

**SYNTHESE ET CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE
INFRAROUGE, RAMAN ET MÖSSBAUER DE NOUVEAUX
COMPLEXES ET DERIVES AMINO- 4 BENZENE ARSENIATO,
PHOSPHITO ET HYDROGENOPHOSPHATO
DE DIHALOGENURES METALLIQUES
ET DE TETRAHALOGENURES D' ETAIN**

Mamadou SIDIBE et Libasse DIOP*

** Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA)- Faculté des Sciences et
Techniques Université Cheikh Anta DIOP- Dakar- SENEGAL*

(Reçu le 24 septembre 1998 - Révisé le 25 mars 1999)

Summary : Eleven new amino-4 benzenearseniato, phosphito and hydrogenophosphato MX_2 and SnX_4 ($M = Zn, Cd; X = Cl, Br$) adducts have been synthesized, their infrared, Mössbauer and Raman studies carried out. On the basis of the spectroscopic data discrete (with polychelating oxyanions for the MX_2 adducts) and infinite layered structures (with tridentate anion for the hydrogenophosphato SnX_4 adducts) are suggested.

Key words : amino-4 benzenearseniato, phosphito, hydrogenophosphato, tridentate, spectroscopic infrarouge, Raman, Mössbauer

INTRODUCTION

Dans notre laboratoire, a été initié depuis quelques années l'étude du comportement en tant que ligand des oxoanions tétraédriques non substitués AO_4^- ($A = S, Se, W, As, Mo$) et pyramidaux YO_3^{n-} ($Y = Se, I; n = 1, 2$) ou plan tel le nitrate [1- 9]. Dans ce travail nous avons synthétisé des complexes d'addition et de substitution addition avec des anions tétraédriques substitués tels $NH_2C_6H_4AsO_3^-$, HPO_3^- et HPO_4^- que nous avons étudiés par spectroscopie infrarouge ; en plus de l'infrarouge les spectroscopies Mössbauer et Raman ont été utilisées dans l'étude des complexes hydrogénophosphato de SnX_4 ($X = Cl, Br$).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les sels $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}(\text{NMe}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (L_1), $\text{HPO}_3(\text{NMe}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (L_2) et $\text{HPO}_3(\text{NEt}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (L_3) ont été obtenus en mélangeant une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthyl- (25%) ou de tétraéthylammonium (20%) avec les acides $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$ et H_3PO_3 (produits Merck) dans la stoechiométrie 2-1. La poudre blanche récupérée après évaporation lente est recristallisée dans l'éthanol absolu puis séchée sous P_2O_5 ou dans l'étuve à 100°C .

Les complexes ont été obtenus par mélange de solutions de ces sels et des halogénures métalliques dans l'éthanol. Les précipités obtenus sont agités pendant plusieurs heures, filtrés, lavés avec de l'éthanol à chaud puis séchés sous P_2O_5 . Les complexes hydrogénophosphato de SnX_4 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) ont été obtenus à partir de $\text{HPO}_3(\text{NEt}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, les halogénures d'étain étant en solution dans le benzène ou le dichlorométhane.

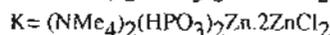
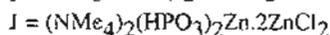
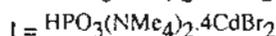
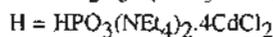
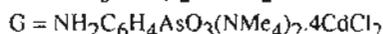
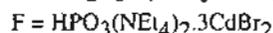
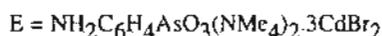
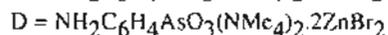
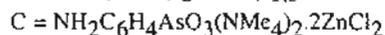
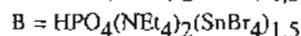
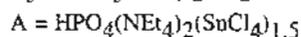
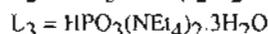
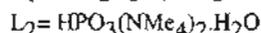
Les spectres infrarouge ont été enregistrés dans le Nujol à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 580 ($4000- 200 \text{ cm}^{-1}$) et d'un spectromètre FTIR NICOLET ($600- 50 \text{ cm}^{-1}$); les faces utilisées sont respectivement en Iodure de Césium ou en polyéthylène ; les spectres Mössbauer ont été enregistrés à l'Université Catholique de Louvain La Neuve (Belgique) en utilisant une source de CaSnO_3 en accélération constante ; la source est à température ambiante tandis que l'échantillon est maintenu entre 80 et 100K. Les spectres Raman ont été enregistrés à l'Université de Santiago de Compostela (ESPAGNE) à l'aide d'un spectrophotomètre Dilor Omars 89.

