,8( $\text{C}=\text{O}$ ) ; 149,3( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OMe}$ ) ; 149,2( $\text{C}=\text{N}$ ) ; 149( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OH}$ ) ; 123,5( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ; 122,5( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ; 120,5( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ; 114,7( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ; 56,8( $\text{CH}_3-\text{O}$ ) ; 21,6( $\text{CH}_3[\text{Ac}]$ ).

Tableau 1

Analyse élémentaire, point de fusion, rendement et couleur des composés  $\text{H}_2\text{L}_A$ ,  $\text{H}_2\text{L}_B$ ,  $\text{H}_2\text{L}_C$ , A, B, C, D et E

Réf.	F.B.	Trouvé (calculé)			P.F. (°C)	R* %	Couleur
		%C	%H	%N			
$\text{H}_2\text{L}_A$	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	59,41 (60,65)	5,61 (5,65)	15,65 (15,72)	199	89	Blanc
$\text{H}_2\text{L}_B$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	56,88 (57,68)	5,71 (5,81)	13,38 (13,45)	175	83,2	Blanc
$\text{H}_2\text{L}_C$	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$	67,22 (67,87)	5,14 (5,49)	5,72 (5,65)	189	89	Rouge
A	$\text{CuC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{EtOH}$	31,80 (32,62)	3,35 (4,11)	12,27 (12,68)	>250	–	Vert foncé
B	$\text{CuC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$	32,89 (32,49)	3,85 (4,09)	7,74 (7,57)	182	54,1	Vert olive
C	$\text{CuC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}_2$	28,64 (27,83)	2,96 (2,80)	6,82 (6,49)	185	57,5	Vert olive
D	$\text{CuC}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	54,87 (55,17)	3,56 (3,64)	4,70 (4,59)	>250	66,66	Vert olive
E	$\text{NiC}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$	41,05 (41,23)	4,21 (4,20)	10,47 (10,69)	>250	95,5	Orange

### 2.1.2. 3-Méthoxy-(2'hydroxyphényl)salicylaldimine

$C_{14}H_{13}NO_3 \cdot 1/4H_2O$  ( $H_2L_B$ )

4,56 g (30 mmol) de 3-méthoxysalicylaldéhyde sont dissous dans 50 ml d'éthanol absolu. À ce mélange ont été ajoutés goutte à goutte 15 ml d'une solution éthanolique contenant 3,27 g (30 mmol) de 2-aminophénol. Le mélange a été chauffé à reflux et maintenu sous agitation durant 2 h. La solution a ensuite été refroidie dans un bain de glace. Le produit rouge obtenu est lavé à l'éthanol refroidi, puis à l'éther. Le produit, recristallisé dans du méthanol, a ensuite été séché sous  $P_4O_{10}$  au dessiccateur.

RMN  $^1H$  ( $\delta_H$ ,  $CD_3CN$ ) : 13,3 (2H, s, O–H) ; 8,8 (1H, s, HC=N) ; 6,8–7,3 (7H, m, Ar) ; 3,90 (3H, s,  $H_3C$ –O).

RMN  $^{13}C$  ( $\delta_C$ ,  $CD_3CN$ ) : 164,6(C=N) ; 152,3( $C_{Ar}$ –OH) ; 151,4( $C_{Ar}$ –OMe) ; 149,5( $C_{Ar}$ –OH) ; 136,9( $C_{Ar}$ –N) ; 129,3( $C_{Ar}$ ) ; 125,1( $C_{Ar}$ ) ; 121,7( $C_{Ar}$ ) ; 119,9( $C_{Ar}$ ) ; 119,6( $C_{Ar}$ ) ; 117,2( $C_{Ar}$ ) ; 116,5( $C_{Ar}$ ) ; 56,8( $CH_3$ –O).

### 2.1.3. Salicylaldéhyde acétylhydrazone $C_9H_{10}N_2O_2$

( $H_2L_C$ )

On a introduit, dans un ballon de 250 ml, 6 g (81 mmol) d'acétylhydrazide, auxquels on a ajouté 60 ml d'un mélange eau/éthanol (50:50). À cette solution, maintenue sous agitation et sous chauffage léger (50 à 60 °C), on a ajouté goutte à goutte 9,892 g (81 mmol) de salicylaldéhyde dans 40 ml de mélange eau/éthanol (50:50). Le mélange obtenu a été maintenu à reflux pendant 2 h. Un précipité blanc est apparu, récupéré par filtration, lavé avec le même solvant ( $H_2O/EtOH$ ), et ensuite à l'éthanol refroidi. Il a été séché sous  $P_4O_{10}$  au dessiccateur, après recristallisation dans du chloroforme.

RMN  $^1H$  ( $\delta_H$ ,  $CD_3CN$ ) : 11,4 (1H, s, O–H) ; 8,2 (1H, s, HC=N) ; 8,10 (1H, s, N–H) ; 6,9–7,3 (4H, m, Ar) ; 2,1 (3H, s,  $H_3C$ –C=O).

RMN  $^{13}C$  ( $\delta_C$ ,  $CD_3CN$ ) : 166,8(C=O) ; 159,3( $C_{Ar}$ –OH) ; 149,3(C=N) ; 146,9( $C_{Ar}$ –C=N) ; 132,4( $C_{Ar}$ ) ; 132( $C_{Ar}$ ) ; 120,8( $C_{Ar}$ ) ; 120,4( $C_{Ar}$ ) ; 21,6( $CH_3$ –[Ac]).

