

COMBINAISONS COMPLEXES DU NICKEL(II) AVEC SALICYLEALDÉHYDE BENZOTHIAZOLYL HYDRAZONE. SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET PARAMÉTRISATION DU CHAMP DES LIGANDS

Mirela Călinescu*, Emilia Ion, D. Negoiu et Ana Emandi

abstract: Quatre combinaisons complexes du Ni(II) avec salicylealdéhyde benzothiazolyl hydrazone (H_2L) ont été préparées et caractérisées sur la base de l'analyse élémentaire et thermogravimétrique, déterminations magnétiques, spectres dans l'infrarouge et ultraviolet-visible. Dépendant du sel utilisé et du pH, le ligand agit comme donneur neutre, monobasique ou dibasique, bi- ou tridenté. Ainsi, en utilisant l'acétate et l'iodure de nickel(II) on a obtenu des complexes dimères, plan-carrés, ayant les formules: $[Ni_2L_2]$ et $[Ni_2(H_2L)_2I_2] \cdot 2H_2O$, respectivement. Le nitrate conduit à un complexe monomère, $[NiL(NO_3)]Na$, tandis que le chlorure de nickel donne un dimère, $[Ni_2(HL)_2Cl_2] \cdot H_2O$, dans ces deux composés le cation étant penta-coordiné. L'analyse des spectres électroniques a permis la paramétrisation du champ des ligands pour ces complexes.

Introduction

L'intérêt pour la chimie des combinaisons complexes avec des ligands de la classe des hydrazones a augmenté considérablement, grâce à leur activité biologique [1-3]. On a trouvé ainsi que les hydrazones et leurs complexes métalliques possèdent des propriétés antivirales, antibactériennes [4,5], anticonvulsantes [6] et antifongiques [7,8].

Les hydrazones dérivés de 2-hydrazinobenzothiazole et divers aldéhydes aromatiques ont montré une activité biologique encore plus puissante, due à la présence d'un hétérocycle à 5 atomes, condensé avec un noyau benzénique et à une délocalisation π pouvant s'étendre sur la molécule entière [9,10]. Les recherches les plus nombreuses sont concentrées sur les composés des métaux de transition [11-13], mais on a signalé aussi l'obtention des complexes d'aluminium, de germanium ou de plomb [12].

En vue de l'importance pratique, mais aussi théorique de cette classe de combinaisons complexes, on a synthétisé et caractérisé quatre complexes du Ni(II) avec salicylealdéhyde benzothiazolyl hydrazone (H_2L).

En continuant nos recherches sur la paramétrisation du champ des ligands dans les combinaisons complexes des métaux de transition avec des hydrazones [14-17], on a fait une étude approfondie sur les spectres électroniques des complexes obtenus, ce qui nous a

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

permis d'établir la symétrie du polyèdre de coordination et le calcul des paramètres du champ fort dans les complexes plan-carrés.

Partie expérimentale

Tous les réactifs utilisés sont de pureté p.a.

Préparation du ligand. On a préparé le ligand conformément à la méthode de Katz [9], par la réaction de condensation de l'aldéhyde salicylique avec 2- hydrazinobenzothiazole, en quantités équimoléculaires, en méthanol, à reflux (3h). H₂L: p.f. = 262 °C, composé jaune-claire.

2-hydrazinobenzothiazole a été obtenu à partir de 2-mercaptobenzothiazole et hydrate d'hydrazine, en éthanol, en refluxant le mélange réactionnel pendant 10h [18]; p.f. = 199°C.

Préparation des combinaisons complexes. Le complexe [NiL(NO₃)]Na (I) a été préparé par la méthode suivante: on a dissous 1,34 g (0,005 moles) de ligand en 30 ml d'éthanol, à reflux; à cette solution on a ajouté 1,45 g (0,005 moles) de Ni(NO₃)₂·6H₂O, dissous dans la quantité minimale d'éthanol. Aucun changement n'a été observé après une heure de refluxation; en ajustant le pH à 5,5 avec de l'acétate de sodium, un précipité brun se forme presque immédiatement. Après encore une heure de refluxation, on l'a séparé par filtration à vide.