Les analyses élémentaires ont été réalisées au Service Central d'Analyses (C. N. R. S.) Vermaison (FRANCE)

Les analyses élémentaires ainsi que les rapports de mélange, sels d'ammonium quaternaires/halogénures métalliques sont reportés sur le tableau I.

Tableau des analyses élémentaires
Tableau I

Formules des rapport sels/hal.	%C	%H	%N	%X	%M; M=
	calculé (expérience)	calculé (expérience)	calculé (expérience)	X=Cl ou Br calculé (expérience)	Sn,Zn ou Cd calculé (expérience)
L ₁	38,97 (38,76)	06,82 (06,64)	09,09 (08,94)		
L ₂	39,02 (39,16)	10,97 (10,79)	11,36 (11,27)		
L ₃	48,73 (48,61)	11,92 (11,69)	07,10 (07,33)		
A	25,70 (25,55)	05,48 (05,58)	03,74 (03,64)	28,51 (28,35)	23,83 (23,74)
B	18,94 (18,87)	04,04 (03,81)	02,76 (02,58)	47,36 (47,71)	17,56 (17,63)
C	26,43 (26,52)	04,72 (04,66)	06,60 (06,73)	22,34 (22,36)	20,45 (20,57)
D	20,66 (20,43)	03,69 (03,47)	05,16 (05,04)	39,36 (39,02)	15,99 (16,19)
E	14,23 (14,38)	02,54 (02,44)	03,55 (03,36)	40,67 (40,73)	28,57 (28,53)
F	16,59 (16,34)	03,54 (03,48)	02,41 (02,54)	41,48 (41,32)	29,14 (29,38)
G	15,29 (15,38)	02,91 (02,87)	03,82 (03,76)	25,85 (25,69)	40,92 (40,56)
H	17,88 (17,47)	03,82 (03,36)	02,61 (02,79)	26,45 (26,65)	41,88 (41,74)
I	15,53 (15,37)	02,68 (02,56)	02,59 (02,69)	26,26 (26,35)	41,57 (41,74)
J	14,46 (14,67)	05,16 (05,21)	04,68 (04,41)	21,83 (21,68)	
K	11,65 (11,42)	03,15 (03,37)	03,40 (03,41)	38,83 (39,67)	



RESULTATS ET DISCUSSION

Les données infrarouge sont regroupées dans le tableau II.

Les attributions des bandes des spectres infrarouge sont basées sur les travaux antérieurs [11- 14]. La présence des bandes dues à ν_{MO} dans tous les spectres infrarouge de ces complexes indique une liaison entre le métal et le ligand.

Sur les spectres des complexes de $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}(\text{NMe}_4)\text{H}_2\text{O}$, νNH_2 apparaît sous forme de doublet à 3300 et 3200 cm^{-1} , δNH_2 est localisée à 1600 cm^{-1} sous forme d'une bande très forte, ωNH_2 (ω (wagging) = vibration de balancement hors du plan) apparaît à 1020 cm^{-1} sous forme d'une bande faible et ρNH_2 (ρ (rocking) = vibration de balancement dans le plan) à 515 cm^{-1} sous forme d'une bande forte.

