



HAL
open science

Chlorocomplexes du cuivre(II) dans le propan-1-ol et le butan-2-ol. Effet de la position du groupement OH.

F. Djabi, J. Meullemeestre, F. Vierling, G. Bouet, Mustayeen A. Khan

► To cite this version:

F. Djabi, J. Meullemeestre, F. Vierling, G. Bouet, Mustayeen A. Khan. Chlorocomplexes du cuivre(II) dans le propan-1-ol et le butan-2-ol. Effet de la position du groupement OH.. Bulletin de la Societe Chimique de France, 1994, 131, pp.53-57. hal-03175702

HAL Id: hal-03175702

<https://univ-angers.hal.science/hal-03175702>

Submitted on 31 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Chlorocomplexes du cuivre(II) dans le propan-1-ol et le butan-2-ol. Effet de la position du groupement OH

Fadila Djabi^a, Jean Meullemestre^b, François Vierling^b,
Gilles Bouet^c, Mustayeen Ahmed Khan^{c*}

^a Laboratoire d'Electrochimie, Institut de Chimie Industrielle,
Université Ferhat Abbas, DZ - 19000 Sétif, Algérie;

^b Laboratoire de Chimie Physique, EHICS, URA CNRS 405, Université Louis Pasteur,
1 rue Blaise Pascal, F - 67000 Strasbourg, France;

^c Laboratoire de Chimie de Coordination, Université d'Angers,
Faculté de Pharmacie, 16 Boulevard Daviers, F - 49100 Angers, France

(reçu le 12 juillet 1993, accepté le 8 octobre 1993)

Summary – Copper(II) chlorocomplexes in propan-1-ol and butan-2-ol. Effect of the position of the OH group. A spectrophotometric study of copper(II) chlorocomplexes was carried out at 25°C and constant ionic strength of 1 M. Four mononuclear complexes were identified and their overall stability constants calculated as $\log \beta_1 = 4.0$; $\log \beta_2 = 7.0$; $\log \beta_3 = 8.6$ and $\log \beta_4 = 9.6$ in propan-1-ol and as $\log \beta_1 = 4.5$; $\log \beta_2 = 8.0$; $\log \beta_3 = 9.8$ and $\log \beta_4 = 10.5$ in butan-2-ol. The electronic spectra of all of these species in these solvents are reported here for the first time. This study confirms earlier results that the stability constants of these complexes increase with the molar molecular weight of the solvent and we further report here that the position of the alcoholic function has no significant effect on either the stability or the electronic spectra in this system.

equilibrium constants / electronic spectra / copper(II) / alcohols

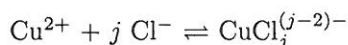
Introduction

Nous avons récemment publié les résultats des travaux sur les halogénocomplexes du cuivre(II) en milieu alcoolique : méthanol (MeOH) [1], éthanol (EtOH) [2], propan-2-ol (PrOH-2) [3] et butan-1-ol (BuOH-1) [4]. Nous ne détaillerons pas ici une étude bibliographique de ces systèmes car nous l'avons déjà donnée de façon approfondie dans nos précédents articles [1, 2], mais nous citons ici les travaux importants et significatifs dans ce domaine : Matsuo [5], Wendling [6] et Libus [7] pour les solutions aqueuses, et dans des milieux organiques tels que l'acétonitrile [8], l'acide acétique [9], le carbonate de propylène [10], le diméthylformamide [11], le diméthylsulfoxyde [12], le nitrométhane [13], le phosphate de tributyle [14] et le phosphate de triméthyle [15].

Ces complexes ont été étudiés dans différents alcools afin de déterminer le nombre d'espèces présentes dans la solution, de calculer les constantes de formation ainsi que les spectres électroniques individuels et d'étudier finalement l'effet du solvant sur ces propriétés dans les alcools.