Le complexe [Ni₂(H₂L)₂I₂]₂·2H₂O (II) a été préparé en refluxant pendant 2 heures un mélange formé de 1,34 g (0,005 moles) de ligand dissous en 30 ml d'éthanol et 1,56 g (0,005 moles) de NiI₂ dissous en quantité minimale d'éthanol. Il se forme un précipité jaune, qu'on a séparé par filtration à vide.

La synthèse des complexes [Ni₂L₂] (III) et [Ni₂(HL)₂Cl₂]·H₂O (IV) a été publiée dans un travail antérieur, mais sans faire une caractérisation spectrale détaillée [19]. Les deux complexes sont colorés en rouge foncé et vert, respectivement.

L'analyse élémentaire et les déterminations de conductibilité molaire (en éthanol) donnent les résultats suivants:

[NiL(NO₃)]Na (I): trouvé (%): C, 40,25; N, 13,86; Ni, 14,01. Calculé (%): C, 40,87; N, 13,62; Ni, 14,35; λ_M = 130 Ω⁻¹cm²mol⁻¹.

[Ni₂(H₂L)₂I₂]₂·2H₂O (II): trouvé: C, 28,32; N, 7,20; Ni, 9,72. Calculé: C, 28,00; N, 7,05; Ni, 9,83%; λ_M = 154 Ω⁻¹cm²mol⁻¹.

[Ni₂L₂] (III) : trouvé: C, 51,87; N,13,36; Ni, 18,54. Calculé: C, 51,37; N, 12,84; Ni, 18,04%; λ_M = 45 Ω⁻¹cm²mol⁻¹.

[Ni₂(HL)₂Cl₂]·H₂O (IV) : trouvé: C, 45,42; N,11,62; Ni, 15,77. Calculé: C, 45,10; N, 11,27; Ni, 15,88%; λ_M = 34 Ω⁻¹cm²mol⁻¹.

La détermination de C, H et N a été faite par combustion, avec un appareil Carlo Erba 1180; le métal a été déterminé par analyse gravimétrique.

Les spectres infrarouges (4000–400 cm⁻¹) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Spekord IR M-80 Carl Zeiss Jena. Les déterminations

thermogravimétriques ont été faites dans un intervalle de température compris entre la température ordinaire et 1000°C , à l'aide d'un appareil MOM Q-1500. Les mesuréments de conductibilité ont été réalisés sur un conductomètre Phillips PR 9500, en solution éthanolique 10^{-3}M . Les spectres UV-VIS ($10000\text{-}50000\text{ cm}^{-1}$) ont été enregistrés en réflexion diffuse, à l'aide d'un spectrophotomètre Spekord M-40. Les spectres en infrarouge proche ($1100\text{-}2500\text{ nm}$) 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.

Résultats et discussion

Les résultats de l'analyse élémentaire montrent que les quatre complexes correspondent à un rapport molaire nickel:ligand = 1 :1.

L'étude comparée des spectres dans l'infrarouge du ligand et des complexes a permis d'établir que l'hydrazone peut coordiner à l'ion métallique en deux formes tautomères (Fig. 1).

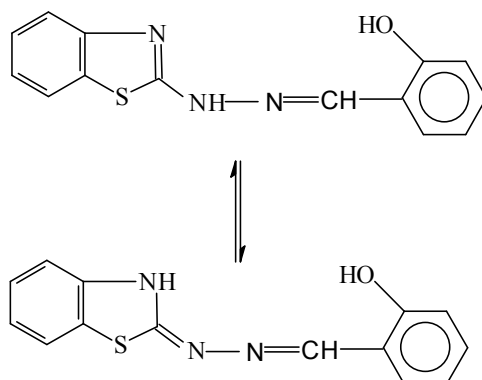


Fig. 1. Formes tautomères du ligand

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

Le spectre infrarouge de ligand présente une absorption intense, à 1617 cm^{-1} , attribuée à la vibration de valence du groupement $\text{C}=\text{N}$ [20-22]. L'abaissement de la fréquence $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ dans les spectres de tous les complexes est d'accord avec la coordination du ligand par les atomes d'azote azométhinique (exo et endocyclique). Le déplacement de la bande due à la vibration $\text{N}-\text{N}$ confirme aussi la coordination des atomes d'azote azométhinique.