## 2.2. Synthèse des complexes

### 2.2.1. $\{Cu(H_2L_A)NO_3\}(NO_3)_2EtOH$ [A]

À 30 ml d'une solution d'éthanol à chaud contenant 422 mg (2 mmol) de  $H_2L_A$  ont été ajoutés 494 mg (2,04 mmol) de nitrate de cuivre(II) trihydraté  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  dissous dans 5 ml d'éthanol. Le mélange a été chauffé sans réfrigérant, tout en maintenant l'agitation afin de réduire le volume. La solution obtenue a été laissée au repos durant deux jours. Les cristaux ont ensuite été récupérés par filtration, lavés à l'éthanol puis à l'éther diéthylique, enfin séchés sous  $P_4O_{10}$ .

### 2.2.2. $\{Cu(H_2L_A)Cl_2\}_2(H_2O)_3$ [B]

422 mg (2 mmol) de  $H_2L_A$  ont été introduits dans 30 ml d'éthanol absolu. La solution a été chauffée légèrement jusqu'à dissolution totale ; on a ensuite ajouté 10 ml d'éthanol, contenant 341 mg (2 mmol) de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  et 1 ml de HCl 2 M. Le mélange a été porté à reflux pendant 20 min et maintenu sous agitation pendant 1 h. Le précipité vert olive obtenu a été récupéré par filtration, lavé à l'éthanol, à l'éther diéthylique, puis séché sous  $P_4O_{10}$ .

### 2.2.3. $\{Cu(H_2L_A)Br_2\}$ [C]

On a utilisé la même procédure que pour la préparation du complexe B. Nous avons pris  $CuBr_2$  (450 mg ; 2,01 mmol) au lieu de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ .

### 2.2.4. $\{Cu(L_B)\}_2$ [D]

Dans 50 ml de méthanol ont été dissous 247,7 mg (1 mmol) de  $H_2L_B$  et 83,92 mg (2 mmol) de  $LiOH \cdot H_2O$ . 241,6 mg (1 mmol) de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , dissous dans 20 ml de méthanol, ont été ajoutés à la solution précédente. Le mélange obtenu est porté à reflux et maintenu sous agitation pendant 1 h. Le précipité formé est récupéré par filtration, lavé au méthanol, puis à l'éther, et séché sur  $P_4O_{10}$ .

Nous avons tenté de préparer, à partir de ce ligand, les complexes 1:1 avec  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CuBr_2$ ,  $Cu(OAc)_2$ .

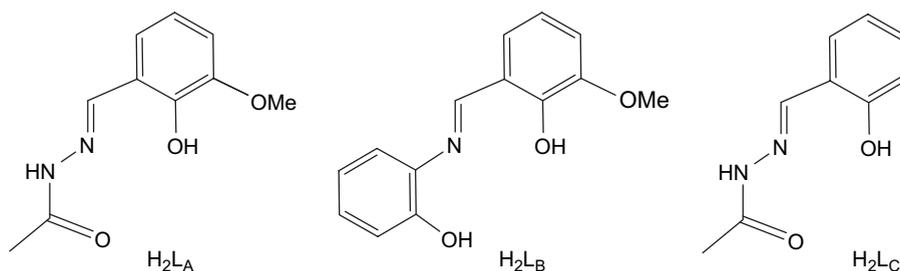


Tableau 2  
Données IR des complexes A, B, C, D et E

A	B	C	D	E	Attribution
1610 tF	1630F, 1610 tF	1630 F, 1610 tF	1600 tF	1600 tF	$\nu_{C=N}$ [8–10]
1520 tF	1580 tF(large)	1580 tF(large)		1552 tF	$\nu_{C=O}$ [8–10]
1570 f	1540 tF	1540 tF			$\nu_{N-N}$ [8–10]
1260 tF	1220 tF	1220 tF	1294 tF, 1271 tF	1200 tF	$\nu_{C-O}$ [8–10]
1383 tF					$\nu_3(\text{NO}_3^-)$ ionique
1461tF, 1327 tF					$\nu_3(\text{NO}_3^-)$ [7]
377 m	353 f	340 f, 327 F		332 f	$\nu_{M-N}$ [7]

H<sub>2</sub>O, ainsi que le complexe 1:2, avec Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. Nous obtenons dans ces cas le complexe {Cu(L<sub>B</sub>)<sub>2</sub>}.

### 2.2.5. {Ni(L<sub>C</sub>)<sub>3</sub>/2H<sub>2</sub>O} [E]

356,4 mg (2 mmol) de H<sub>2</sub>L<sub>C</sub> ont été introduits dans 20 ml de méthanol ; 224,5 mg (4 mmol) de NaOH ont ensuite été ajoutés. La solution résultante a été agitée durant 30 min, puis chauffée à reflux pendant 1 h. Le précipité obtenu a été récupéré par filtration, puis lavé au méthanol et à l'éther, avant d'être séché sous P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

## 3. Résultats et discussion

Les données infrarouge sont reportées dans le Tableau 2.