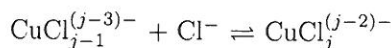
Nous avons déjà décrit l'effet du solvant sur la stabilité de ces halogénocomplexes en passant de MeOH à BuOH-1 et nous avons alors conclu que la stabilité des chloro et des bromocomplexes est une fonction croissante de la masse moléculaire des alcools; ainsi, les complexes présentent une stabilité plus grande dans BuOH-1 que dans MeOH. Cependant, cette conclusion partielle n'est fondée que sur MeOH, EtOH, PrOH-2 et BuOH-1, ce qui pouvait laisser espérer que la même linéarité apparaîtrait en complétant avec le PrOH-1. Nous voulons donc préciser ici l'effet sur la stabilité et sur les spectres électroniques des complexes en fonction de la position du groupement alcool sur la chaîne carbonée. Pour cela, nous avons complété la série précédente des alcools en utilisant comme solvants le propan-1-ol pour finir la série des premiers alcools primaires et le butan-2-ol pour rechercher l'effet éventuel de la position du groupement hydroxyle dans les propanols et les butanols.

Nous avons donc considéré l'équilibre suivant :



* Correspondance et tirés à part

caractérisé par la constante globale de stabilité β_j . Remarquons qu'à ces constantes globales de formation correspondent les constantes successives de formation K_j des équilibres :



avec : $K_j = \beta_j / \beta_{j-1}$.

Partie expérimentale

Les réactifs utilisés, la méthode de préparation des solutions et leur dosage ainsi que toutes les autres conditions expérimentales sont identiques à celles décrites pour nos précédents travaux [1-4].

Les mesures d'absorption des différentes solutions ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 17D (Varian) et d'un ensemble d'acquisition de données (Interface Cary et télétype Periferic ZIP 30 ASR). Les cuves spectrophotométriques sont en quartz «Suprasil» et leur trajet optique varie de 0,2 à 4 cm. Les mesures sont effectuées à force ionique constante (1 M) et à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ et l'interprétation numérique sur un ordinateur IBM 3081 D du centre de calcul de l'Université de Strasbourg.

Résultats et discussion

L'évolution des spectres électroniques expérimentaux des chlorocomplexes du cuivre(II) en fonction de la concentration en ligand dans PrOH-1 et BuOH-2 est donnée sur les figures 1 et 2 respectivement. Dans les deux solvants nous trouvons une bande d'intensité élevée vers 290 nm avec un second maximum d'absorption dans le visible centré sur 400 nm. Dans le proche

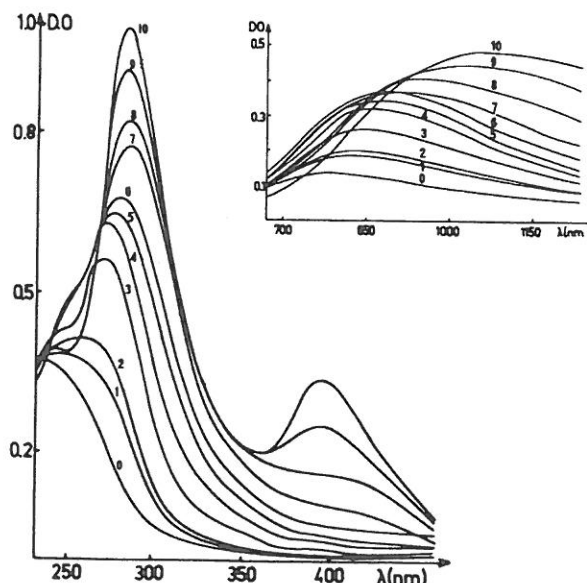


Fig 1. Spectres d'absorption représentatifs des solutions de perchlorate de cuivre(II) en présence de mélanges Li^+ (Cl^- , ClO_4^-) 1 M en milieu PrOH-1.

$[\text{Cu(II)}] = 9,8 \cdot 10^{-4}$ M

Spectres/ $[\text{Cl}^-]$ M : 0/0; 1/0,0004 ; 2/0,0006; 3/0,0015; 4/0,003; 5/0,006; 6/0,01; 7/0,04; 8/0,1; 9/0,4; 10/1,0.

