



Halogénocomplexes de cuivre(II) en milieu éthanol anhydre.

Salah Chafaa, Tahar Douadi, Mustayeen A. Khan, Jean Meullemestre, Marie-José Schwing, François Vierling.

► To cite this version:

Salah Chafaa, Tahar Douadi, Mustayeen A. Khan, Jean Meullemestre, Marie-José Schwing, et al.. Halogénocomplexes de cuivre(II) en milieu éthanol anhydre.. New Journal of Chemistry, 1991, 15 (1), pp.39-46. hal-03166536

HAL Id: hal-03166536

<https://univ-angers.hal.science/hal-03166536>

Submitted on 12 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.

HALOGÉNOCOMPLEXES DE CUIVRE (II) EN MILIEU ÉTHANOL ANHYDRE

Salah Chafaa et Tahar Douadi

Laboratoire d'Électrochimie, Institut de Chimie, Université de Sétif, Sétif, Algérie.

Mustayeen A. Khan, Jean Meullemeestre, Marie-José Schwing et François Vierling

Laboratoire de Chimie Physique, EHICS, URA CNRS n° 405, Université Louis-Pasteur, Strasbourg, France.

Reçu le 10 avril, accepté le 12 juin 1990.

ABSTRACT. — The complexation of Cu^{2+} by X^- ions, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), is investigated spectrophotometrically at 25 °C in anhydrous ethanol using Li^+ ($\text{X}^-, \text{ClO}_4^-$) electrolyte mixtures maintained at 1 M constant ionic strength where the halide analytical concentration increase from 0 up to 1 mol L^{-1} . The numerical analysis of a large set of absorption spectra covering the UV, visible and near IR demonstrate the simultaneous existence of four successive mononuclear halogenocomplexes, CuX^+ , CuX_2 , CuX_3^- and CuX_4^{2-} . The study of the apparent overall formation constants of these complexes measured in different dissociating or non-dissociating protic solvents shows a regular decrease of their stability with the dielectric constant of the solvents. The individual electronic spectra of the halogenocomplexes are calculated for the first time. In anhydrous ethanol, the $d-d$ transition bands calculated for these copper(II) complexes indicate a square planar configuration (D_{4h}) for the CuCl_4^{2-} ion and a flattened tetrahedral configuration (D_{2d}) for CuBr_4^{2-} , consistent with all the structural results of the solid state.

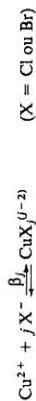
Introduction

La formation des halogénocomplexes de cuivre (II) constitue une superposition d'équilibres de coordination bien connue en solution aqueuse et dans les milieux organiques. Elle résulte de l'addition progressive de l'ion halogénure à l'ion Cu^{2+} et nécessite l'étude de domaines de concentrations élevées en ions halogénures si l'on veut obtenir une formation suffisamment appréciable du tétrahalogénocomplexe. Peu de travaux effectués en solution ont cependant conduit à des conclusions quantitatives valables sur le nombre et la nature, la stabilité, les spectres électroniques et la structure de ces complexes en solution. En milieu aqueux la stabilité de ces complexes reste faible^{1,2} ($0 < \log \beta_j < 2$), tandis que dans les solvants non aqueux, aprotiques dissociants ou non, la banque de données établie récemment dans notre laboratoire montre une stabilisation importante des chlorocomplexes $\text{CuCl}_j^{(j-2)-}$ ^{3,4}.

Dans cette étude les propriétés thermodynamiques et spectroscopiques des chloro- et bromocomplexes en milieu protique sont établies à partir de mesures spectrophotométriques UV, visible et proche IR. La méthode spectrophotométrique et l'interprétation multilongueur d'onde des mesures, mises au point par deux d'entre nous⁵, sont les seules utilisables pour atteindre simultanément les constantes de stabilité et les spectres électroniques individuels de ces complexes. Par ailleurs, l'exploitation des mesures dans le proche IR permet d'établir les structures par comparaison à l'état solide. Outre l'intérêt théorique de ces études, il est possible de déterminer l'abondance relative, dans les milieux étudiés, des espèces complexes utilisées pour leurs propriétés catalytiques en synthèse organique.

la présence exclusive des quatre premiers halogénocomplexes en déterminant simultanément leurs constantes de formation et leurs spectres électroniques individuels.

Nous reportons dans cet article les conclusions de notre étude sur les halogénocomplexes de cuivre (II) en milieu éthanol anhydre à 25 °C et à force ionique constante égale à 1 M ; les équilibres successifs, de constantes apparentes globales β_j , peuvent s'écrire :



Les mesures ont été effectuées par spectrophotométrie d'absorption dans les domaines UV, visible et proche IR. L'originalité de cette étude réside dans deux aspects particuliers : l'exploration du champ expérimental le plus large possible (limité par la solubilité des sels dans le solvant considéré), d'une part, la détermination numérique simultanée à partir de tous les spectres d'absorption des constantes de stabilité et des spectres électroniques individuels des complexes, d'autre part.

