

COMPORTEMENT THERMIQUE DES QUELQUES COMPLEXES METALLIQUES AVEC LES DIANIONS ISOOROTATE ET 2-THIOISOOROTATE

F. HUESO-UREÑA et M.N. MORENO-CARRETERO *

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Experimentales,
Universidad de Granada, 23071-Jaén (Spain)*

J.M. SALAS-PEREGRIN et M.A. ROMERO-MOLINA

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada,
18071-Granada (Spain)*

(Reçu le 30 mai 1990)

ABSTRACT

The thermal behaviour of $M^{II} (HL) \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$ complexes (HL = isoorotate and 2-thioisoorotate; M = Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg) has been established by TG, DTG and DSC methods. The thermal decomposition of these compounds takes place through two major steps. The first is loss of solvent molecules and this is followed by decarboxylation and pyrolytic decomposition. TG and DSC data suggest that solvent molecules are not structurally well defined, in spite of the fact that spectral data indicate that in most cases these water and ammonia molecules are coordinated to the metal ion. Wherever possible, the nature of intermediate products and residues was investigated by infra-red spectrometry.

RESUME

Le comportement thermique des complexes dont la formule générale est $M^{II} (HL) \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$ (HL = isoorotate et 2-thioisoorotate; M = Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg) a été étudié par les méthodes TG, DTG et DSC. La décomposition de ces composés s'effectue à deux étapes: la perte de solvant et la pyrolyse. Les données TG et DSC obtenues suggèrent que les molécules de solvant n'ont pas une structure bien définie, bien que les données spectroscopiques indiquent qu'elles sont liées aux ions métalliques dans la plupart de composés étudiés. Quand ce fut possible, la composition des produits intermédiaires et des résidus pyrolytiques a été établie à partir des spectres correspondants IR.

* Auteur à qui toute correspondance doit être adressée.

INTRODUCTION

Depuis quelques années, on a réalisé de nombreux travaux sur la formation des complexes métalliques à partir de divers pyrimidines substitués en position 5 à divers ions de transition lesquels on été caractérisés par des méthodes spectroscopiques [1–5], thermiques [6–9] et diffraction des rayons X [10–15].

Comme augmentation des travaux prévus sur ce thème [16–18], nous avons expliqué dans cette publication le comportement thermique des complexes de Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Hg(II) avec les dianions des acides isoorotic (5-carboxyuracil, $H_3 CU$) et 2-thioisoorotic (5-carboxy-2-thiouracil, $H_3 CTU$).

METHODES EXPERIMENTALES

Appareils

Les analyses de C, H et N ont été réalisées dans les Services Techniques de l'Université de Grenade. Les faits thermoanalytiques ont été obtenus à partir des diagrammes de TG, DTG et DSC. Ceux-ci on été enregistrés sur un appareil Mettler TA-3000, muni d'une thermobalance TG-50 et d'un calorimètre différentiel DSC-20. Les diagrammes de TG ont été réalisés dans une atmosphère dynamique d'air pur avec un flux de 100 ml min^{-1} pendant que pour l'enregistrement de les courbes de DSC a été utilisé une atmosphère statique d'air. Le poids des échantillons était compris entre 1 et 20 mg et la vitesse de chauffage fut $10^\circ \text{C min}^{-1}$.

Préparation des composés

Les deux acides utilisés pour ce travail ont été fournis comme monohydrates par Sigma Chemical Company et ont été employés sans purification postérieure. Les complexes ont été préparés comme suite.

$Ni(HCU) \cdot 4H_2O$, $Ni(HCTU) \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$, $Cu(HCU) \cdot NH_3 \cdot H_2O$, $Zn(HCTU) \cdot 2NH_3$ et $Cd(HCU) \cdot 2H_2O$

On a dissous, en chauffant à environ 40°C , une millimole de ligand dans 100 ml de NH_3 concentré. Ensuite, on a ajouté une millimole du sel métallique correspondant (chlorure ou nitrate) et après plusieurs heures de réaction, la solution s'est réduite à la moitié de son volume. Après refroidissement de la solution, on a ajouté de l'éthanol jusqu'à l'apparition d'un solide pulvérulent que l'on a filtré et lavé avec de l'eau, de l'éthanol et de l'éther éthylique puis laissé sécher à l'air.