Trajet optique : UV-visible : 0,2 cm; proche IR : 4 cm.

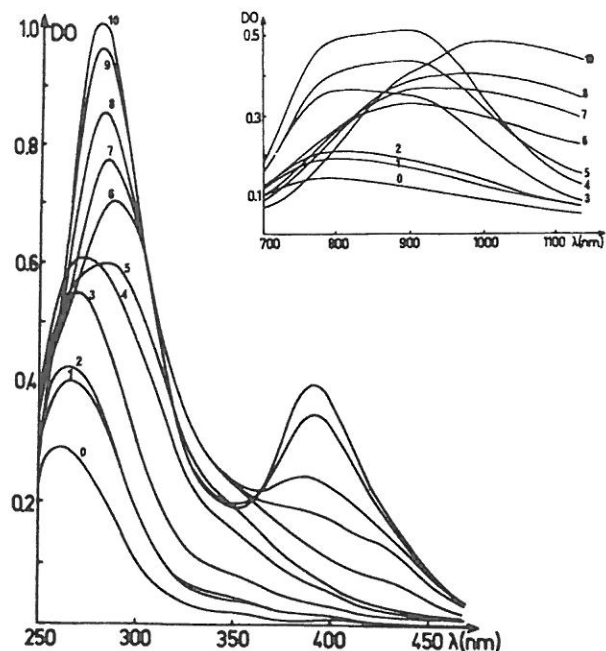


Fig 2. Spectres d'absorption représentatifs des solutions de perchlorate de cuivre(II) en présence de mélanges Li^+ (Cl^- , ClO_4^-) 1 M en milieu BuOH-2.

$[\text{Cu(II)}] = 9,8 \cdot 10^{-4}$ M

Spectres/ $[\text{Cl}^-]$ M : 0/0; 1/0,0004 ; 2/0,0006; 3/0,001; 4/0,002; 5/0,003; 6/0,01; 7/0,04; 8/0,06; 9/0,1; 10/1,0.

Trajet optique : UV-visible : 0,2 cm; proche IR : 4 cm.

infrarouge, il apparaît une bande vers 1100 nm. Nous pouvons remarquer que l'évolution des spectres dans l'UV-visible est très semblable dans les deux solvants, alors qu'ils diffèrent nettement dans le proche infrarouge.

Pour déterminer le nombre minimal d'espèces absorbantes présentes dans la solution [16], nous avons dressé un tableau des absorbances mesurées des différentes solutions de concentrations variables en chlorure et à plusieurs longueurs d'onde. Dans un second temps, nous avons calculé les constantes de formation successives et globales pour toutes les espèces. La méthode générale de calcul et les expressions mathématiques ont été décrites en détail dans nos précédentes publications [17, 18].

L'analyse du rang de la matrice [16] indique ici la présence de quatre complexes dans chaque solvant. Compte tenu des conditions expérimentales, la présence de complexes plurinucléaires est négligeable et nous n'envisagerons donc que la formation de complexes mononucléaires successifs. Nous avons rassemblé dans le tableau I les meilleures constantes de stabilité calculées pour les deux solvants.

L'intervalle d'incertitude sur les valeurs des constantes d'équilibre est d'environ 8%. En effet, dans le cas de la résolution par les moindres carrés, linéaires ou non, la fonction à minimiser est assimilable à un paraboloïde à n dimensions autour de son minimum et, on cherche le domaine de dispersion de ses paramètres dans lequel la probabilité de les trouver est de 95% [19], c'est-à-dire le domaine somme minimum $S_m \pm 4\sigma^2$.

Tableau I. Constantes de stabilité globales des chlorocomplexes du cuivre(II) en milieu PrOH-1 et BuOH-2 et écart-type σ .