Les complexes A, B et C ont été obtenus sans neutralisation préalable du ligand H<sub>2</sub>L<sub>A</sub>. Nous remarquons sur leurs spectres infrarouges les vibrations des principales bandes  $\nu_{C=O}$  (1580–1515 cm<sup>-1</sup>),  $\nu_{C=N}$  (1630–1610 cm<sup>-1</sup>),  $\nu_{C-O}$  (1260–1220 cm<sup>-1</sup>). Pour le complexe D, nous retrouvons  $\nu_{C=N}$  à 1600 cm<sup>-1</sup> et  $\nu_{C-O}$  phénolique sous forme de doublet à 1294 et 1271 cm<sup>-1</sup>, alors que la bande  $\nu_{C=O}$  (E) est pointée à 1552 cm<sup>-1</sup>. Outre ces vibrations, les bandes relatives aux nitrates sont aussi observées. Sur le spectre IR de A, nous observons la bande due à  $\nu_3(\text{NO}_3^-)$  à 1461 et 1327 cm<sup>-1</sup>, alors que celle pointée à 1383 cm<sup>-1</sup> est attribuée à un nitrate ionique [7]. L'éclatement de la  $\nu_3$  en deux composantes indique un NO<sub>3</sub><sup>-</sup> coordinant, de symétrie C<sub>2v</sub> ou C<sub>s</sub>. Ces données IR montrent l'implication de l'azote de l'imine, de l'oxygène phénolique et de l'oxygène du groupement acétyl dans la coordination de l'ion métallique. Les vibrations  $\nu_{M-O}$  et  $\nu_{M-N}$  (Tableau 2), notées sur les spectres de basse fréquence, corroborent aussi ces résultats. Les spectres UV révèlent, en plus des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ , des absorptions dues aux transitions d–d et aux transferts de charge métal–ligand (Tableau 3).

Les mesures de susceptibilité magnétique du composé A à température variable dans le domaine (250–2 K) montrent que la susceptibilité croît avec

l'abaissement de la température (Fig. 1a). Elle croît de façon plus nette à partir de 100 K, avant de tendre de façon asymptotique vers l'axe des ordonnées. Ce comportement ressemble à celui d'un centre paramagnétique obéissant à la loi de Curie. Le produit de la susceptibilité molaire par la température  $\chi_M T$  décroît avec la température (Fig. 1b). Ce comportement est caractéristique des interactions antiferromagnétiques.

La valeur de  $\chi_M T$  à la température ambiante de 0,88 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> pour le complexe A est proche de celle correspondant à deux ions Cu(II). Ainsi, une structure mononucléaire est dorénavant exclue. Cependant l'absence de maximum de  $\chi_M T$  jusqu'à 3 K prouve que la constante de couplage  $J$  est faible.

Pour le complexe B,  $\chi_M T$  tend vers une valeur de 0,17 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> à très basse température. En effet, une valeur faible de  $J$  est la conséquence d'un écart

Tableau 3  
Données UV concernant les complexes A, B, C, D et E

Composés	Longueurs d'onde	Attributions
A	215 nm, 267 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$
	310 nm	$n \rightarrow \pi^*$
	400 nm	Transfert de charge (TC)
	550–810 nm (absorption large)	d → d
B	210 nm, 250 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$
	300 nm, 325 nm ep	$n \rightarrow \pi^*$
	400 nm	Transfert de charge (TC)
	Absorption large jusqu'à 600 nm	d → d
C	260 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$
	300 nm, 330 nm	$n \rightarrow \pi^*$
	400 nm, 440 nm	Transfert de charge (TC)
	500–1200 nm	d → d
D	265 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$
	320 nm	$n \rightarrow \pi^*$
	400 nm, 430 nm	Transfert de charge (TC)
	470 nm, 730 nm	d → d
E	Absorption large et intense jusqu'à 300 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$
	400 nm	Transfert de charge (TC)
	500 nm, 850 nm	d → d