Tableau des attributions des bandes de vibrations des complexes
Tableau II

	$\nu\text{A}'\text{R}$	$\nu\text{A}'\text{O}_3$	$\delta\text{A}'\text{O}_3$	νMX_2	νMO
A	975m	1185m 1170f 1100f	590m 550m	270F	302m
B	975m	1185m 1095F	595m 550f	300f	289ép
C	680ép	830f 775f	440F 410F	275f	215ép
D	670f	825f 775f	435F 402f	203f	225ép
E	670f	870F 830f 776f	453m 424F	150f	275m
F	2418f	1070F 1050ép 1035m	590f 515m 458f	179F	272m
G	670f	870F 830f	425F	201f	250ép
H	2415f	1068f 1040m	590F 520m 450m	220F	258F
I	2415f	1075f 1055f 1030f	590m 510m 458m	187f	272f
J	2390F	1170f 1060f 1040f 990F	580m 505m 460m	275f	225f
K	2390F	1170f 1060F 1040F 990F	580m 500m 456m	205f	234ép

ν = vibration de valence, δ = vibration de déformation; F: forte, f: faible, ép : épaulement, tF: très forte; $\nu\text{A}'\text{R}$ pour les complexes de HPO_3 , $\text{A}' = \text{P}$ et $\text{R} = \text{H}$; pour les complexes de PhAsO_3 , $\text{A}' = \text{As}$ et $\text{R} = \text{C}$, pour les complexes de HPO_4 , $\text{A}' = \text{P}$ et $\text{R} = \text{OH}$; $\text{M} = \text{Sn}$ pour les complexes A et B; $\text{M} = \text{Zn}$ pour les complexes C, D, J et K; $\text{M} = \text{Cd}$ pour les complexes E, F, G, H et I. $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ pour les halogénures; les fréquences sont exprimées en cm^{-1}

$\text{HPO}_4(\text{NEt}_4)_2(\text{SnCl}_4)_{1,5}$ (X = Cl, Br) (A, B)

La formation de ces complexes s'est accompagnée de l'oxydation de l'anion HPO_3^- en HPO_4^- : cette oxydation s'est manifestée sur le spectre i. r. par la disparition de la bande de vibration due à νPH vers 2380 cm^{-1} . νOH , δOH , νPOH et δPOH sont localisés respectivement à 2800 cm^{-1} , 1325 cm^{-1} , 975 cm^{-1} et 465 cm^{-1} pour les deux complexes. La molécule de SnX_4 est de symétrie T_d , elle présente quatre vibrations qui sont : une vibration de valence antisymétrique triplement dégénérée d'espèce F_2 , une vibration de valence symétrique non dégénérée d'espèce A_1 , une vibration de déformation antisymétrique triplement dégénérée d'espèce F_2 et une vibration de déformation symétrique doublement dégénérée d'espèce E . Si dans une molécule de type $\text{SnX}_4 \cdot 2L$ (L = base de Lewis) SnX_4 est de symétrie C_{2v} (c'est-à-dire *cis* coordonnée) alors la vibration de valence antisymétrique éclate en trois composantes ($A_1 + B_1 + B_2$). Cet éclatement n'est pas toujours net en infrarouge et ne permet pas souvent de déduire avec exactitude la symétrie de SnX_4 . Si la molécule est de symétrie D_{4h} (c'est-à-dire *trans* coordonnée), on obtient 7 modes de vibrations (A_{1g} , B_{1g} , A_{2u} , B_{2g} , B_{2u} et $2E_u$) dont l'une des deux d'espèce E_u est la vibration de valence antisymétrique. Cette vibration doit apparaître théoriquement en infrarouge sous forme de bande fine mais l'effet de cristal peut la dédoubler et dans ce cas on ne peut différencier l'isomère *cis* de l'isomère *trans*. Ainsi, la spectroscopie Raman semble plus indiquée que l'infrarouge pour différencier l'isomère *cis* de l'isomère *trans* ; en effet, quand la molécule de SnX_4 est de symétrie C_{2v} , la vibration d'espèce A_1 apparaît en Raman sous forme d'une raie intense alors que la vibration triplement dégénérée d'espèce F_2 qui éclate en trois composantes ($A_1 + B_1 + B_2$) apparaît sous forme de trois raies de faible intensité. Par contre quand SnX_4 est *trans* coordonnée les deux vibrations de valence d'espèce A_{1g} et B_{1g} apparaissent sous forme de deux raies intenses: dans $\text{SnCl}_4(\text{pyridine})_2$ complexe dans lequel SnCl_4 est *trans* coordonnée OHKAKU et NAKAMOTO [15] obtiennent sur le spectre Raman deux

raies intenses à 307,1 et 244,8 cm^{-1} . Sur les spectres Raman des complexes étudiés dans ce travail νSnX_4 apparaît sous forme d'une raie intense d'espèce A_1 à 308 cm^{-1} sur le spectre du complexe chloré et à 191 cm^{-1} sur le spectre du complexe bromé ; cette raie est due à $\nu_s\text{SnX}_4$: nous pouvons donc conclure à une *cis* coordination de SnX_4 . L'éclatement quadripolaire nul dans le cas du composé chloro confirme la *cis* coordination révélée par les spectres Raman [5]. La structure proposée sur la base de ces données spectrales est une couche infinie avec un anion tridentate et une *cis* coordination de SnX_4 (Figure 1).