Les bandes caractéristiques à la vibration de valence du groupement NH secondaire (3200cm^{-1}) et aux vibrations couplées $\delta_{\text{NH}+\nu_{\text{CN}}}$ (1575 cm^{-1}) subissent des déplacements dans les spectres des complexes II et IV, mais disparaissent dans les spectres des complexes I et III. Cela indique la tautomérisation suivie par la déprotonation du groupement NH dans

les complexes I et III [22-24]. Une bande très intense apparaissant dans leurs spectres en IR à $1511\text{--}1513\text{ cm}^{-1}$ est probablement due au squelette: $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$ [22,24].

Tableau 1. Absorptions caractéristiques en IR pour le ligand et pour les complexes (cm^{-1})*

Vibration	H ₂ L	I	II	III	IV
$\nu_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	3404 m
ν_{OH} phénolique	2923 m	-	2967 m	-	-
ν_{NH}	3200 m	-	3133 m	-	3185 m
$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	1617 ti	1603 i	1601 i	1604 ti	1602 ti
$\delta_{\text{NH}}+\nu_{\text{CN}}$	1575 i	-	1541 ti	-	1550 ti
$\nu_{\text{C}-\text{O}}$ phénolique	1268 m	1277 i	1260 i	1277 mi	1262 i
$\nu_{(\text{ONO})}$ (NO_3)	-	1702 m 1695 m	-	-	-
ν_{NN}	946 m	960 m	954 m	981 m	956 m

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

La bande d'intensité moyenne située à 2923 cm^{-1} dans le spectre du ligand est attribuée à la vibration de valence du groupement OH phénolique associé par des liaisons hydrogène [24]. Cette bande disparaît dans les spectres des complexes I, III et IV, d'accord avec la déprotonation de ce groupement par coordination. Le spectre du complexe II montre que le groupement OH n'est pas coordonné à l'ion métallique, sa bande caractéristique étant seulement déplacée vers des nombres d'onde plus hauts (à cause de la destruction des liaisons hydrogène).

Dans les spectres IR des combinaisons complexes on observe aussi l'apparition de nouvelles bandes, à 3404 cm^{-1} (complexe IV), due à la vibration de valence de la liaison O-H de l'eau [22,24] et à 1702 et 1695 cm^{-1} (complexe I), caractéristiques à l'anion nitrate ligand bidenté [25].

Les nouvelles bandes intenses, apparaissant dans les spectres des complexes II, III et IV à 1229 cm^{-1} , 1249 cm^{-1} et 1232 cm^{-1} , respectivement, sont trouvées être caractéristiques aux espèces dimères [24].

Les observations présentées ci-dessus montrent que l'hydrazone agit comme ligand dibasique tridenté dans les complexes I et III, monobasique tridenté dans le complexe IV et neutre bidenté dans le complexe II.

L'analyse thermique a prouvé la présence de l'eau de cristallisation dans le complexe IV (celle-ci est perdue dans le processus endothermique, avec le maximum à $135\text{ }^\circ\text{C}$) [26]. Le chlore coordonné, dans le même complexe, est éliminé dans un processus endothermique, de maximum à $270\text{ }^\circ\text{C}$ [27]. L'iode (ionique et coordonné – complexe II) est perdu dans un intervalle de température assez large, $260\text{--}360\text{ }^\circ\text{C}$ et $360\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$, correspondant à deux processus endothermiques [27]. La décomposition du ligand organique se produit, dans tous les cas, entre $400\text{--}500$ et $650\text{ }^\circ\text{C}$, dans un processus fortement exothermique. Dans le cas du complexe $[\text{NiL}(\text{NO}_3)]\text{Na}$ la perte de masse observée entre 320 et $400\text{ }^\circ\text{C}$, avec le maximum à $340\text{ }^\circ\text{C}$, correspond au nitrate coordonné [27].

Les déterminations de conductibilité molaire indiquent que les complexes I et II sont des électrolytes 1:1 et 1:2, respectivement, les deux autres étant non-électrolytes.