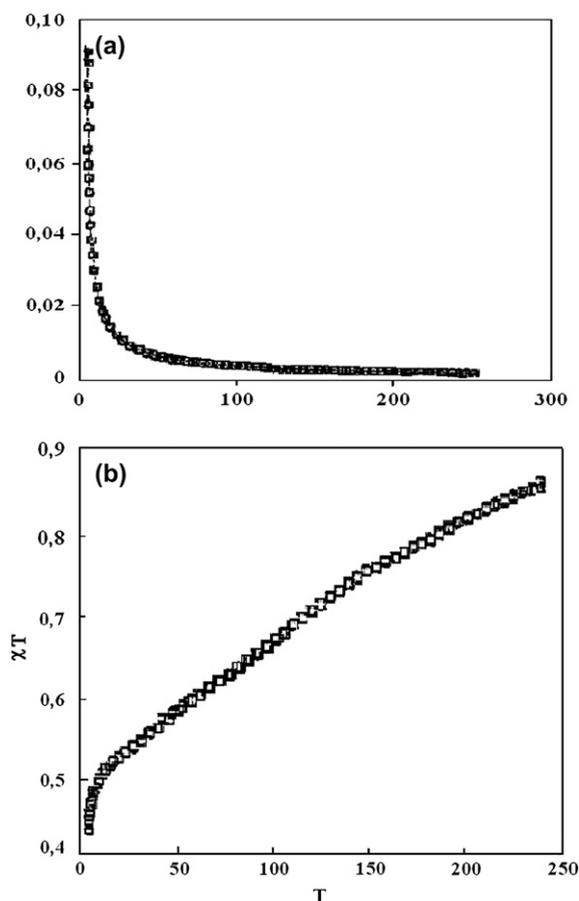


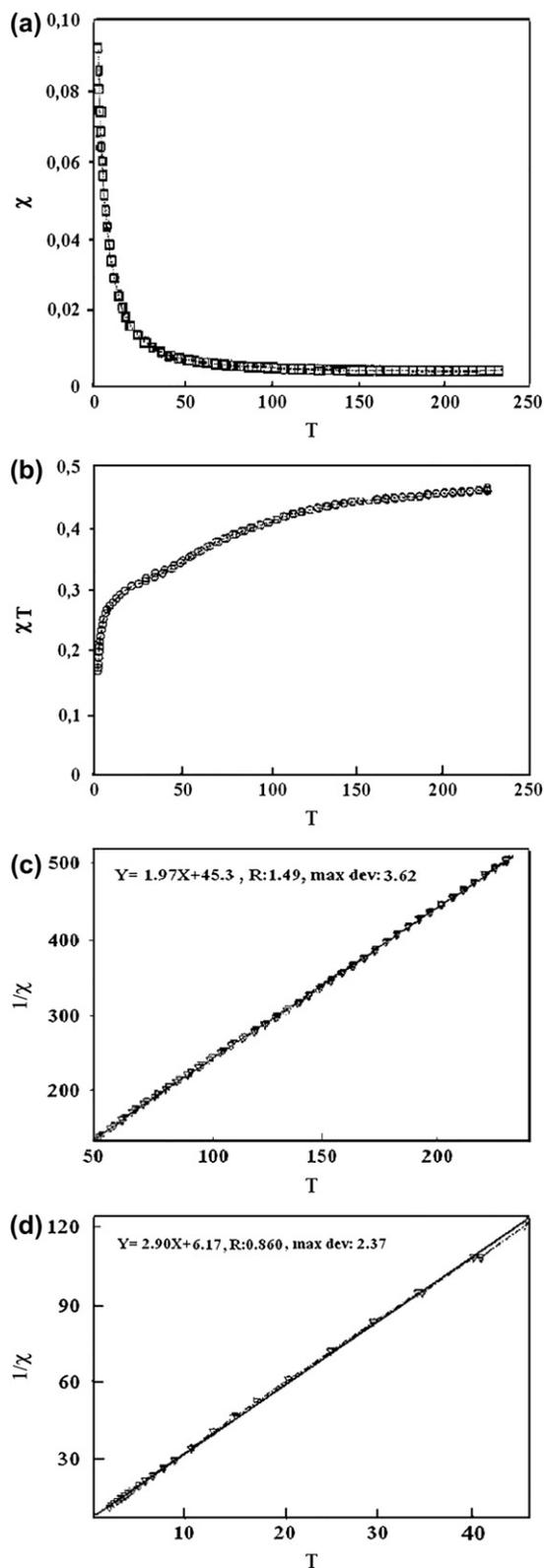
Fig. 1. (a) Variation avec la température de la susceptibilité magnétique  $\chi_M(T)$  du composé A. (b) Variation avec la température du produit  $\chi_M T$  pour le composé A.

faible entre l'état fondamental singulet et l'état excité triplet. À la température limite, la population de spin de l'état excité est encore non négligeable ; ainsi,  $\chi_M T$  est différent de zéro. Nous avons essayé de décrire le système en utilisant la relation de Curie–Weiss  $\chi_M = C/(T - \theta)$ . Le tracé de la courbe  $1/\chi_M(T)$  permet d'obtenir deux segments de droite (Fig. 2a et b) dans le domaine de température compris entre 2 et 50 K ( $R = 1,49$  ; déviation maximale = 3,62) et de 50 à 230 K ( $R = 0,86$  ; déviation maximale = 2,37).

$$R = \left[ \frac{\sum (X_{\text{obs}} - X_{\text{calc}})^2}{\sum (X_{\text{obs}})^2} \right]^{1/2}$$

En extrapolant la courbe jusqu'à  $T = 0$  K, nous obtenons  $\theta = -2,12$  K et  $C = 0,345 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . La relation  $\theta = JS(S+1)/3k$  donne une valeur de  $J = -5,89 \text{ cm}^{-1}$ , qui vérifie les interactions antiferromagnétiques faibles entre les deux centres magnétiques. Le complexe D, provenant de  $\text{H}_2\text{L}_B$ , a un comportement magnétique tout à fait différent. En effet, la courbe