$Cu(HCTU) \cdot NH_3 \cdot H_2O$, $Zn(HCU) \cdot 2NH_3$, $Mn(HCTU) \cdot 1.5H_2O$ et $Hg(HCU)$

A une millimole de ligand (deux dans le dernier cas) dissous dans 100 ml de solvant (NH_3 7 M, NH_3 concentré, CH_3CH_2OH et H_2O , respectivement) et chauffé à environ $60^\circ C$, on a ajouté une millimole du chlorure métallique correspondant. Le mélange réagit pendant plusieurs heures et on laisse reposer la solution résultante. Après quelques jours, il est apparu un solide que l'on a filtré et lavé avec de l'éthanol et de l'éther puis laissé sécher à l'air.

$Cu(HCTU)$

On a dissous deux millimoles de H_3CTU dans 200 ml d'eau; par la suite on a ajouté 0.5 millimole de carbonate du cuivre et on a laissé la suspension résultante réagir quelques heures. Au fur et à mesure que se produit la digestion du carbonate, la couleur de la suspension passe du verdâtre à l'orangé. Le volume s'est réduit à environ 50 ml et on a filtré et lavé le solide obtenu comme les cas précédentes, puis laissé sécher à l'air.

Sur la Table 1, on a relevé la composition et la couleur des complexes isolés. On peut observer que tous les complexes présentent une relation métal : dianion 1 : 1.

TABLE 1

Données analytiques et couleur des complexes isolés ^a

Complexe	C(%)	H(%)	N(%)	M(%)	Couleur
$Ni(HCU) \cdot 4H_2O$	20.86 (21.08)	3.61 (3.55)	10.54 (9.84)	20.12 (20.61)	Vert
$Cu(HCU) \cdot NH_3 \cdot H_2O$	23.22 (23.76)	2.84 (2.80)	16.63 (16.63)	24.90 (25.15)	Violet
$Zn(HCU) \cdot 2NH_3$	23.79 (23.68)	2.87 (3.19)	22.75 (22.10)	24.85 (25.78)	Blanc
$Cd(HCU) \cdot 2H_2O$	19.59 (19.85)	1.54 (2.00)	9.05 (9.26)	39.80 (37.15)	Blanc
$Hg(HCU)$	17.75 (16.93)	0.85 (0.57)	8.33 (7.90)	— (56.56)	Blanc
$Mn(HCTU) \cdot 1.5H_2O$	23.08 (23.82)	2.11 (2.00)	10.87 (11.11)	24.62 (21.79)	Marron
$Ni(HCTU) \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$	19.35 (20.02)	2.98 (3.70)	13.10 (14.01)	20.16 (19.57)	Vert
$Cu(HCTU) \cdot NH_3 \cdot H_2O$	21.93 (22.34)	2.65 (2.63)	15.37 (15.64)	23.76 (23.64)	Vert
$Cu(HCTU)$	25.51 (25.70)	0.94 (0.86)	11.83 (11.99)	26.45 (27.19)	Orange
$Zn(HCTU) \cdot 2NH_3$	22.31 (22.27)	2.98 (3.00)	20.50 (20.79)	25.57 (24.25)	Jaune

^a Entre parenthèses, données calculées.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les données de spectroscopies IR et de RMN, les mesures magnétiques et les spectres de réflectance diffuse de ces complexes [18] suggèrent que la structure des deux complexes de nickel doit être octaédrique, structure dans laquelle le ligand dianionique serait uni en forme bidentée à travers l'atome d'oxygène substituant en position 4 et un oxygène du groupe carboxylate, étant occupées les positions restantes de coordination par des molécules d'eau ou d'ammoniaque. Pour les complexes de formule générale $\text{Cu}(\text{HL}) \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on peut suggérer une structure monomère de plan carré sûrement déformée. Une structure semblable à celle indiquée a été proposée pour les complexes de $\text{Zn}(\text{II})$ et $\text{Cd}(\text{II})$ avec la seule différence que la géométrie doit en être tétraédrique. Pour les complexes $\text{Cu}(\text{HCTU})$ et $\text{Mn}(\text{HCTU}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ on a proposé une structure polymérique en chaîne et dimère avec nombre de coordination cinq, respectivement. Enfin, pour le complexe $\text{Hg}(\text{HCU})$, on pourrait suggérer une structure dimère.

On peut voir les diagrammes de TG, DTG et DSC des complexes isolés sur les Figs. 1, 2 et 3.