Partie expérimentale

Les mesures des absorbances ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 17D (Varian) et d'un ensemble d'acquisition de données (Interface CARY et télétype PERIFERIC ZIP 30ASR). Les cuves spectrophotométriques utilisées sont en quartz SUPRASIL d'épaisseur optique de 0,2 et 2 cm. La température est maintenue constante à $25,0 \pm 0,1$ °C. L'interprétation numérique a été effectuée sur ordinateur IBM 3081D.

L'éthanol, utilisé sans traitement particulier, est le produit commercial Merck p.a. 99,98 %. Les solutions mères sont préparées à partir de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), LiClO_4 et LiCl (p.a. Fluka) et LiBr (p.a. Merck). Le cuivre a été dosé par une solution d'EDTA (Titriplex III, Merck) à pH 8 en présence de murexide selon la méthode préconisée par Flaschka⁶. La force ionique des mélanges $\text{Cu}(\text{II})$ - LiX , LiClO_4 est maintenue constante à une valeur égale à 1 M. La formation de complexes plurinucléaires est empêchée en gardant la concentration analytique en cuivre toujours nettement inférieure à celle du ligand, seule la prise en compte de complexes mononucléaires étant envisagée au niveau de l'interprétation. Pour limiter l'évolution des solutions au cours du temps qui se traduit par des variations non négligeables de l'absorption, surtout dans le cas des solutions de bromure, l'enregistrement des spectres est réalisé immédiatement après addition du cuivre (II) aux mélanges (LiX , LiClO_4).

Résultats et discussion

SPECTRES EXPÉRIMENTAUX

Nous avons représenté sur les figures 1 et 2 les spectres d'absorption de solutions éthanoliques de cuivre (II) en présence de mélanges LiCl , LiClO_4 et LiBr , LiClO_4 respectivement. L'ion Cu^{2+} solvato a une bande d'absorption en-dessous de 230 nm dont la position n'est pas clairement définie compte tenu des interactions entre les sels de fond et le solvant ; dans le proche IR, sa bande d'absorption caractéristique, de très faible intensité, se situe à 790-800 nm, identique à celle observée dans l'eau¹⁷ ou dans d'autres solvants¹⁸. L'addition de l'ion halogénure produit un déplacement bathochrome et une augmentation régulière de l'intensité des bandes d'absorption.

En milieu chlorure (fig. 1) les modifications de l'absorption se traduisent par la formation d'une bande principale UV de forte intensité se déplaçant entre 250 et 290 nm. Une deuxième

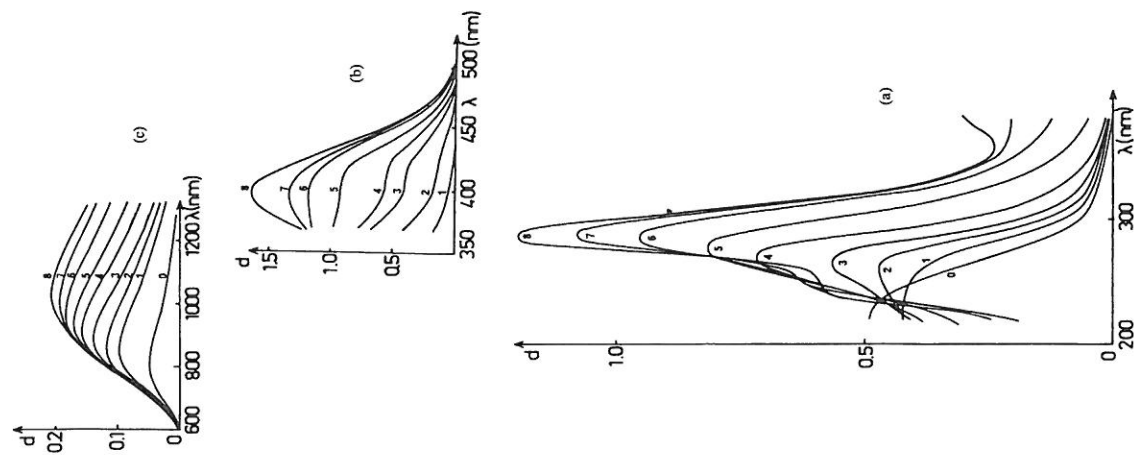


Figure 1. — Spectres d'absorption des solutions de perchlorate de cuivre (II) en présence de mélanges Li^+Cl^- , $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$ 1 M en milieu éthanol anhydre.
 $[\text{Cu}(\text{II})] = 2,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (vis, IR).
 $l = 1 \text{ cm}$ (UV, vis) ; 2 cm (IR).
 Spectres/C (mol L^{-1}) :

(a) : 0,0, 1,0/0,0025, 2,0/0,005, 3,0/0,01, 4,0/0,02, 5,0/0,02, 6,0/0,10, 7,0/0,40/1,0
 (b) 1,0/0,04, 2,0/0,02, 3,0/0,06, 4,0/1, 5,0/2, 6,0/4, 7,0/6, 8,1/0
 (c) 0,0, 1,0/0,01, 2,0/0,04, 3,0/0,10, 4,0/0,4, 5,0/1, 6,0/2, 7,0/6, 8,1/0.