$\chi_M(T)$  (Fig. 3a) est, dans la région de 200 à 2 K, une droite parallèle à l'axe des abscisses à l'ordonnée  $\chi_M = 0$ . Ceci indique que le composé est diamagnétique et que sa susceptibilité reste indépendante de la force du champ magnétique appliqué et de la variation de la température. Cependant, le produit de la susceptibilité par la température (Fig. 3b) décroît avec l'abaissement de la température, mettant ainsi en évidence une interaction antiferromagnétique très forte entre les centres magnétiques. Ces interactions sont tellement importantes que les deux électrons célibataires provenant des deux centres magnétiques se couplent pour former une paire. Ainsi, nous obtenons un ensemble compact sans électron non apparié, expliquant le caractère diamagnétique du complexe. Pour ces composés, des constantes de couplage  $J$  de l'ordre de  $-1000 \text{ cm}^{-1}$  sont attendues [11]. L'état excité triplet se trouve à un niveau énergétique très élevé de l'état fondamental singulet. Ceci expliquerait la densité de spin presque nulle au niveau de cet état excité ( $S = 1$ ), qui constitue l'état magnétique. À la température ambiante, seul l'état fondamental singulet ( $S = 0$ ) non magnétique est peuplé ; le composé possède une susceptibilité invariable. L'étude des propriétés magnétiques du complexe E entre 250 et 2 K permet de distinguer deux domaines (Fig. 4a et b). Dans la région 250–100 K, la susceptibilité augmente légèrement avec l'abaissement de température, alors que le produit  $\chi_M T$  est presque constant dans cet intervalle. La courbe  $1/\chi_M = f(T)$  est une droite, ce qui montre que le comportement magnétique du complexe est décrit dans ce domaine par la loi de Curie–Weiss (déviation maximale = 0,694 et  $R = 0,289$ ). En dessous de 100 K, la susceptibilité croît très rapidement, avant de tendre de façon asymptotique vers l'axe des ordonnées aux basses températures. Le produit  $\chi_M T$  décroît rapidement avec la température et prend une valeur de  $0,17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à la température limite. La valeur de  $0,96 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  obtenue pour  $\chi_M T$  à la température ambiante montre que le complexe est mononucléaire et *high spin*. En effet, le nickel(II) est le centre magnétique. L'état fondamental triplet ( $S = 1$ ) laisse prévoir un couplage spin orbite entraînant une variation assez importante de  $g$  par rapport à sa valeur pour l'ion libre. Cependant, ce phénomène ne semble pas être dominant pour le nickel, car le premier état excité se trouve à  $800 \text{ cm}^{-1}$  [12] ; il est, par conséquent, sans importance magnétique. Le nickel(II) se trouve dans un environnement octaédrique d'après les résultats spectroscopiques [13,14]. Dans une telle géométrie, l'état fondamental provenant de la configuration  $t_2g^6 e_g^2$  est  $^3A_2$  et les états excités qui découlent de  $t_2g^5 e_g^3$  sont  $^3T_1$  et  $^3T_2$ . L'état excité de plus basse



énergie est  ${}^3T_2$ . Nous limiterons notre étude à cet état. Le couplage spin-orbite induit une levée de la dégénérescence à la suite de l'éclatement de  ${}^3T_2$  en  ${}^3A_1$  et  ${}^3E$ . Du fait de son énergie assez élevée par rapport au niveau fondamental, sa population de spin est pratiquement nulle. La décroissance rapide de  $\chi_M T$  observée en dessous de 100 K ne saurait être liée à ce phénomène. Nous pensons plutôt à l'éclatement au champ nul *zero-field splitting*, combiné aux interactions antiferromagnétiques entre les différentes molécules monomères.

L'éclatement au champ nul crée une anisotropie autour de l'ion Ni(II) ; l'application d'un champ magnétique extérieur permet de résoudre la dégénérescence, que nous illustrons par la Fig. 4d.

Le dépeuplement des niveaux d'énergie obéit à la loi de Boltzmann. Dans ce domaine de température, le dépeuplement des états excités découlant de l'éclatement au champ nul devient plus important, au profit de l'état fondamental. Il est aussi à considérer que ce phénomène seul ne peut pas justifier l'allure de  $\chi_M T(T)$ . Les molécules situées dans un même plan ou dans des plans voisins sont en interaction, soit de façon électrostatique, soit par liaison de faible énergie, de façon à conférer à l'édifice une nature antiferromagnétique. Falvello et al. [15] ont obtenu des résultats similaires dans le cadre de leurs travaux sur les propriétés magnétiques des cyanurates N du nickel(II). Ils ont déterminé, à l'aide des rayons X, l'existence de liaisons hydrogène entre les différents motifs.

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique des complexes A, B et D est effectuée en solution dans l'acétonitrile, le DMF ou le THF. Les électrolytes supports sont le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium et le perchlorate de tétrabutylammonium. Le complexe à étudier est dissous dans la solution contenant le sel et les mesures sont effectuées dans le domaine d'électroactivité déjà défini.

Nous avons représenté sur les Fig. 5a et b les voltammogrammes du composé D. Nous avons reporté dans le Tableau 4 l'ensemble des potentiels redox ainsi que les valeurs de la constante de coproportionnalité des produits A, B et D. L'ensemble des courbes révèle deux vagues en réduction et deux vagues en oxydation, indiquant un processus d'oxydoréduction en deux étapes, avec des échanges monoélectroniques successifs (Figs. 6–9) :

Fig. 2. (a) Variation avec la température de  $1/\chi(T)$  pour le composé B dans le domaine 230–50 K. (b) Variation avec la température de  $1/\chi(T)$  pour le composé B dans le domaine 50–2 K. (c) Variation avec la température de la susceptibilité magnétique  $\chi_M(T)$  du composé B. (d) Variation avec la température du produit  $\chi_M T$  pour le composé B.