A partir de ces figures, on peut observer que la décomposition thermique de ces composés a lieu en deux étapes: perte de solvant et décomposition pyrolytique. Les principales données thermoanalytiques correspondant aux ces deux processus ont été résumés dans les Tableaux 2 et 3.

L'analyse générale des faits observés permet de signaler en premier lieu que toutes les pertes d'eau et d'ammoniaque se produisent dans un large intervalle de température, lequel donne lieu à des effets endothermiques très larges et peu accusés. De la même manière, l'énergie correspondant à ces processus, avec un maximum 40 kJ mole^{-1} , est relativement basse, ce qui indique que les interactions de ces molécules avec l'ion métallique correspondent, s'il y en a, doivent être faibles.

De la même manière, on observe dans les complexes $\text{Zn}(\text{HL}) \cdot 2\text{NH}_3$ (Table 2) qu'avec la perte d'ammoniaque il paraît se produire un processus simultané de decarboxylation comme le suggèrent les valeurs de la perte accumulée de poids et la marge de température à laquelle apparaît l'effet correspondant. Il faut aussi indiquer que l'on n'a pas pu vérifier à l'aide d'un spectroscope IR les processus supposés pour les pertes de poids, bien que ces dites pertes ne conduisent pas en aucun cas à des phases suffisamment stables.

En plus des pertes d'eau, d'ammoniaque et de dioxyde de carbone, tous les composés subissent un processus de décomposition pyrolytique dont les données les plus remarquables ont été notées sur la Table 3.

Sur cette table, on observe que le résidu final de la pyrolyse est dans tous les composés l'oxyde correspondant sauf celui de $\text{Hg}(\text{II})$ qui ne laisse aucun résidu dans le creuset. Cependant, il y a quelques cas dignes d'être mentionnés que nous commenterons par la suite.

