

SYNTHÈSE DU DÉRIVÉ $(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{SnBu}_2$ ET DE NOUVEAUX COMPLEXES DIMÉTHYLARSÉNIATO ET HYPOPHOSPHITO DE ZnCl_2 ET ZnBr_2 : ÉTUDE INFRAROUGE ET MÖSSBAUER

Mamadou SIDIBE et Libasse DIOP*

*Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique, Département de Chimie
Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheick Anta Diop
B. P.10017 Dakar-Liberté, SÉNÉGAL*

(Reçu le 06 août 1996 - Révisé le 25 février 1997)

Summary : $\text{SnBu}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ and some dimethylarsenato and hypophosphito ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) adducts have been synthesized, their infrared and Mössbauer spectra (in the case of $\text{SnBu}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$) carried. The suggested structures are monomers or infinite chain with monochelating and with or without an extra mono coordination.

Key-words : Hypophosphito and dimethylarsenato adducts, Infrared and Mössbauer spectroscopy.

INTRODUCTION

Une mise au point sur le comportement des oxoanions agissant comme ligande a été publiée par Hathaway [1-2]. Rosolovskii et Potier [3-10] ont étudié le comportement de l'ion ClO_4^- dans des dérivés perchlorato de type $\text{M}(\text{ClO}_4)_n$. Dans notre laboratoire a été étudié depuis quelques années le pouvoir coordinant d'oxoanions tétraédriques non substitués tels que SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} [11-16]. Dans ce travail nous étudions le comportement en tant que ligandes d'anions tétraédriques substitués tels que $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$ et H_2PO_2^- en synthétisant de nouveaux complexes de ces anions avec des halogénures de zinc ainsi que le dérivé organostannique $(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{SnBu}_2$; ce dérivé a été étudié par spectroscopie infrarouge et Mössbauer.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses élémentaires ainsi que les rapports stoechiométriques dans lesquels les sels d'ammonium quaternaires et les halogénures métalliques ont été mélangés sont reportés ci-dessous : (Calculé) expérience

$\text{H}_2\text{PO}_2\text{NMe}_4 \cdot \text{ZnCl}_2$: (1:1) %C(17,44)17,56 %H(5,12)4,96 %N(5,08)4,86 %Cl(25,74)25,65 ; $\text{H}_2\text{PO}_2\text{NMe}_4 \cdot \text{ZnBr}_2$: (1:1) %C(13,17)13,30 %H(3,87)3,75 %N(3,84)3,88 %Br(43,86)43,82 ; $2\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{NMe}_4 \cdot 3\text{ZnCl}_2$: (1:4) %C(17,34) 17,40 %H(4,36)4,23 %N(3,37)3,22 %Cl(25,59)25,52 ; $2\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{NMe}_4 \cdot 3\text{ZnBr}_2$: (1:4) %C(13,12) 12,82 %H(3,30)3,13 %N(2,55)2,39 %Br(43,66)43,58 ; $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_4\text{Zn} \cdot 4\text{ZnBr}_2$: (1:1) %C(11,57) 11,54 %H(2,91)2,81 %N(1,68)1,71 %Br(38,49)38,58 ; $(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{SnBu}_2$: (2:1) %C(26,47) 26,66 %H(6,11)6,03 %N(-)-%Cl(-)- %Sn(32,70)32,67.

Les sels $\text{H}_2\text{PO}_2\text{NMe}_4$ et $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{NMe}_4$ ont été obtenus en mélangeant une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% avec $\text{H}_2\text{PO}_2\text{H}$ et $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{H}$ (tous deux étant des produits Merck) en stoechiométriel:1. La poudre blanche récupérée après évaporation lente est recristallisée dans l'éthanol absolu.

En mélangeant des solutions éthanoliques de ces sels avec l'halogénure métallique correspondant ou SnBu_2Cl_2 dans des stoechiométries données, on obtient des précipités blancs, agités pendant plusieurs heures, lavés à l'éthanol à chaud puis séchés dans l'étuve à 100°C. Les analyses élémentaires ont été réalisées au Service Central d'Analyses - C.N.R.S. Vernaison - FRANCE.