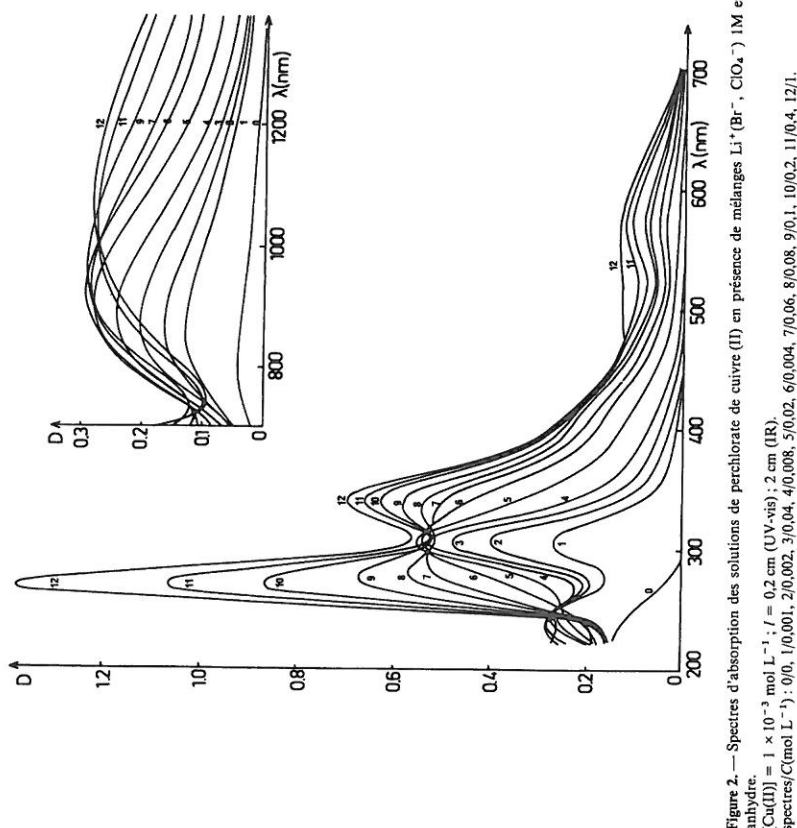


Figure 2. — Spectres d'absorption des solutions de perchlorate de cuivre (II) en présence de mélanges $\text{Li}^+(\text{Br}^-, \text{ClO}_4^-)$ 1M en milieu éthanol anhydre.
 $[\text{Cu(II)}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $l = 0.2 \text{ cm}$ (UV-vis); 2 cm (IR).
 Spectres/C(mol L^{-1}): 0/0, 1/0,001, 2/0,002, 3/0,004, 4/0,008, 5/0,02, 6/0,004, 7/0,006, 8/0,008, 9/0,1, 10/0,2, 11/0,4, 12/1.

bande d'absorption d'intensité moitié se dessine aux environs de 400 nm lorsque le rapport des concentrations Cl/Cu devient supérieur à 60. Ces variations rendent compte de la formation de plusieurs espèces dont les bandes d'absorption principales sont très voisines et laissent entrevoir pour l'espèce la plus coordonnée (CuCl_4^{2-}) un deuxième maximum caractéristique aux environs de 400 nm. Dans le proche IR (fig. 1c) les maxima d'absorption se déplacent de l'ordre de 200 nm lorsque la concentration du ligand augmente jusqu'à 1 mol L^{-1} ; ils restent cependant assez nettement en-dessous de 1 100 nm signifiant une invariance de structure des chlorocuprates en milieu EtOH ²⁷.

En milieu bromure (fig. 2) l'évolution des spectres d'absorption en fonction de la concentration de l'ion bromure est un peu plus compliquée. Une seule bande d'absorption (305 nm) caractérise les premiers bromocuprates. Lorsque C dépasse 0,02 mol L^{-1} , le maximum précédent se scinde en deux parties nettement séparées aboutissant pour les concentrations les plus élevées en bromure à deux maxima, l'un de forte intensité à 275 nm, l'autre d'intensité moitié à 335 nm; en même temps se développe une bande d'absorption dans le visible dont le maximum très étendu se situe aux environs de 570 nm. En conséquence, l'ion le plus fortement coordonné (CuBr_4^{2-}) a trois bandes d'absorption caractéristiques. L'évolution des bandes de transition $d-d$ dans le proche

Tableau I. — Constantes de stabilité des halogénocomplexes du Cu(II) en milieu EtOH calculées pour les modèles (1, 2, 3) et (1, 2, 3, 4).