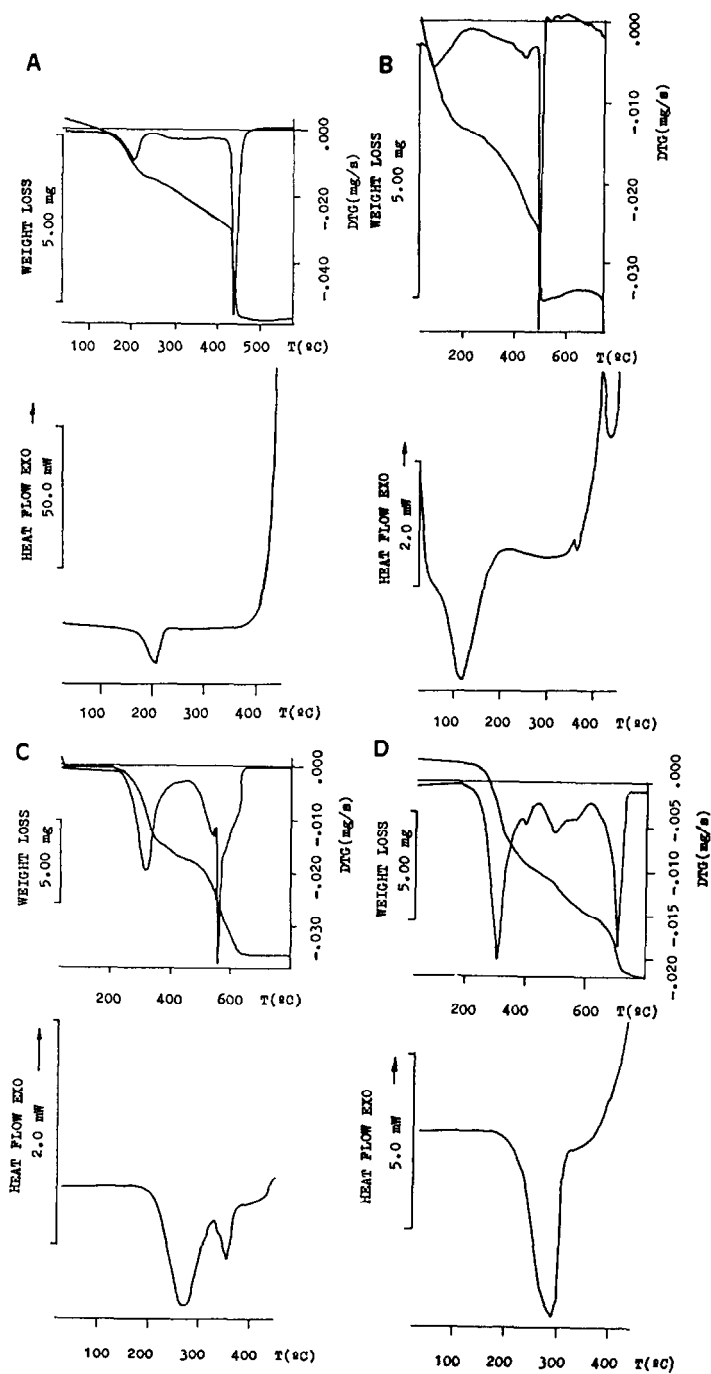


Fig. 1. Courbes de TG et DSC pour les complexes (A) $\text{Ni}(\text{HCU}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (B) $\text{Ni}(\text{HCTU}) \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (C) $\text{Zn}(\text{HCU}) \cdot 2\text{NH}_3$, (D) $\text{Zn}(\text{HCTU}) \cdot 2\text{NH}_3$.

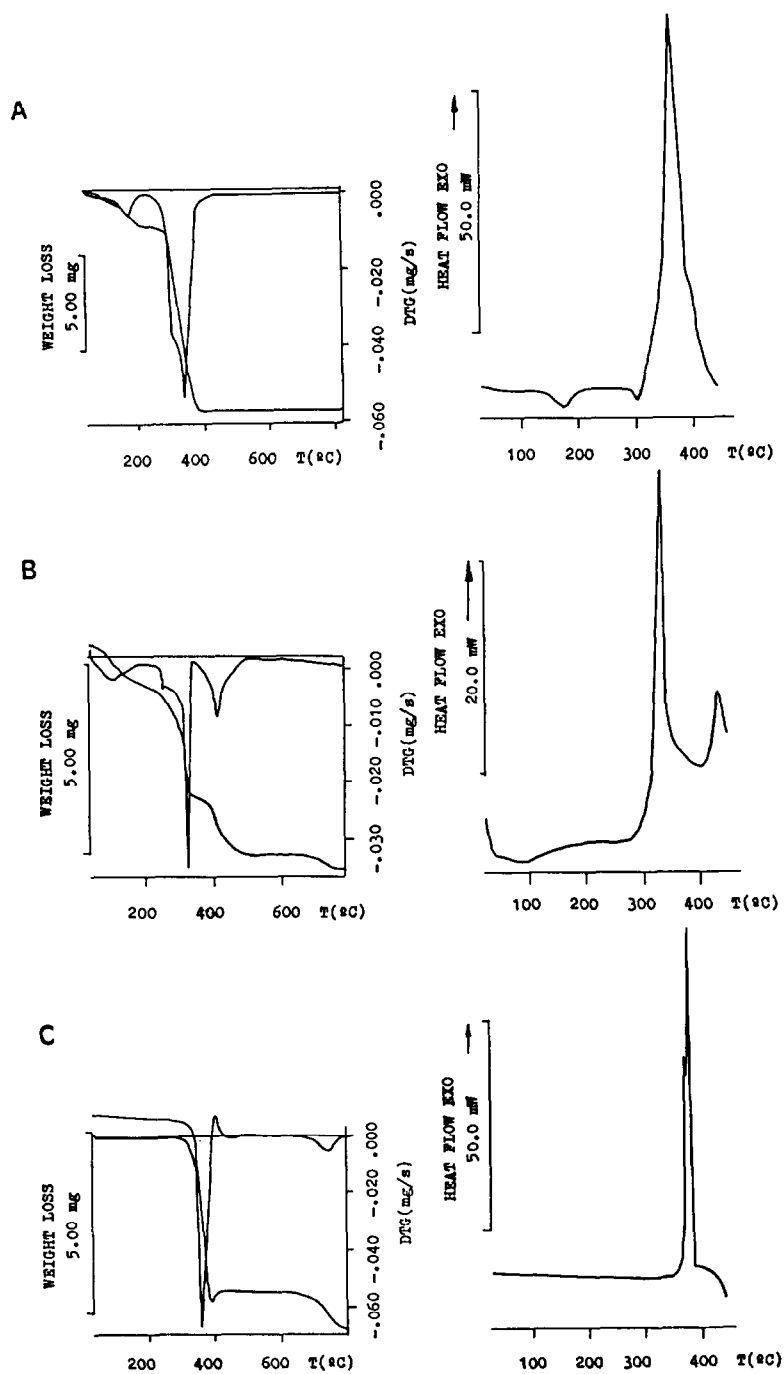


Fig. 2. Courbes de TG et DSC pour les complexes (A) $\text{Cu(HCU)} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (B) Cu(HCTU) $\cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (C) Cu(HCTU) .