Les spectres i.r. ont été enregistrés dans le Nujol à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 580 (4000 - 200 cm^{-1}) et d'un spectrophotomètre FTIR NICOLET basse fréquence (600 - 50 cm^{-1}) ; les faces utilisées sont en Iodure de Césium ou en polyéthylène ; le spectre Mössbauer a été enregistré à l'Université Catholique de Louvain en utilisant une source de $\text{Ca}^{19}\text{SnO}_3$ (Amersham- Royaume Uni) en accélération constante ; la source est à température ambiante tandis que l'échantillon est maintenu entre 90 et 100K. Le spectre expérimental est calculé en utilisant un program-

me adéquat qui permet de déterminer les paramètres δ (déplacement isométrique), ΔE (éclatement quadripolaire) et Γ (largeur de raie à mi hauteur).

RESULTATS ET DISCUSSION

Les données infrarouge sont regroupées dans le tableau suivant :

A = $H_2PO_2NMe_4 \cdot ZnCl_2$; B = $H_2PO_2NMe_4 \cdot ZnBr_2$;

C = $2Me_2AsO_2NMe_4 \cdot 3ZnCl_2$;

D = $2Me_2AsO_2NMe_4 \cdot 3ZnBr_2$; E = $(NMe_4)_2(Me_2AsO_2)_4Zn \cdot 4ZnBr_2$;

F = $(H_2PO_2)_2SnBu_2$

	A	B	C	D	E	F
vsPH ₂	2400(tF)	2395(m)				2376(m)
vasPH ₂	2380(F)	2385(m)				
vasPO ₂	1175(tF)	1173(tF)				1170(ép)
pPH ₂	1145(F)	1143(m)				1152(tF)
ωPH ₂	1090(m)	1090(m)				1080(F)
vsPO ₂	1060(tF)	1058(F)				1060(F)
δPH ₂	810(tF)	810(tF)				810(tF)
δPO ₂	460(m)	455(m)				455(m)
vsAsO ₂			886(F)	882(F)	882(m)	
vasAsO ₂			784(tF)	785(tF)	785(F)	
vasAsC ₂			650(F)	652(m)	650(m)	
vsAsC ₂			610(m)	610(f)	610(f)	
δAsO ₂			520(tF)	517(tF)	520(F)	
pAsO ₂			440(F)	441(F)	440(F)	
δAsC ₂			241(m)	241(m)	241(m)	
vZnX ₂	310(tF)	207(tF)	280(tF)	206(tF)	207(tF)	
vMO	245(f)	234(f)	325(m)	289(F)	292(F)	250(f)
vasSnC ₂						480(f)
vsSnC ₂						395(tr)

M = Zn, Sn ; X = Cl, Br ; tF=très Forte ; F = Forte ; m = moyenne ; f = faible tr = trace ; ép = épaulement

p (rocking) = vibration de balancement dans le plan ; δ = vibration de déformation ; ω (wagging) = vibration de balancement hors du plan ; v = vibration de valence.

Les fréquences des vibrations sont exprimées en cm^{-1} .

Les attributions des bandes des spectres i.r. de ces complexes sont basées sur les études spectroscopiques antérieures [17-20] et sur le spectre i. r. de $\text{Me}_4\text{NMe}_2\text{AsO}_4$ [21].

Dans le cas des oxoanions tétraédriques non substitués, l'absence, la levée partielle ou totale de dégénérescence des vibrations antisymétriques de valence ou de déformations d'espèce T_2 permet de dire que l'anion a une symétrie T_d , C_{3v} ou C_{2v} suivant le type de coordination.

Dans le cas des oxoanions disubstitués tels que H_2PO_2^- et $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$, toutes les vibrations sont non dégénérées et quelque soit le type de coordination on a le même nombre de bandes : il n'est donc pas possible de déterminer le type de coordination sur la base du nombre de bandes comme dans le cas des anions non substitués.

$\text{H}_2\text{PO}_2\text{NMe}_4.\text{ZnX}_2$ ($M = \text{Cl}, \text{Br}$) (A, B)

La présence d'une bande due à νZnO permet de conclure à une coordination oxygène-métal. Entre les dérivés chloré et bromé nous notons le glissement de la bande due à νZnX dans MX_2 de 310 à 207 cm^{-1} à cause de l'effet de masse.