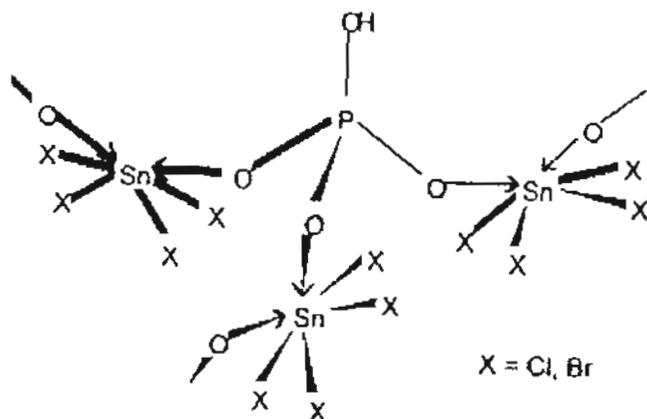


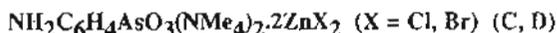
figure 1

COMPLEXES AVEC MX_2

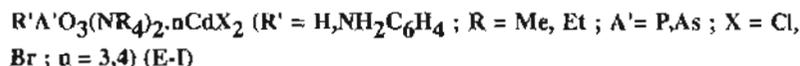
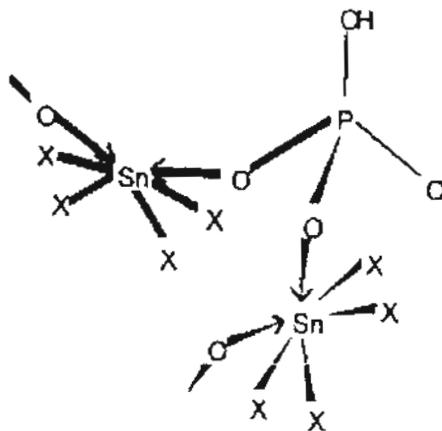
Dans ce qui va suivre nous allons autant que possible, considérer un environnement tétraédrique autour du centre métallique comme dans $(\text{R}_4\text{N})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CdX}_2$ [4] : ce complexe contient un sulfate de symétrie Td, ce qui impose un environnement tétraédrique autour des centres métalliques. Il est impossible de faire la corrélation entre nombre de bandes en infrarouge et la symétrie de l'anion dans le cas des anions substitués [16].

Les coordinences 3 et 4 de l'oxygène sont bien connues par formation de liaisons datives en chimie minérale : nous pouvons citer CuSO_4

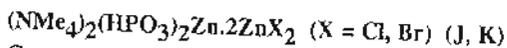
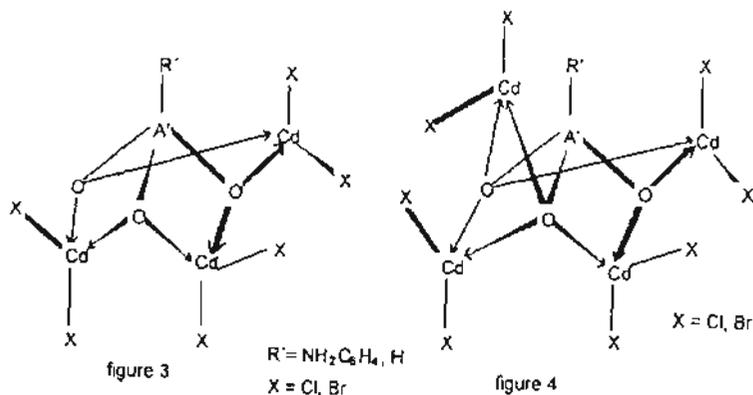
[17], $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2$ [18], $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ [19], $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [20], FeSO_3 [21], et Hg_2GeO_4 [22]. Nous privilégierons dans toutes les structures la chélation comme cela s'est fait dans le cas du complexe $(\text{R}_4\text{N})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CdX}_2$ [4] puisque l'effet chélate a un effet stabilisateur bien connu : nous pouvons citer $\text{NaGd}(\text{SiO}_4) \cdot 0.2\text{NaOH}$ [23] et $\text{Zr}(\text{ClO}_4)$ [24].