	(N, L)	(1, 2, 3), $n = 3$	(1, 2, 3, 4), $n = 4$
$\beta_j (\text{CuCl}_j^{2-j})$			
1		$(1,3 \pm 0,6) \times 10^3$	$(1,8 \pm 1,7) \times 10^3$
2		$(4,8 \pm 2,1) \times 10^4$	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^5$
3		$(6,3 \pm 3,0) \times 10^5$	$(6,3 \pm 3,0) \times 10^5$
4		—	$(1,9 \pm 1,7) \times 10^6$
$\langle \sigma \rangle_{av}$ (18, 15)		0,041	0,024
$\langle \sigma \rangle_{av-vib}$ (16, 10)		0,083	0,033
$\langle \sigma \rangle_{vib}$ (12, 10)		0,072	0,049
$\langle \sigma \rangle$		0,066	0,038
$\beta_j (\text{CuBr}_j^{2-j})$			
1		$(9,7 \pm 4,1) \times 10^3$	$(9,2 \pm 9,0) \times 10^4$
2		$(4,9 \pm 2,3) \times 10^5$	$(5,8 \pm 4,9) \times 10^7$
3		$(6,7 \pm 2,4) \times 10^6$	$(1,7 \pm 0,8) \times 10^8$
4		—	$(2,2 \pm 1,0) \times 10^{10}$
$\langle \sigma \rangle_{av-vib}$ (18, 48)		0,069	0,048
$\langle \sigma \rangle_{vib}$ (18, 18)		0,039	0,029
$\langle \sigma \rangle$		0,063	0,043

La recherche des meilleures valeurs de constantes de stabilité β_j et des coefficients d'extinction spécifique ϵ_j est effectuée à l'aide d'une méthode de Marquardt ⁸. Au cours de l'affinement des β_j , les ϵ_j sont recalculés à chaque itération par une méthode de moindres carrés linéaires pour toutes les longueurs d'onde ainsi que les résidus $r_{ij} = (d_{exp} - d_{calc})/d_{exp}$ pour l'ensemble des mesures (N, L). Dans le tableau I sont reportées les valeurs des β_j calculées pour chaque modèle théorique ainsi que les moyennes quadratiques $\langle \sigma \rangle_{av}$ et $\langle \sigma \rangle$, d'un ensemble de mesures (N, L) et pour la totalité des mesures respectivement :

$$\langle \sigma \rangle_{av}^2 = (\sum L \times \langle \sigma \rangle^2) / (N \times n)$$

$$\langle \sigma \rangle^2 = (\sum L \times \langle \sigma \rangle^2) / (N \times n)$$

Etant donné la précision expérimentale des mesures spectrophotométriques et la méthode d'interprétation simultanée des absorbances réparties sur la totalité du domaine des longueurs d'onde, la valeur du critère numérique significative d'un bon modèle se situe en générale en dessous de 5 %. La différence de la valeur de $\langle \sigma \rangle$ résultant uniquement de la détermination d'un nombre plus important de paramètres β_j trois pour le modèle (1, 2, 3), quatre pour le modèle (1, 2, 3, 4) est de l'ordre de 1 à 2 %. Quel que soit le système physicochimique considéré, la moyenne quadratique $\langle \sigma \rangle$ est nettement plus faible pour le modèle à quatre complexes et se situe en dessous de 5 %; l'écart par rapport au $\langle \sigma \rangle$ correspondant au modèle à trois complexes est significativement différent. Compte tenu des conditions expérimentales qui excluent toute formation d'espèces plurinucléaires, la meilleure interprétation numérique de ces équilibres est la prise en compte de quatre halogénocomplexes successifs dont les logarithmes des constantes de stabilité sont respectivement $\log \beta_1 = 3,3$, $\log \beta_2 = 6,1$, $\log \beta_3 = 7,8$, $\log \beta_4 = 8,3$ pour les chlorocuprates et $\log \beta_1 = 4,9$, $\log \beta_2 = 7,8$, $\log \beta_3 = 9,2$, $\log \beta_4 = 10,3$ pour les bromocuprates.

Les intervalles d'incertitude (tabl. I) sont calculés dans l'approximation du fond de paraboloïde et leurs valeurs relativement élevées, pour certaines constantes, résultent de

la méthode d'étude utilisée. Ce résultat numérique est bien connu des physicochimistes interprétant des superpositions d'équilibres par spectrophotométrie.

L'expérience acquise au cours de l'étude des halogénocomplexes de cuivre (II) dans différents solvants ^{3,8} nous permettait de prévoir l'existence de quatre espèces complexes dans l'éthanol anhydre. Le résultat numérique est confirmé par l'étude des spectres électroniques.

SPECTRES ÉLECTRONIQUES INDIVIDUELS

Nous avons représenté sur les figures 3 et 4 les spectres électroniques individuels des chloro- et bromocuprates de cuivre (II) dans l'éthanol anhydre. Les coordonnées calculées des maxima d'absorption des halogénocomplexes en milieu EtOH anhydre sont rassemblées dans le tableau II. De façon générale, les spectres des chlorocuprates sont caractérisés par une seule bande principale dans l'UV situé entre 270 et 290 nm à laquelle s'ajoute pour le tétrachlorocuprate une deuxième bande principale à 400 nm; par contre pour les bandes de transfert de charge des bromocuprates, on observe deux maxima d'absorption d'inégale intensité dans l'UV entre 240 et 340 nm auxquels s'ajoute, pour le tétrabromocuprate, une bande d'absorption très large centrée aux alentours de 575 nm. Dans le proche infrarouge, les transitions $d-d$ sont caractérisées par une seule bande d'absorption très large de faible intensité, quel que soit le complexe envisagé.