Deux structures sont possibles dans l'hypothèse d'un métal à environnement tétraédrique : une structure discrète avec un anion monochélatant (fig. 1a) et une chaîne infinie avec un anion bi-unidentate (fig. 1b).

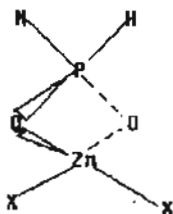


Figure 1a

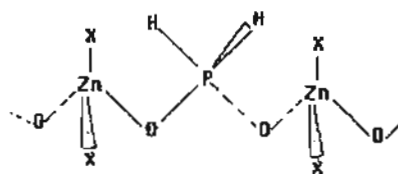


Figure 1b

$2\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{NMe}_4.3\text{ZnX}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) (C, D) ;

$(\text{NMe}_4)_2(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_4\text{Zn}.4\text{ZnBr}_2$ (E)

Nous notons une très grande similitude spectrale aussi bien pour les vibrations de l'anion que celles de ZnX_2 et ZnO traduisant le même type de comportement dans ces deux types de complexes d'addition (la présence de ν_{ZnO} traduit la coordination métal-oxygène).

Les complexes C et D peuvent être considérés comme formés de deux complexes $Me_4NMe_2AsO_2 \cdot ZnX_2$, se partageant une molécule de ZnX_2 , ce qui revient à considérer une molécule de $(Me_4N)_2ZnX_4$ dans laquelle deux ions complexes $[Me_2AsO_2 \cdot ZnX_2]^-$ se sont substitués à deux halogénures. On obtient ainsi une structure monomère dans laquelle tous les centres métalliques sont tétraédriques (figure 2).

Dans le dernier complexe la substitution des bromures de $(Me_4N)_2ZnBr_4$ est complète ce qui permet de proposer la structure reportée à la figure 3 avec des centres métalliques tétraédriques.

Le complexe $Me_4NMe_2AsO_2 \cdot ZnX_2$ correspondant de $Me_4NH_2PO_2 \cdot ZnX_2$ n'a pu être isolé dans ce travail mais peut être considéré comme étant à la base de la formation des complexes obtenus et expliquerait la similitude spectrale des complexes diméthylarsénato. La présence d'ions complexes du type $(Me_4N)_2MX_4$ dans des milieux contenant des sels d'ammonium quaternaires du type $(R_4N)_2SO_4 \cdot nH_2O$ et MX_2 a déjà été signalée [14, 15].

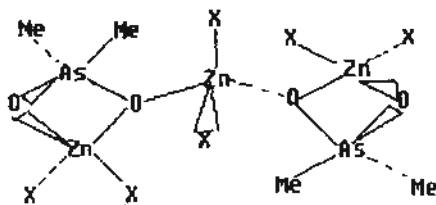


Figure 2

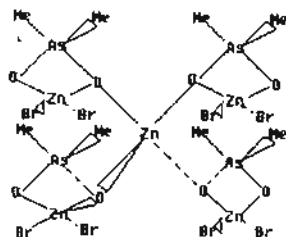


Figure 3

$(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{SnBu}_2$ (F)

Sur le spectre infrarouge de ce composé l'apparition de ν_{SnC_2} sous forme de trace à 395 cm^{-1} est une condition suffisante pour conclure à un groupement SnC_2 linéaire et centrosymétrique (symétrie $D_{\infty h}$) (la présence d'un centre de symétrie fait que seules les vibrations d'espèce ν c'est à dire les vibrations antisymétriques sont actives en infrarouge).

Etude Mössbauer

Les paramètres Mössbauer du composé sont respectivement $\delta = 1,36 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E = 4,49 \text{ mms}^{-1}$, $\Gamma = 0,89 \text{ mms}^{-1}$. Le rapport $\rho = \Delta E/\delta \approx 3,30$ (supérieur à 2,1) exclut un environnement tétraédrique selon Herber et al. [22].

Sur la base de ces données spectroscopiques, nous proposons deux structures l'une monomère avec deux hypophosphites monochélatants (fig. 4a) et l'autre de type chaîne infinie avec les anions bi-unidentate pontants ; l'étain dans les deux cas a un environnement octaédrique (fig. 4b).