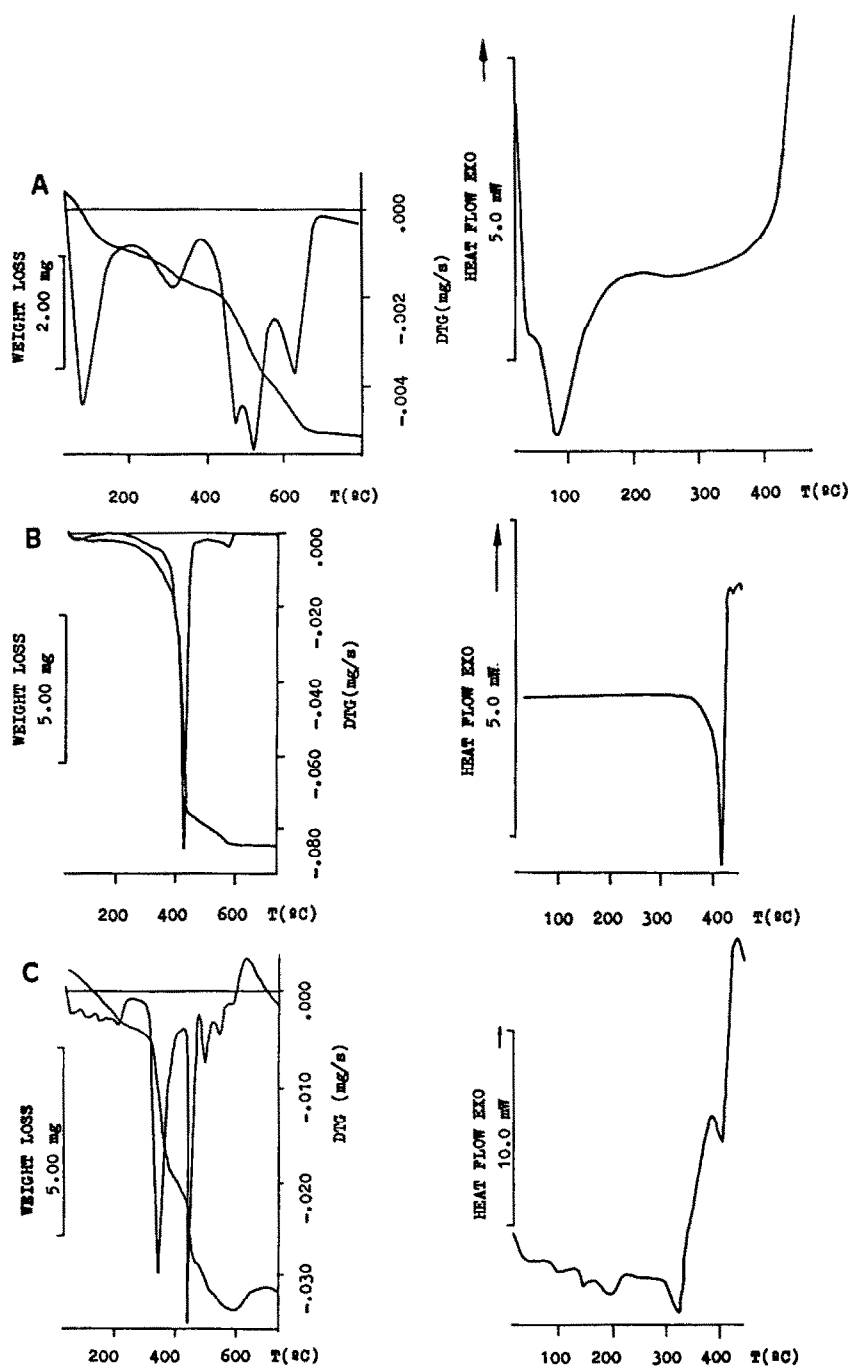


Fig. 3. Courbes de TG et DSC pour les complexes (A) $\text{Cd}(\text{HCU}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (B) $\text{Hg}(\text{HCU})$, (C) $\text{Mn}(\text{HCTU}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

TABLE 2

Données thermoanalytiques pour les pertes d'ammoniaque, d'eau et de dioxyde de carbone ^a