Constante	Solvant	
	PrOH-1	BuOH-2
β_1	$1,0 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$
β_2	$9,3 \cdot 10^6$	$9,3 \cdot 10^7$
β_3	$3,8 \cdot 10^8$	$5,7 \cdot 10^9$
β_4	$4,4 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^{10}$
σ_{uv-vis}	0,051	0,047
σ_{ir}	0,064	0,129
$\langle \sigma \rangle_t$	0,057	0,091

L'écart-type total $\langle \sigma \rangle_t$ est de 0,057 dans PrOH-1 mais de 0,091 dans BuOH-2. Cette moins bonne précision dans ce dernier cas est due, à notre avis, à l'interférence de paires d'ions au sein de la solution. En effet, la permittivité de PrOH-1 est de 20,1, tandis que celle de BuOH-2 est de 15,8. Or cette valeur est très proche de la valeur limite de la constante diélectrique ($\epsilon < 15$) généralement admise pour qu'un solvant soit classé comme non-dissociant. Dans un tel solvant, il n'apparaîtrait pas d'ions mais des paires d'ions ou des agrégats ioniques.

A partir des valeurs des constantes du tableau I, nous avons calculé les spectres électroniques, individuels de toutes les espèces présentes dans la solution. A titre d'illustration, nous présentons à la figure 3 les spectres en milieu propan-1-ol et les principales bandes d'absorption caractéristiques dans les deux alcools sont résumées dans le tableau II.

Tableau II. Coordonnées des maxima d'absorption des chlorocomplexes du cuivre(II) dans PrOH-1 et BuOH-2 (ép = épaulement).

Complexe	Solvant	
	PrOH-1 λ_{max} en nm (ϵ_{max} en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	BuOH-2 λ_{max} en nm (ϵ_{max} en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
Cu^{2+}	230 (1810) 800 (30)	260 (1450) 820 (34)
$CuCl^+$	270 (2900) 840 (64)	270 (3180) 830 (92)
$CuCl_2$	280 (3380) 900 (86)	260 ép 295 (3300) 920 (98)
$CuCl_3^-$	295 (3850) 425 (265) 900 (93)	290 (3995) 420 (850) 920 (76)
$CuCl_4^{2-}$	290 (4750) 400 (1540) 1080 (116)	290 (5240) 395 (2170) 1100 (130)

Nous pouvons noter que le complexe tétracoordiné présente, dans les deux solvants, une bande de transition $d-d$ dans le proche infrarouge vers 1100 nm, position communément admise pour une structure de symétrie D_{2d} . Ainsi l'ion $CuCl_4^{2-}$ aurait dans les deux alcools une structure tétraédrique légèrement aplatie.

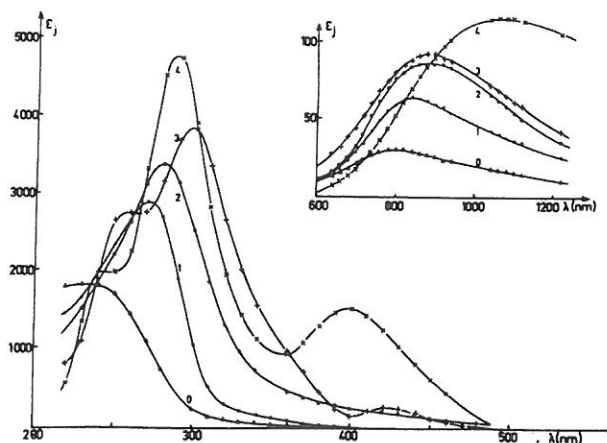


Fig 3. Spectres électroniques calculés des chlorocomplexes du cuivre(II) en milieu propan-1-ol. 0 : Cu^{2+} ; 1 : $CuCl^+$; 2 : $CuCl_2$; 3 : $CuCl_3^-$; 4 : $CuCl_4^{2-}$.

Par ailleurs, les degrés de formation α_j des chlorocomplexes sont très voisins dans les deux solvants aussi ne présentons nous ici que les courbes de répartition obtenues dans le propan-1-ol (fig 4).