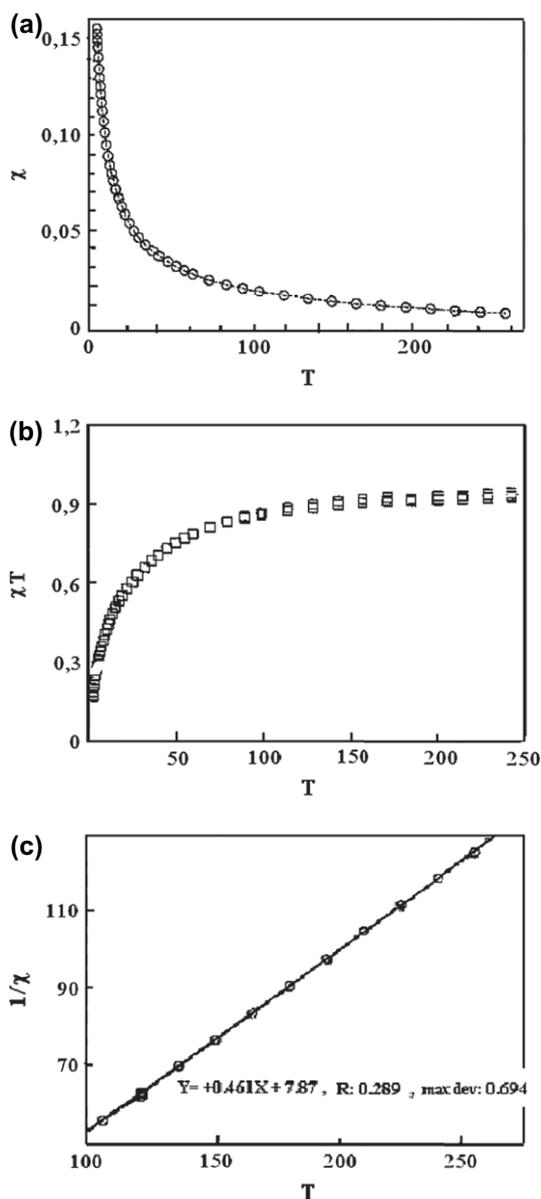
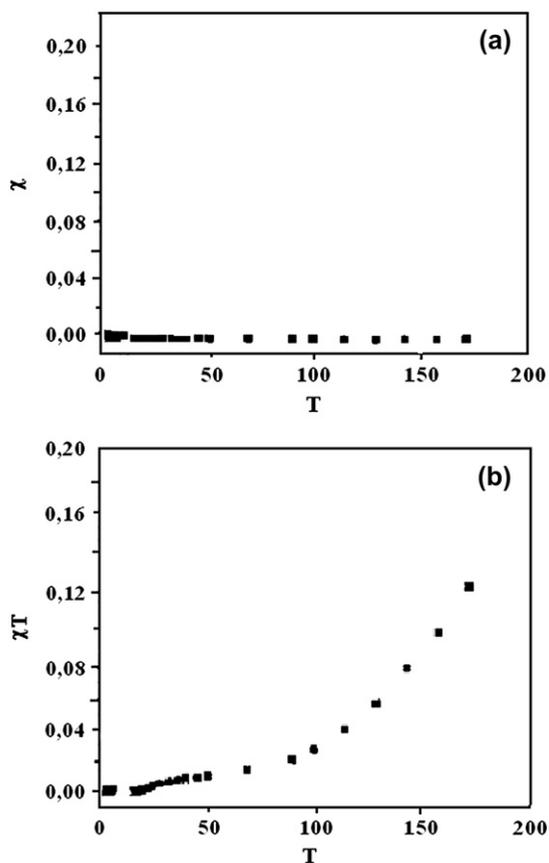
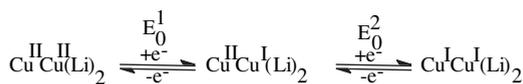


Fig. 3. (a) Variation avec la température de la susceptibilité magnétique  $\chi_M(T)$  du composé D dans le domaine 200–2 K. (b) Variation avec la température du produit  $\chi_M T$  pour le composé D dans le domaine 200–2 K.



(Li = H<sub>2</sub>L<sub>A</sub> ou L<sub>B</sub>)

Ces processus en deux étapes ont été déjà rencontrés dans nos études antérieures sur les complexes homo- et hétérobinucléaires du 2,6-bis (carboxyéthylthiométhyl)-4-méthylphénol [16] ainsi que dans la littérature [17–24]. Nous pouvons conclure à une interaction entre les deux centres métalliques, confirmant ainsi la dimérisation déduite des mesures magnétiques. Les processus rédox envisagés sont quasi réversibles. Ceci est attesté par les valeurs de  $E_p - E_{p/2}$  (différence entre le potentiel de pic  $E_p$  et le potentiel de demi-pic  $E_{p/2}$ ). De même, le rapport  $i_{pa}/i_{pc}$  ( $i_{pa}$  = courant de pic anodique,  $i_{pc}$  = courant de pic cathodique) est différent de 1 [25]. Les valeurs de  $K_{co}$  reportées dans le Tableau 4 sont relativement élevées. Elles sont toutes supérieures à  $10^6$ , ce qui permet

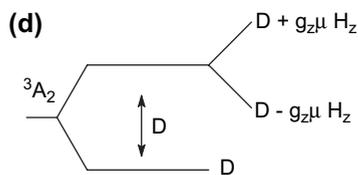


Fig. 4. (a) Variation avec la température de la susceptibilité magnétique  $\chi_M(T)$  du composé E dans le domaine 250–2 K. (b) Variation avec la température du produit  $\chi_M T$  pour le composé D dans le domaine 250–2 K. (c) Variation avec la température de  $1/\chi(T)$  pour le composé E dans le domaine 250–100 K. (d) Dégénérescence de l'ion Ni (II).