Le spectre d'une solution éthanolique de perchlorate de cuivre présente un maximum en dessous de 220 nm et la bande d'absorption bien connue à 790-800 nm caractéristique de la configuration carré-plan du cuivre ^{3,4}.

Les mono- et dichlorocuprates ont une bande d'absorption dans l'UV à 270 nm (2340), 3160 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ et une bande de transition $d-d$ respectivement à 860 nm (80 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) et à 870 nm (58 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). CuBr^+ a un spectre électronique similaire à celui de CuBr_2 ; deux maxima dans l'UV à 240 nm (1 440 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) et à 305 nm (1 470 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) pour le monobromocuprate, à 245 nm (1 560 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) et à 307 nm (3 070 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) pour le dibromocuprate. Dans le proche IR, les spectres de ces espèces sont caractérisés par des maxima très larges respectivement à 850 nm (68 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) pour CuBr^+ et à 880 nm (127 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) pour CuBr_2 .

Les trihalogénocuprates présentent des caractéristiques spectrales différentes de celles des espèces moins coordonnées. Pour CuCl_3^- on observe un maximum intense à 285 nm (3 820 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) assorti d'un épaulement à 250 nm et d'un autre épaulement moins intense aux environs de 410 nm,

Tableau II. — Coordonnées des maxima d'absorption des halogénocomplexes de Cu(II) en milieu éthanol anhydre.
 $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})[\epsilon, \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$.

	Cu(II)	CuX^+	CuX_2	CuX_3^-	CuX_4^{2-}
$X = \text{Cl}$					
λ_{max}	220	270(2 340)	270(3 160)	250(6p)	240(6p)
ϵ	800(22)	860(80)	870(58)	385(3 820)	287(4 940)
$X = \text{Br}$					
λ_{max}				410(6p)	400(2 100)
ϵ				940(90)	1 010(112)
				238(380)	
				240(1 440)	245(1 560)
				305(1 470)	307(3 070)
				335(2 760)	340(3 490)
				410(6p)	480(6p)
				540(195)	575(50)
				850(68)	880(127)
				940(194)	1 100(144)

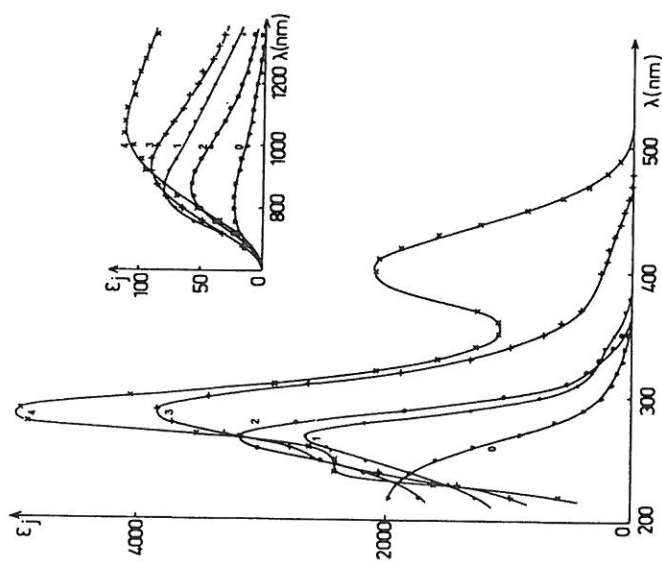


Figure 3. — Spectres électroniques calculés des chlorocomplexes de cuivre (II) en milieu éthanol anhydre : Cu^{2+} (0), CuCl^+ (1), CuCl_2 (2), CuCl_3^- (3), CuCl_4^{2-} (4).

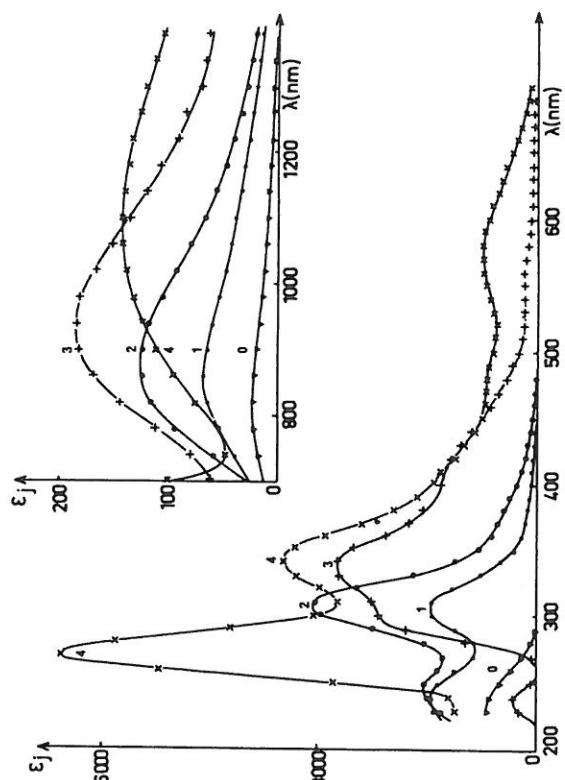


Figure 4. — Spectres électroniques calculés des bromocomplexes de cuivre (II) en milieu éthanol anhydre : Cu^{2+} (0), CuBr^+ (1), CuBr_2 (2), CuBr_3^- (3), CuBr_4^{2-} (4).