Les résultats présentés ont permis d'attribuer aux complexes les structures suivantes (Fig. 2):

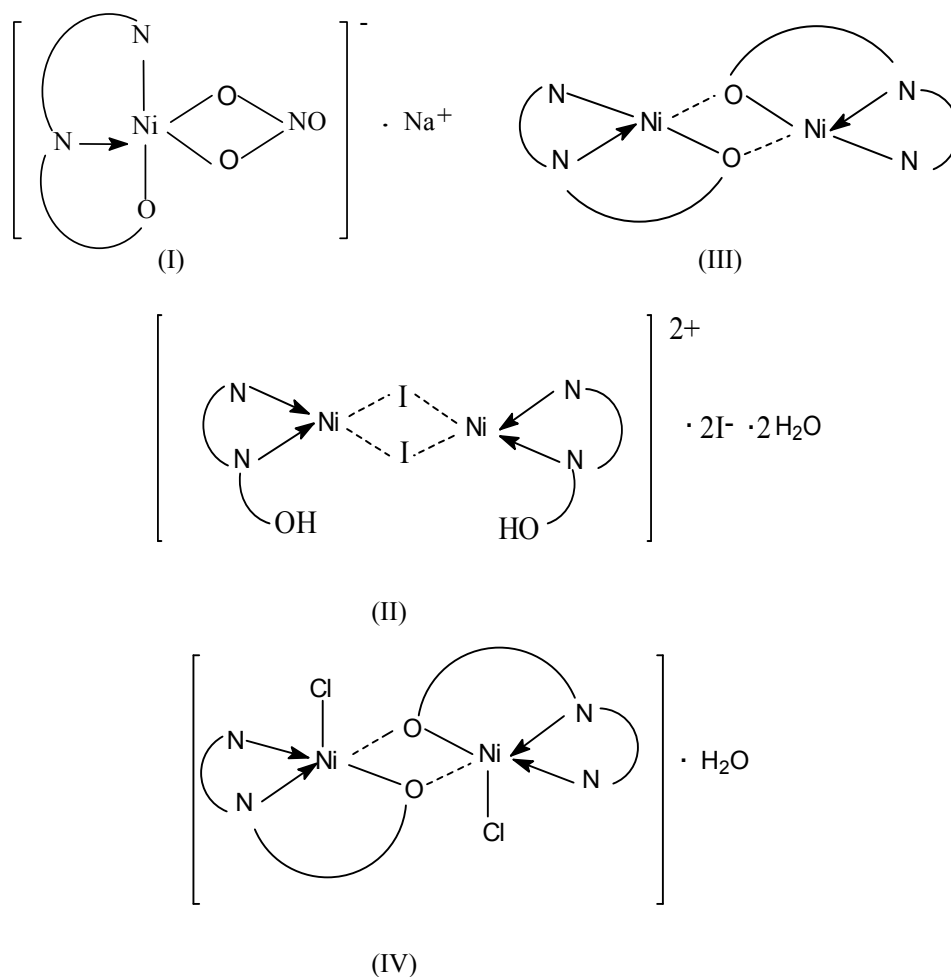


Fig. 2. Structures des complexes

Les déterminations de susceptibilité magnétique à température ordinaire montrent que les complexes I et IV sont paramagnétiques, ayant les valeurs du moment magnétique égales à 3,02 M.B. et 2,80 M.B., respectivement. Les complexes II et III sont diamagnétiques, ce qui indique une géométrie plane-carrée.

La corrélation des données analytiques et spectrales en IR pour les complexes I et IV conduisent à la conclusion que l'ion métallique est penta-coordiné, mais leurs spectres d'absorption dans l'infrarouge proche et ultraviolet-visible diffèrent sensiblement.