Figure 4a

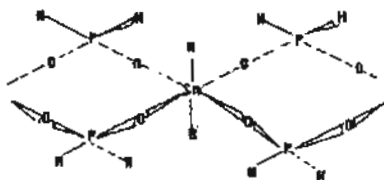


Figure 4b

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de synthétiser de nouveaux complexes hypophosphito et diméthylarséniato. L'anion se comporte comme chélatant avec ou sans liaison dative supplémentaire. Ces types d'anions ont surtout tendance à former des composés monomères avec les dihalogénures métalliques. La spectroscopie Mössbauer nous a permis dans le cas du composé de l'étain de proposer un environnement octaédrique de l'étain dans la structure.

Remerciements

Nous remercions le professeur M. VIDAL (Université de Padova - ITALIE) pour nous avoir permis d'enregistrer les spectres infrarouge, Dr B. MAHIEU (Université Catholique de Louvain la Neuve) pour nous avoir enregistré le spectre Mössbauer et l'Académie des Sciences du Tiers Monde (TRIESTE- ITALIE) pour son soutien financier (Grant Number 93318 RG : CHE / AF / AC).

REFÉRENCES

- [1] B. J. HATHAWAY, *Struct. Bond. (Berlin)* (1973), 14, 49
- [2] B. J. HATHAWAY, «*Comprehensive Coordination Chemistry*», Pergamon Press 1ère ed., (1987) 413
- [3] C. BELIN, M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL, J. POTIER et J. ROZIERE, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 105
- [4] C. H. BELIN, M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL et J. POTIER, *Inorg. Chem.* (1982) 21, 3557
- [5] J. L. PASCAL, J. POTIER, D. J. JONES, J. ROZIERE et A. MICHALOVICZ, *Inorg. Chem.* (1984) 23, 2068
- [6] J. POTIER, J. ROZIERE, A. SEGNEURIN, D. J. JONES, J. L. PASCAL, A. MICHALOVICZ, *New J. Chem.* (1987) 11, 8
- [7] V. P. BABAEVA, V. Ya. ROSOLOVSKII, *Bull. Acad. Sci. USSR* (1973) 22, 476
- [8] Z. K. NIKITINA et V. Ya. ROSOLOVSKII, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* (1980) 25, 715
- [9] S. V. LOGINOV, Z. K. NIKITINA et V. Ya. ROSOLOVSKII, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* (1980) 25, 508
- [10] S. V. LOGINOV, Z. K. NIKITINA et V. Ya. ROSOLOVSKII, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* (1980) 25, 562
- [11] A. S. SALL et L. DIOP, *Inorg. Chim. Acta* (1990) 171, 53
- [12] O. SARR et L. DIOP, *Spectrochim. Acta* (1990) 46A, 8, 1239
- [13] M. LAHLOU et L. DIOP, *Spectrochim. Acta* (1991) 47A, 12, 1775
- [14] A. S. SALL, A. DIASSE, O. SARR et L. DIOP, *Main Group Met. Chem.* (1992) 15(6), 265
- [15] A. DIASSE- SARR et L. DIOP, *J. SOACHIM* (1996) 001, 80
- [16] O. GUEYE, H. QAMAR, O. SARR, L. DIOP, C. A. DIOP et U. RUSSO, *Polyhedron* (1993) 12, 10, 1245
- [17] M. TSUBOI, *J. Am. Chem. Soc.* (1957) 79, 1351
- [18] R. J. H. CLARK et C. WILLIAMS, *Inorg. Chem.* (1965) 4, 3, 350

- [19] M. ABENOZA et V. TABACIK, *J. Mol. Struct.* (1975)26, 95
[20] R. I. BICKLEY, H. G. M. EDWARDS, A. KNOWLES , J. K. F. TAIT, R. E. GUSTAR, D. MIHARA et S. J. ROSE, *Spectrochim. Acta* (1994) 50A. 7, 1285
[21] M. LAHLOU, *Thèse de 3ème cycle*, U. C. A. D. Dakar, (1989)
[22] R. H. HERBER, H. A. STÖCKLER et W. T. REICHLER, *J. Chem. Phys.* (1965) 42, 2447