la transition $d-d$ dans le proche IR se situant à 940 nm ($90 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CuBr_3^- a plusieurs bandes d'absorption : dans l'UV un maximum de très faible intensité à 238 nm ($380 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), un maximum principal situé à 335 nm ($2760 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et deux épaulements de part et d'autre de ce dernier pic à 295 et 410 nm ; la bande de transition $d-d$ est centrée à 940 nm ($184 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Les bandes de transfert de charge de CuCl_4^{2-} dans l'éthanol sont situées à 287 nm ($4940 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et à 400 nm ($2100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ; on observe également un épaulement à 240 nm. L'allure générale du spectre calculé de CuCl_4^{2-} est la même que celle déterminée dans l'eau¹⁷ dans le méthanol⁵ et à l'état solide²⁶. L'identité des spectres du tétrachlorocuprate est en accord avec le fait que cette espèce n'est que peu solvatée. CuBr_4^{2-} a deux bandes de transfert de charge à 270 et 340 nm (6530 et $3490 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ respectivement). Dans le visible on voit un épaulement vers 480 nm et un maximum d'absorption net à 575 nm ($750 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Enfin dans le proche IR les bandes de transition $d-d$ sont situées respectivement à 1020 nm ($112 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pour CuCl_4^{2-} et à 1100 nm ($144 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pour CuBr_4^{2-} .

DEGRÉS DE FORMATION DES HALOGÉNOCOMPLEXES DE CUIVRE (II) ET STRUCTURE DE CuX_4^{2-}

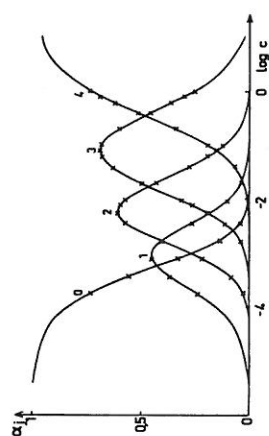


Figure 5. — Degrés de formation des chlorocomplexes de cuivre (II) dans les mélanges Li^+ (Cl^- , ClO_4^-) 1M en fonction du logarithme de la concentration du chlorure libre : c . (x) : points expérimentaux ($0,00025 \leq c \leq 1\text{M}$).

Les courbes de répartition des halogénocomplexes de cuivre (II) (fig. 5 et 6) en milieu éthanol anhydre sont calculées à partir de la fonction de formation $\alpha_j = \beta_j c^j / (1 + \sum \beta_j c^j)$; elles montrent une formation appréciable du premier halogénocomplexe dès l'addition d'une quantité de ligand correspondant à un rapport molaire $(\text{X}^-)/[\text{Cu}^{2+}]$ égal à 1 : le degré de formation de CuCl^+ est de 24 % ($\log c = -3,75$), celui de CuBr^+ est de 84 % ($\log c = -4,10$). A la limite supérieure du domaine expérimental de concentration du ligand ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$), l'ion CuX_4^{2-} prédomine, mais sa formation n'est pas totale (74 % pour CuCl_4^{2-} , 92 % pour CuBr_4^{2-}) ce qui signifie qu'il est impossible d'obtenir expérimentalement le spectre électronique du tétrahalogénocuprate seul. Pour les domaines de concentrations intermédiaires en ligand on observe toujours la présence simultanée de plus de deux espèces complexes ; ce fait est en accord avec l'existence de points isobastiques sur les documents expérimentaux des spectres enregistrés (fig. 1 et 2).

La structure des tétrahalogénocuprates a été beaucoup étudiée à l'état solide²⁶ : CuCl_4^{2-} existe sous deux formes, soit un carré-plan (symétrie D_{4h}), soit un tétraèdre aplati (symétrie D_{2d}) ; par contre, pour CuBr_4^{2-} toutes les études

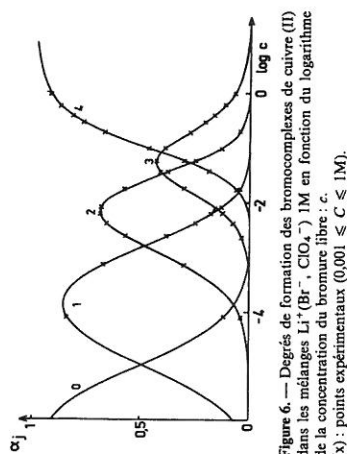


Figure 6. — Degrés de formation des bromocomplexes de cuivre (II) dans les mélanges Li^+ (Br^- , ClO_4^-) 1M en fonction du logarithme de la concentration du bromure libre : c . (x) : points expérimentaux ($0,001 \leq c \leq 1\text{M}$).

montrent qu'il n'existe que sous la forme d'un tétraèdre aplati. Les deux formes ont des spectres différents et ces différences sont plus prononcées dans la région des transitions $d-d$. Concrètement la transition $d-d$ nettement en dessous de 1100 nm résulte d'une configuration carré-plan de l'ion cuivre tétracoordiné ; par contre, à 1100 nm et au-delà, la position des transitions $d-d$ correspond à une configuration tétradratique déformée²⁷. En milieu éthanol anhydre les bandes de transition $d-d$ sont calculées à 1010 nm pour CuCl_4^{2-} et à 1100 nm pour CuBr_4^{2-} . Ce résultat permet d'attribuer la symétrie D_{4h} à l'ion CuCl_4^{2-} et D_{2d} à l'ion CuBr_4^{2-} en conformité avec les conditions structurales établies à l'état solide.