La position et l'intensité des bandes dans le spectre du complexe $[\text{NiL}(\text{NO}_3)]\text{Na}$ (I) correspondent à une géométrie de bipyramide triangulaire (symétrie D_{3h}), avec ${}^3E'(F)$ le fondamental orbital [28,29]. Dans cette hypothèse, les bandes observées peuvent être attribuées aux transitions suivantes [28]:

12640 cm^{-1}	${}^3E'(F) \rightarrow {}^3A_1'', {}^3A_2''$
13600 cm^{-1}	${}^3E'(F) \rightarrow {}^3A_2'$
17390 cm^{-1}	${}^3E'(F) \rightarrow {}^3E''(P)$
23800 cm^{-1}	${}^3E'(F) \rightarrow {}^3A_2(P)$

Pour le complexe $[\text{Ni}_2(\text{HL})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (IV) le spectre d'absorption dans l'infrarouge proche montre deux bandes, à 5000 et 9100 cm^{-1} . Quatre autres bandes, dans le visible, se situant à 11760, 16050, 20833 et 24038 cm^{-1} sont encore caractéristiques à une symétrie de pyramide carrée (C_{4v}) [28]. En admettant le terme 3B_1 comme fondamental orbital, on peut attribuer les bandes observées aux transitions suivantes :

5000 cm^{-1}	${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$
9100 cm^{-1}	${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2$
11760 cm^{-1}	${}^3B_1 \rightarrow {}^3B_2$
16050 cm^{-1}	${}^3B_1 \rightarrow {}^3E({}^3T_1, F)$
20833 cm^{-1}	${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2(P)$
24038 cm^{-1}	${}^3B_1 \rightarrow {}^3E(P)$

Dans les complexes II et III, l'ion métallique est tétra-coordiné et leur diamagnétisme est en accord avec une symétrie plane-carrée. Leurs spectres électroniques ne présentent pas de bandes d'absorption au-dessous de 10000 cm^{-1} . Outre les trois bandes attribuées aux transitions permises par le spin, on observe dans le visible une bande supplémentaire, due à la transition interdite : ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ (Tableau 2).

Tableau 2. Transitions électroniques pour les complexes $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{I}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) et $[\text{Ni}_2\text{L}_2]$ (III)

Bandes observées (cm^{-1})		Attributions
II	III	
10200	13755	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$
11365	15948	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$
17700	18512	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$
25000	23419	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$

La résolution du spectre électronique suppose la détermination des paramètres de champ fort, Δ_1 , Δ_2 et Δ_3 , définis ainsi:

$$\Delta_1 = E(b_{1g}) - E(a_{1g}); \quad \Delta_2 = E(b_{1g}) - E(e_g); \quad \Delta_3 = E(b_{1g}) - E(b_{2g})$$

On note que les orbitales anti-liantes se transforme en symétrie D_{4h} comme suit :

$$d_{x^2-y^2} \rightarrow b_{1g}; \quad d_{xy} \rightarrow b_{2g}; \quad d_{xz}, d_{yz} \rightarrow e_g; \quad d_{z^2} \rightarrow a_{1g}$$

Les énergies observées, exprimées en fonctions des paramètres Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 , B et C sont les suivantes [30] :

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}) = \Delta_1 - C;$$

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}) = \Delta_1 + \Delta_2 - 4B - C;$$

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g) = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 - 3B - C;$$

$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}) = \Delta_1 - 3C$$

On assume aussi $C/B = 4$. Les valeurs obtenues pour les paramètres sont comprises dans le Tableau 3.

Tableau 3. Paramètres du champ des ligands pour les complexes plan-carrés (cm^{-1})

Paramètre	II	III
Δ_1	11947	18527
Δ_2	6917	5143
Δ_3	7154	4262
B	146	644

Ces valeurs conduisent à la succession énergétique suivante:

Complexe II : $d_{z^2} < d_{xy} < d_{xz}, d_{yz} < d_{x^2-y^2}$ Complexe III: $d_{z^2} < d_{xz}, d_{yz} < d_{xy} < d_{x^2-y^2}$

Dans le complexe III, la succession énergétique correspond à une géométrie plane-carrée typique, sans aucune interaction dans la direction de l'axe des z. L'inversion énergétique dans le cas du complexe II est due à un champ plus faible créée par l'iode et, probablement, à une contribution π de l'iode à la liaison avec le métal [30].

Conclusions

En utilisant des sels différents, on a préparé quatre combinaisons complexes du Ni(II) avec salicylaldéhyde benzothiazolyl hydrazone. L'analyse des spectres électroniques montre que l'hydrazone crée un champ cristallin intermédiaire, plus fort que les halogènes et permet le calcul des paramètres dans le cas des complexes plan-carrés.