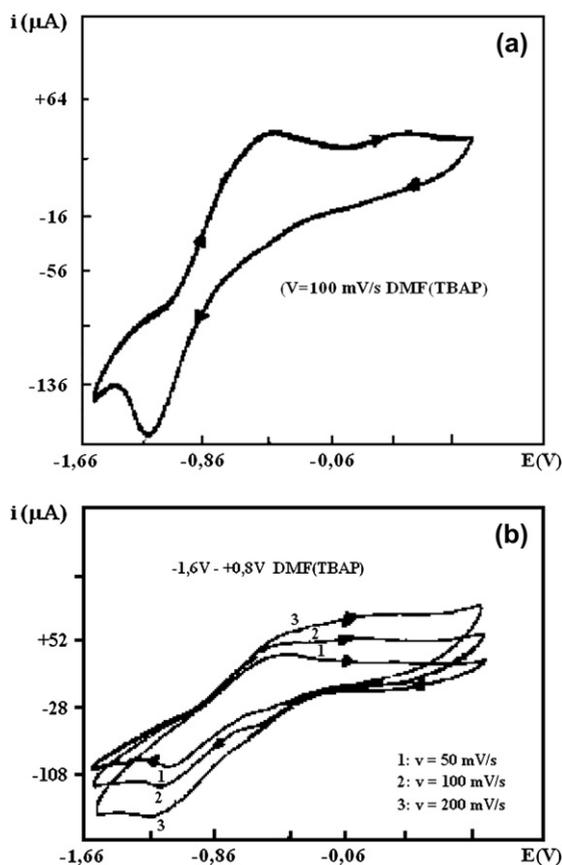


Fig. 5. (a) Voltammogramme du composé D ( $-1,6 \text{ V} \rightarrow +0,8 \text{ V}$ ), DMF(TBAP). (b) Voltammogrammes du composé D à différentes vitesses de balayage ( $-1,6 \text{ V} \rightarrow +0,8 \text{ V}$ ), DMF(TBAP).

de les classer parmi les systèmes complètement délocalisés (classe III) [26]. Elles démontrent la stabilité de l'espèce intermédiaire  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Li})_2$ . En faisant un balayage cyclique, nous notons une disparition progressive du premier pic de réduction en faveur du deuxième, qui devient plus important. Cependant, nous observons deux pics nets en oxydation, qui ne peuvent correspondre qu'à deux réductions, qui se

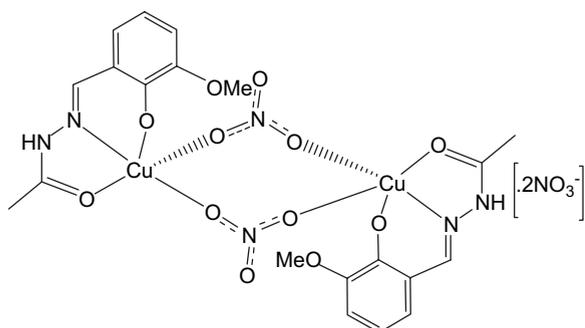


Fig. 6. Structure du composé A.

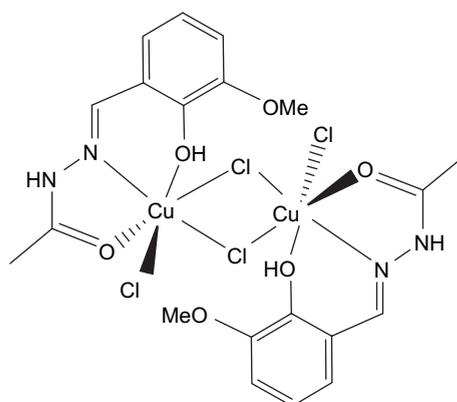


Fig. 7. Structure du composé B.

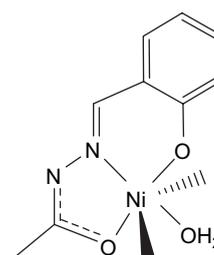


Fig. 8. Structure du composé C.

sommeraient en une vague, d'où l'importance de celle-ci. En augmentant la vitesse de balayage de 20 à  $200 \text{ mV s}^{-1}$  (Fig. 5a et b), nous remarquons que le nombre de pics reste inchangé, de même que l'allure générale des courbes. Nous pouvons donc conclure à une absence de décomplexation ou de décomposition de nos composés [27].

Nous remarquons cependant un seul pic d'oxydation et un seul pic de réduction pour le complexe D à la vitesse de  $500 \text{ mV s}^{-1}$ . Nous supposons l'existence d'effets cinétiques. Lorsque la vitesse de balayage est faible ( $20$  et  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ), les deux pics d'oxydation et

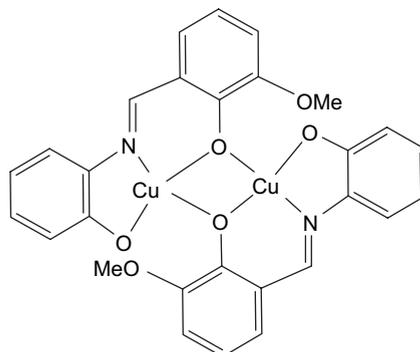


Fig. 9. Structure du composé D.