Conclusion : stabilité thermodynamique des halogénocuprates dans des solvants protiques

Nous avons reporté dans le tableau 3 les valeurs du logarithme des constantes globales β_j et des constantes étagées K_j correspondant aux équilibres $\text{CuX}_{j-1}^{(j-1)-} + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{CuX}_j^{(j-2)-}$ dans différents solvants protiques. Ces constantes de stabilité ont été obtenues par notre équipe dans les mêmes conditions d'expériences et d'interprétation numérique^{2,17}.

Tableau III. — Constantes de stabilité des halogénocomplexes de Cu(II) dans différents milieux protiques : $\log \beta_j$ ($\log K_j$).

Solvants	AcOH^a	EtOH^b	MeOH^c	H_2O^d
ϵ_r	6,2	24,3	32,6	78,5
Chlorocuprates				
$j = 1$	3,9(3,9)	3,3(3,3)	2,5(2,5)	1,3(1,3)
2	6,2(2,3)	6,0(2,7)	4,2(1,7)	1,9(0,6)
3	8,0(1,8)	7,8(1,8)	5,4(1,2)	1,7(-0,2)
4	8,4(0,4)	8,3(0,5)	5,7(0,3)	1,1(-0,6)
Bromocuprates				
$j = 1$	3,2(3,2)	5,0(5,0)	3,7(3,7)	0,7(0,7)
2	6,5(3,3)	7,8(2,8)	5,6(1,9)	0,4(-0,3)
3	7,7(1,2)	9,2(1,4)	6,3(0,7)	-0,3(-0,7)
4	7,7(0,0)	10,3(1,1)	6,3(0,0)	-1,0(-0,7)

^a référence⁵, ^b ce travail, ^c référence², ^d référence^{2,17}.

La stabilité des halogénocomplexes de cuivre (II) varie globalement dans l'ordre inverse de la constante diélectrique du milieu. Nous avons assimilé cette variation à une fonction

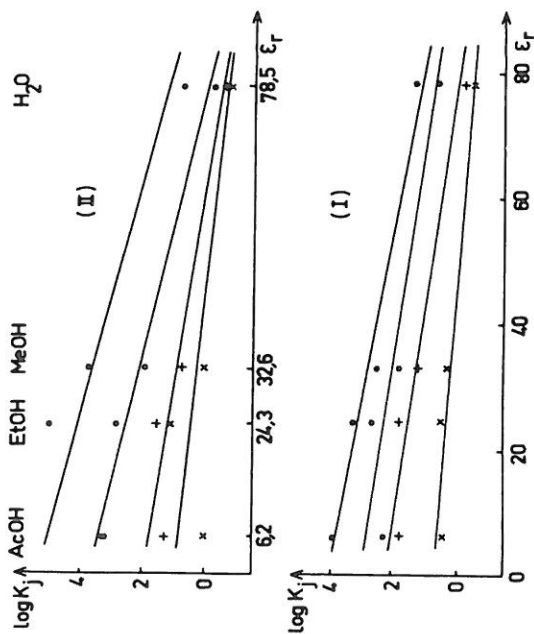


Figure 7. — Stabilité des halogénocomplexes de cuivre (II) en fonction de la constante diélectrique de l'acide acétique, l'éthanol, le méthanol et l'eau. (I) : milieu chlorure. (II) : milieu bromure.

linéaire sans qu'il soit évidemment possible de donner une signification physique précise des valeurs obtenues pour les pentes et ordonnées à l'origine des fonctions $\log f_1(\epsilon_r)$ ou $\log K_1(\epsilon_r)$ (fig. 7). Cette loi de variation est d'autant mieux vérifiée que le nombre d'halogènes liés au cuivre est plus élevé.

Pour interpréter le mécanisme de ces réactions de complexation, il est nécessaire de faire intervenir plusieurs propriétés caractéristiques des solvants protiques que nous avons classés dans l'ordre croissant de leur pouvoir dissociant. Les travaux de Elleb *et al.*^{3,6} et de Amuli *et al.*⁴ avaient permis d'établir une variation de la stabilité des chlorocomplexes de cuivre (II) dans les solvants dipolaires aprotiques en sens inverse des nombres donneurs des solvants figurant dans l'échelle de Gutmann²⁸ : plus un solvant est solvant, moindre est la stabilité des complexes. Mais le pouvoir donneur ne permet pas d'expliquer à lui tout seul la variation de la stabilité des complexes dans les milieux protiques étudiés : l'échange d'une molécule de solvant par le ligand dans la sphère interne de coordination serait plus aisé dans le méthanol, l'éthanol et l'eau, plus difficile dans l'acide acétique ; ceci devrait se traduire par un ordre de stabilité inverse de celui qui est observé. Le caractère très dissociant de l'eau, dissociant du méthanol et de l'éthanol facilite la formation de liaisons hydrogènes et rend compte du caractère structuré de ces trois solvants.