Complexe	Processus	$\Delta p(\%)$	ΔT , TG	T_{effet} , DSC	ΔH
Ni(HCU)·4H ₂ O	– 4H ₂ O	24.4 (25.28)	140–280	199	128
Cu(HCU)·NH ₃ ·H ₂ O	– H ₂ O	6.8 (7.13)	140–210	174	28
Zn(HCU)·2NH ₃	– 2NH ₃ – CO ₂	32.6 (30.78)	200–400	266,354	78 ^b
Cd(HCU)·2H ₂ O	– 2H ₂ O	12.6 (11.90)	50–150	82	70
Hg(HCU)	–	–	–	–	–
Mn(HCTU)·1.5H ₂ O	– 1.5H ₂ O	10.3 (10.72)	50–250	100,141,180	21 ^b
Ni(HCTU)·NH ₃ ·3H ₂ O	– NH ₃ – 3H ₂ O	21.0 (23.69)	50–200	111	69
Cu(HCTU)·NH ₃ ·H ₂ O	– NH ₃ – H ₂ O	13.7 (13.03)	40–200	78	19
Cu(HCTU)	–	–	–	–	–
Zn(HCTU)·2NH ₃	– 2NH ₃ – CO ₂	29.7 (28.95)	225–380	288	138

^a Entre parenthèses, données calculées; températures en °C et enthalpies en kJ mole^{–1}.^b Enthalpie total.

Le complexe Mn(HCTU)·1.5H₂O laisse à 600 °C un résidu de 35.8%, ce qui concorde avec celui calculé si l'espèce existante est MnS (34.5%). Ceci peut-être l'indication d'une liaison entre l'atome de soufre et l'ion métallique. Ensuite, le MnS paraît subir un phénomène d'oxydation au sulfate, comme le suggère l'augmentation du poids observée dans le diagramme de TG (Fig. 3C), produisant ensuite une décomposition partielle du même, donnant comme produit finale l'oxyde correspondant. La nature de ce résidu, comme celle des autres, a été déterminée par spectroscopie IR. Sur ce spectre, on peut observer que le résidu est constitué par un mélange d'oxyde, carbonate et sulfate de manganèse.

Le thermogramme du complexe Ni(HCTU)·NH₃·3H₂O (Fig. 1B) montre aussi à haute température une augmentation de poids qui peut être aussi attribuée à une transformation de sulfure en sulfate. La perte postérieure de poids correspond à la décomposition du sulfate en oxyde, processus qui, de même que dans le cas antérieur, n'a pas pu être complété à cause des caractéristiques techniques du appareil employé. Cependant, la calcination du complexe à 900 °C laisse uniquement comme résidu NiO.

Le complexe Cu(HCTU)·NH₃·H₂O suit un processus de décomposition pyrolytique entre 200 et 500 °C (Fig. 2B). A 500 °C, le résidu qui subsiste dans le creuset bien qu'il paraîsse correspondre à CuS (résidu expérimental 36.6%, théorique 35.57%) est constitué par un mélange de sulfate et d'oxyde

TABLE 3

Décomposition pyrolytique des composés isolés ^a

Composés	T_{final}	$\Delta p(\%)$	Résidu	T_{effet} , DSC
Ni(HCU)·4H ₂ O	500	73.8 (73.77)	Oxyde	> 400 exo
Cu(HCU)·NH ₃ ·H ₂ O	425	68.8 (68.52)	Oxyde	301 endo 360 exo
Zn(HCU)·2NH ₃	625	69.1 (67.88)	Oxyde	> 400 exo
Cd(HCU)·2H ₂ O	670	55.5 (57.54)	Oxyde	> 400 exo
Hg(HCU)	600	100.0 (100.00)	–	416 endo
Mn(HCTU)·1.5H ₂ O	voir texte		Oxyde + SO ₄ ²⁻ + CO ₃ ²⁻	380 exo 445 exo
Ni(HCTU)·NH ₃ ·3H ₂ O	voir texte		Oxyde	430 exo > 400 exo
Cu(HCTU)·NH ₃ ·H ₂ O	460	70.3 (70.40)	Oxyde	330 exo 440 exo
Cu(HCTU)	800	66.5 (65.96)	Oxyde ^b	370 exo
Zn(HCTU)·2NH ₃	725	68.2 (69.79)	Oxyde	> 400 exo

^a Entre parenthèses, calcul des valeurs; températures en °C.^b Résidu contaminé avec de sulfate.

qui, lorsqu'on le refroidit, se transforme en hydroxysulfate [19,20]. Cependant, à des températures supérieures à 800 °C, le résidu précédent se transforme entièrement en oxyde, selon ce qui se dégage du spectre correspondant IR.