Tableau 4  
Données électrochimiques concernant les composés A, B et D

Composé	solvant	$E_{\text{red}}(\text{V})$	$E_{\text{ox}}(\text{V})$		$\Delta E$	$K_{\text{co}}$	
A	CH <sub>3</sub> CN	-0,5	-0,3	-0,4	-0,85	-0,45	$4,08 \times 10^7$
		-1,1	-0,6				
	THF	-0,5	-0,2	-0,35	-0,75	-0,4	$5,82 \times 10^6$
		-0,9	-0,6				
B	DMF	-0,6	+0,2	-0,2	-0,75	-0,55	$2 \times 10^9$
		-0,9	-0,6				
D	DMF	-0,6	-0,1	-0,2	-0,55	-0,35	$8,30 \times 10^6$
		-1,1	-0,6				

$K_{\text{co}}$  : constante de l'équilibre :  $M^{\text{II}}M^{\text{II}}\text{Li} + M^{\text{I}}M^{\text{I}}\text{Li} \leftrightarrow 2M^{\text{II}}M^{\text{I}}\text{Li}$  ; avec M le métal étudié ;  $K_{\text{co}} = \exp(-F\Delta E/RT)$  ;  $\Delta E = E_0^2 - E_0^1$  ;  $E_0^1$  = potentiel d'équilibre de la première étape ;  $E_0^2$  = potentiel d'équilibre de la seconde étape.

de réduction deviennent nets. Le courant de pic varie linéairement par rapport à la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui prouve qu'on est en présence d'un processus de diffusion.

#### 4. Conclusion

Ce travail nous a permis de confirmer la formation des ligands H<sub>2</sub>L<sub>A</sub>, H<sub>2</sub>L<sub>B</sub> et H<sub>2</sub>L<sub>C</sub> à la suite de la condensation de l'acétylhydrazine ou du 2-aminophénol avec le salicylaldéhyde ou l'*o*-vanilline. La spectroscopie infrarouge montre l'implication des oxygènes phénolique et acétylique ainsi que de l'azote de l'imine dans la coordination des ions métalliques.

Les mesures magnétiques révèlent des interactions de nature antiferromagnétique pour les complexes dinucléaires du cuivre(II).

La voltamétrie cyclique a permis d'élucider des processus d'oxydoréduction quasi réversibles en deux étapes, avec des échanges monoélectroniques successifs.

#### Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence universitaire de la francophonie pour son soutien financier dans le cadre du projet de coopération interuniversitaire (AUF-PSCI n° 6301PS48).

#### Références

- [1] U. Casellato, P.A. Vigato, M. Vidali, *Coord. Chem. Rev.* 23 (1977).
- [2] W. Kanda, M. Nakamura, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 471.
- [3] J.E. Pate, R.W. Cruse, K.D. Karlin, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 624.
- [4] H. Nakata, T. Yamauchi, H. Fujisawa, *J. Biol. Chem.* 254 (1979) 1829.
- [5] S.O. Pember, J.J. Villafranca, S.J. Benkovic, *Biochemistry* 25 (1986) 6611.
- [6] O. Kahn, *C. R. Acad. Sci., Paris, La vie des sciences* 3 (1988) 187.
- [7] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed. John Wiley and Sons, 1986.
- [8] R. Barlet, J.-L. Pierre, *Problèmes résolus de chimie organique*, Dunod, 1986, p. 73.
- [9] K. Biemann, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, second ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989.
- [10] C.J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, second ed., 1986, p. 497.
- [11] U. Casellato, P.A. Vigato, M. Vidali, *Coord. Chem. Rev.* (1987) 31.
- [12] R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986.
- [13] F.G. Wilkinson, D.G. Robert, J.A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry, The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds*, vol. 5, Pergamon Press, Oxford, New York, 1987, p. 45.
- [14] A.K. Patra, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* 121 (1999) 1488.
- [15] L.R. Falvello, M.A. Hitchman, F. Palacio, I. Pascual, A.J. Schultz, H. Stratemeier, M. Tomäs, E.P. Urriolabeitia, D.M. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 2808.
- [16] O. Diouf, D. Gningue Sall, M. Gaye, A.S. Sall, V. Di Noto, *Bull. Chem. Soc. Ethiopia* 13 (1) (1999) 39.
- [17] S. Kida, H. Owaka, Y. Nishida, in : K.D. Karlin, J. Zubieta (Eds.), *Copper Coordination Chemistry*, Biochemical and Inorganic Press, New York, 1983, p. 425.
- [18] T. Izumitani, M. Nakamura, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 2122.
- [19] H. Okawa, M. Kakimoto, T. Izumitani, M. Nakamura, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 149.
- [20] P. Zanello, S. Tamburini, P.A. Vigato, G.A. Mazzocchin, *Coord. Chem. Rev.* 77 (1987) 165.
- [21] J.R. Bradbury, J.L. Hampton, D.P. Martone, A.W. Maverick, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2392.
- [22] P.V. Robandt, R.R. Schroeder, D.B. Roracher, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3957.
- [23] S. Yamanaka, H. Okawa, K. Motoda, M. Yonemura, D.E. Fenton, M. Ebadi, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 1825.
- [24] A.K. Patra, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 1388.
- [25] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Électrochimie : principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, 1983, p. 239.
- [26] M.B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247.
- [27] P. Guerriero, D. Ago, P.A. Vigato, U. Casellato, *Inorg. Chim. Acta* 6 (1988) 141.