BIBLIOGRAPHIE

1. Dutta, R.L. et Hossain, Md.M. (1985) *J. Sci. Ind. Res.* **44**, 635-74.
2. Singh, N.K., Agrawal, N. et Aggarwal, R.C. (1984) *Indian J. Chem.* **23A**, 1011-5.
3. Holla, B. et Udupa, K.V. (1988) *J. Indian Chem. Soc.* **65**, 524-5.

4. Kumar, A., Sethi, P.D. et Jain, C.J. (1990) *J. Indian Chem. Soc.* **67**, 796-9.
5. Gürsoy, A., Terzioglu, N. et Ötük, G. (1997) *J. Med. Chem.* **32**, 753-7.
6. Popp, F.D. (1984) *J. Heterocyclic Chem.* **21**, 1641-5.
7. Mohan, J. et Pujari, H.K. (1975) *Indian J. Chem.* **13**, 528-9.
8. Gupta, G.D. et Pujari, H.K. (1978) *Indian J. Chem.* **16B**, 329-31.
9. Katz, L., (1951) *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4007- 10.
10. Carp, E. et Toma, A. (1965) *Anal.Univ. Stiint. "Al.I.Cuza", Sect.Chim.* **11C**(1), 67-72.
11. Hamman, A.M., Ibrahim, S.A., Abo Elwafa, M.H., El-Gahami, M.A. et Thabet, W. (1992) *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **22**(9), 1401-16.
12. Tiwari, G.D., Tripathi, A., Tripathi, A., Kumari, Om. et Reddy, M.V. (1994) *J. Indian Chem. Soc.* **71**(2), 755-6.
13. Yusman, T.A., Kochin, S.G., Lukov, V.V., Zaletov, V.G. et Garnovskii, A.D. (1993) *Zhurnal Neorg. Khimii* **38**(5), 863-5.
14. Negoiu, D., Călinescu, M., Emandi, A. et Bădău, E. (1999) *Russ. J. Coord. Chem.* **25**(1), 36-41.
15. Negoiu, D., Călinescu, M., Emandi, A. et Rosu, T. (2000) *South. Braz. J. Chem.* **8**(9), 58-69.
16. Călinescu, M., Emandi, A., Nicolae, A. et Paruta, L. (2000) *South. Braz. J. Chem.* **8**(9), 71-84.
17. Călinescu, M., Emandi, A., Pop, V. et Ion, E. (2002) *J. Univ. Chem. Tech. Met.* **XXXVII**(5), 107-14.
18. Boggust, W.A. et Cocker, W. (1949) *J. Chem. Soc.*, 355-62.
19. Călinescu, M., Ion, E., Emandi, A., Serban, I., Negoiu, D. et Georgescu, R. (2000) *Proc.V. « 12th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering »*, 362-7.
20. Agarwala, B.V. et Reddy, P.S.N. (1990) *Acta Chim. Hung.* **127**(2), 269-75.
21. Lal, K. et Malhotra, S.R. (1985) *Rev.Roum.Chim.* **30**(5), 395-400.
22. Singh, H.R. et Agarwala, B.V. (1988) *J. Indian Chem. Soc.* **65**, 591-3.
23. Adediran Mesubi, M. et Ayo Omotowa, B. (1993) *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.* **23**(3), 435-51.
24. Dwivedi, K., Agarwala, B.V. et Dey, A.K. (1988) *J. Indian Chem. Soc.* **65**, 461-3.
25. Lever, A.B.P. (1970) *Canad. J. Chem.* **49**, 1957-63.
26. Obadovic, D.Z., Petrovic, D.M., Leovac, V.M. et Caric, S. (1990) *J. Thermal. Anal.* **36**, 99-108.
27. Tossidis, I.A., Bolos, C.A. et Christofides, A. (1989) *J.Thermal.Anal.* **35**, 1339-50.
28. Furlani, C. (1968) *Coordin. Chem. Rev.* **3**, 141-67.
29. Ciampolini, M. et Nardi, N. (1967) *Inorg. Chem.* **6**(3), 445-9.
30. Lever, A.B.P. (1984) **Inorganic Electronic Spectroscopy** (second edition), Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 535-42.