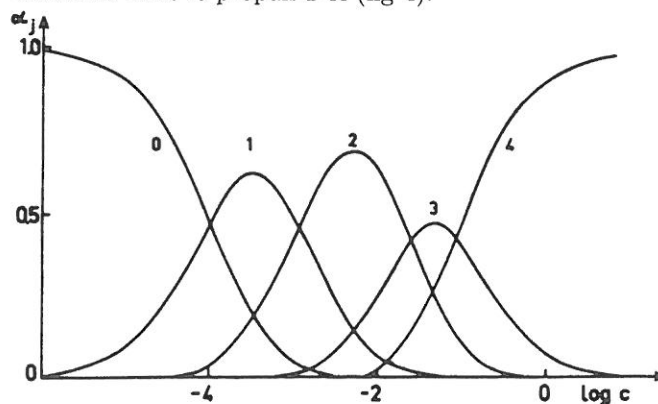


Fig 4. Degrés de formation (PrOH-1) des chlorocomplexes du cuivre(II) α_j en fonction du logarithme de la concentration en chlorure libre : c . (Domaine expérimental : $0,004 < c < 1 M$).

Avec ces valeurs que nous venons de donner, nous pouvons désormais comparer la stabilité et les spectres électroniques des chlorocomplexes du cuivre dans les deux propanols d'une part et dans les deux butanols d'autre part. Dali [3] et Bentouhami [4] ont dressé un tableau des coordonnées des maxima d'absorption des halogénocomplexes du cuivre(II) dans PrOH-2 et BuOH-1 respectivement. Une comparaison avec les résultats ci-dessus montre que dans PrOH-1 et PrOH-2 ainsi que dans BuOH-1 et BuOH-2, les maxima dans l'UV-visible se retrouvent à ± 5 à 10 nm et à ± 50 nm dans le proche infrarouge.

Une comparaison des constantes de stabilité peut donner, à première vue, une impression de valeurs nettement différentes de ces mêmes complexes dans le même alcool selon qu'il soit primaire ou secondaire. Nous avons regroupé dans le tableau III les logarithmes décimaux des constantes globales et des constantes successives de stabilité dans les quatre solvants.

- 4 Bentouhami E, Khan MA, Meullemeestre J, Vierling F, *Polyhedron* (1992) 11, 2179
- 5 Matsuo S, *J Chem Soc Jpn* (1961) 82, 1330
- 6 Wendling E, Benali-Baitich O, Yaker G, *Rev Chim Minér* (1971) 8, 559
- 7 Libus Z, *Inorg Chem* (1973) 12, 2972
- 8 Sestili L, Furlani C, Ciana A, Garbassi F, *Electrochim Acta* (1970) 15, 225
- 9 Sawada K, Ohtaki H, Tanaka M, *J Inorg Nucl Chem* (1972) 34, 3455
- 10 Scharff JP, *Bull Soc Chim Fr* (1972) 1, 413
- 11 Katzin LI, *J Chem Phys* (1962) 36, 3034
- 12 Ahrland S, Blauenstein P, Tagesson B, Tuhtar D, *Acta Chem Scand* (1980) A34, 265
- 13 Furlani C, Morpurgo G, *Theor Chim Acta* (1963) 1, 102
- 14 Belousov EA, Mironov VE, Alavyaimikov AA, Konstantinova KK, *Russ J Phys Chem* (1974) 48, 892
- 15 Baaz M, Gutmann V, Hampel G, Masaguer I, *Monatsh Chem* (1962) 93, 1416
- 16 Hugus ZZ, El Awady AA, *J Phys Chem* (1971) 75, 2957
- 17 Elleb M, Meullemeestre J, Schwing MJ, Vierling F, *Inorg Chem* (1980) 19, 2699
- 18 Vierling F, Schwing MJ, Meullemeestre J, *Spectra 2000* (1982) 79, 25
- 19 Bye J, Hugel R, Schorsch G, Strosser R, *Bull Soc Chim Fr* (1964) 1146