Dans ces conditions, l'énergie nécessaire à la rupture préalable de la liaison métal-solvant dans le mécanisme de substitution par le ligand est beaucoup plus importante que dans l'acide acétique. Ce dernier est un solvant non dissociant dans lequel la mobilité de l'ion hydrogène et la possibilité de liaisons hydrogènes sont moindres que dans l'eau, le méthanol et l'éthanol. Il en résulte un effet inhibiteur sur la formation et la stabilité de la liaison métal-halogène sinon dans la sphère interne du moins dans la sphère externe de coordination. L'effet de ces différents processus permet d'interpréter

la variation de la stabilité comme une fonction inverse du pouvoir dissociant des quatre solvants protiques considérés. Dans le cas de l'acide acétique les écarts par rapport à la décroissance linéaire de la stabilité en fonction du pouvoir dissociant sont importants, surtout dans le cas des bromocuprates. Ils sont liés à la nature particulière de ce solvant de très faible permittivité relative ($\epsilon_r = 6.2$) et donc de caractère non dissociant. En milieu acide acétique, les espèces sont présentes en solution sous forme de paires d'ions ou même d'aggrégats ioniques²⁹. Il est vraisemblable que le caractère moléculaire de ce solvant l'emporte sur le caractère protique vis-à-vis de la stabilité des complexes.

REFERENCES

- ¹ Khan M. A., Schwing M. J., *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2202-2205.
- ² Khan M. A., Schwing M. J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1977, 3-4, 399-402.
- ³ Elleb M., Meullemeestre J., Schwing M. J., Vierling F., *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2699-2704. *Ibid.*, 1982, **21**, 1477-1483.
- ⁴ Amuli C., Meullemeestre J., Schwing M. J., Vierling F., *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 3567-3570; *Ibid. New. J. Chem.*, 1981, **11**, 27-31.
- ⁵ Khan M. A., Meullemeestre J., Schwing M. J., Vierling F., *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3306-3309.
- ⁶ Elleb M., Amuli C., Meullemeestre J., Schwing M. J., Vierling F., *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 856-861.
- ⁷ Khan M. A., Meullemeestre J., Schwing M. J., Vierling F., *Polyhedron*, 1983, **2**(6), 459-463.
- ⁸ Vierling F., Schwing M. J., Meullemeestre J., *Spectrochim. Acta*, 1982, **38**, 79(10); Meullemeestre J., Thomann J., Vierling F., *Talanta*, 1990, (à soumettre pour publication).
- ⁹ Riley H. L., Smith H. C., *J. Chem. Soc.*, 1934, 1488.
- ¹⁰ Davies C. W., *J. Chem. Soc.*, 1938, 448.
- ¹¹ Nasänen R., *Acta. Chem. Scand.*, 1950, **4**, 816.
- ¹² Farnington P. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 966.
- ¹³ Kruh R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4865.
- ¹⁴ Lister M. W., Rosenblum P., *Can. J. Chem.*, 1960, **38**, 1827.
- ¹⁵ Matsuo S., *J. Chem. Soc., Jpn.*, 1961, **82**, 1330.

- ¹⁶ Watelle-Marion G., Klein D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, 2108.
- ¹⁷ Khan M. A., Meullemeestre J., Schwing M. J., Vierling F., 1986, (Travaux non publiés).
- ¹⁸ Kosower E. M., Martin R. L., Meloche V. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 1509.
- ¹⁹ Barnes J. C., Hume D. N., *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 444.
- ²⁰ Eswein R. P., Howald E. S., Howald R. A., Keeton D. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, **29**, 437.
- ²¹ Yatsimirskii K. B., Mai'Kova T. V., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1961, **6**(4), 426.
- ²² Mai'Kova T. V., Yatsimirskii K. B., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1963, **1**, 102.

- ²³ Khan M. A., Meullemeestre J., Schwing M. J., Vierling F., *Polyhedron*, 1990 (soumis pour publication).
- ²⁴ Flaschka H. A., *EDTA Titrations*, Pergamon Oxford, 1964, 82.
- ²⁵ Hugues Z. Z., El-Awady A. A., *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 2957.
- ²⁶ Furlani C., Morpurgo G., *Theoret. Chim. Acta*, 1963, **1**, 102.
- ²⁷ Khan M. A., Thèse de Doctorat de Spécialité, Université Louis-Pasteur, Strasbourg, 1975.
- ²⁸ Gutmann V., *Coordination Chemistry in Non Aqueous Solutions*, Springer Verlag, Vienne, 1968.
- ²⁹ Popov A. L., *The Chemistry of Non Aqueous Solvents*, Ed. J. J. Lagowski, Academic, New York, 1970, **III**, p. 243.