Finalement, le complexe Cu(HCTU) (Fig. 2C) subit au dessus de 450 °C un processus semblable au cas antérieur avec la différence que le résidu final (à 800 °C), bien que correspondant quantitativement au CuO, est encore impur du fait de la présence d'un peu de sulfate. L'évolution de la mélange de sulfate et d'oxyde dans le résidu peut être parfaitement visualisé à partir des spectres correspondants IR obtenus à plusieurs températures [18].

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.M. Salas-Peregrín, M.N. Moreno-Carretero, M.A. Romero-Molina et E. Colacio-Rodríguez, Rev. Chim. Minér., 21 (1984) 233.
- 2 J.M. Salas-Peregrín, M.N. Moreno-Carretero et E. Colacio-Rodríguez, Can. J. Chem., 63 (1985) 3573.
- 3 J.M. Salas-Peregrín, M.N. Moreno-Carretero, J.D. López-González et M.A. Romero-Molina, Spectrochim. Acta, Part A, 42 (1986) 607.

- 4 G. Cruz-Bermúdez, A. García-Rodríguez, M.N. Moreno-Carretero, J.M. Salas-Peregrín et C. Valenzuela-Calahorro, *Monatsh. Chem.*, 118 (1987) 329.
- 5 M.A. Romero-Molina, J.M. Salas-Peregrín, R. López-Garzón et M.D. Gutiérrez-Valero, *Polyhedron*, 7 (1988) 659.
- 6 M.N. Moreno-Carretero et J.M. Salas-Peregrín, *J. Thermal Anal.*, 29 (1984) 1053.
- 7 M.N. Moreno-Carretero et J.M. Salas-Peregrín, *J. Thermal Anal.*, 30 (1985) 377.
- 8 M.P. Sánchez-Sánchez, J.M. Salas-Peregrín, M.A. Romero-Molina et J. Ruiz-Sánchez, *J. Thermal Anal.*, 31 (1986) 573.
- 9 J. Ruiz-Sánchez, E. Colacio-Rodríguez, J.M. Salas-Peregrín et M.A. Romero-Molina, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 9 (1986) 159.
- 10 M.N. Moreno-Carretero, J.M. Salas-Peregrín, E. Colacio-Rodríguez, M.P. Sánchez-Sánchez et F. Nieto-García, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 42 (1986) 407.
- 11 M.A. Romero-Molina, M.N. Moreno-Carretero, J. Ruiz-Sánchez, M.P. Sánchez-Sánchez et F. Nieto-García, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1498.
- 12 M.A. Romero-Molina, M.D. Gutiérrez-Valero, R. López-Garzón, J.M. Salas-Peregrín, M.I. Arriortúa-Marcaida et F.J. Zúñiga, *Inorg. Chim. Acta*, 136 (1987) 87.
- 13 L.E. García-Megías, E. Colacio-Rodríguez, A. García-Rodríguez, J.M. Salas-Peregrín, M. Simard et A.L. Beauchamp, *Inorg. Chim. Acta*, 156 (1989) 149.
- 14 R. Kivekäs, E. Colacio-Rodríguez, J. Ruiz-Sánchez, J.D. López-González et P. León, *Inorg. Chim. Acta*, 159 (1989) 103.
- 15 J. Suárez-Varela, J.P. Legros, J. Galy, E. Colacio-Rodríguez, J. Ruiz-Sánchez, J.D. López-González, P. León et R. Perona, *Inorg. Chim. Acta*, 161 (1989) 199.
- 16 F. Hueso-Ureña, M.N. Moreno-Carretero, J.M. Salas-Peregrín, C. Valenzuela-Calahorro et G. Alvarez de Cienfuegos-López, *Thermochim. Acta*, 133 (1988) 341.
- 17 F. Hueso-Ureña, M.N. Moreno-Carretero et J.M. Salas-Peregrín, *Thermochim. Acta*, 170 (1990) 251.
- 18 F. Hueso-Ureña, *Doctoral Thesis*, Universidad de Granada, 1990.
- 19 E.A. Secco, *Can. J. Chem.*, 66 (1988) 329.
- 20 E.A. Secco, *Can. J. Chem.*, 66 (1988) 337.