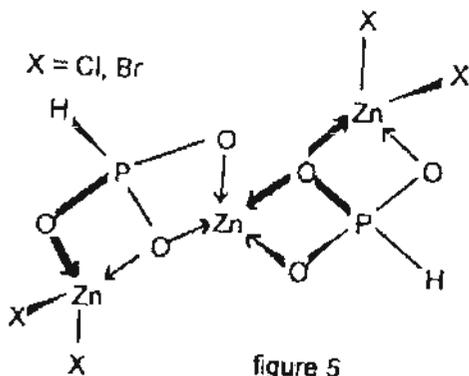
Les spectres infrarouge de ces complexes sont identiques aux vibrations de MX_2 près : ceci traduit le même comportement de l'anion dans ces complexes d'addition. La structure proposée est discrète avec un anion bichélatant, l'environnement autour du métal étant tétraédrique (Figure 2).



Dans le cas des complexes trinucéaires (E, F), la structure proposée est discrète avec un anion trichélatant (Figure 3). Dans le cas des complexes tétranucéaires (G, H, I), la structure est discrète avec un anion tétrachélatant (Figure 4). Dans les deux cas l'environnement autour du métal est tétraédrique.



Ces complexes peuvent être considérés comme une molécule de $(NMe_4)_2ZnX_4$ dans laquelle les anions X^- ont été remplacés deux par deux par $(HPO_3ZnX_2)^{2-}$. La structure proposée est discrète avec un anion bichélatant, l'environnement autour du métal étant tétraédrique (Figure 5).



CONCLUSION

Ce travail nous a permis de synthétiser de nouveaux complexes avec des oxoanions tétraédriques substitués tels que $NH_2C_6H_4AsO_3^-$ et

HPO_3^- . Ces anions se comportent comme mono- ou polychélatants dans les complexes de MX_2 ou tridentate dans le cas des complexes hydrogénophosphato de SnX_4 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) donnant ainsi des structures discrètes avec MX_2 et à couche infinie avec SnX_4 . Le comportement de l'anion $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3^-$ en tant que ligand a été étudié pour la première fois dans ce travail.

Remerciements

Nous remercions Messieurs les Professeurs M. VIDALI, (Université de Padova - ITALIE), J. J. AARON (ITODYS) Université de Paris VII et B MAHIEU (Université de Louvain- BELGIQUE) pour leur aide matérielle et l'Académie des Sciences du Tiers Monde (Trieste- ITALIE) pour son soutien financier (grant Number 93318 RG: CHE/AF/AC).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. S. SALL et L. DIOP, *Inorg. Chim. Acta*, (1990) 171, 53
- [2] O. SARR et L. DIOP, *Spectrochim. Acta*, (1990) 46A, 8, 1239
- [3] M. LAHLOU et L. DIOP, *Spectrochim. Acta*, (1991) 47A, 12, 1775
- [4] A. S. SALL, A. DIASSE, O. SARR et L. DIOP, *Main Group Met., Chem.* (1992) 15, (6), 265
- [5] O. GUEYE, H. QAMAR, O. SARR, L. DIOP, C. A. DIOP et U. RUSSO *Polyhedron* (1993) 12, 10, 1245
- [6] A. DIASSE SARR et L. DIOP, *J. S. O. A. CHIM.*, (1996) 001, 80
- [7] A. DIASSE, L. DIOP, M. F. MAHON et K. C. MOLLOY, *Main Group Met. Chem.*, (1997) 20, 4, 223
- [8] L. DIOP, M. F. MAHON, K. C. MOLLOY et M. SIDIBE, *Main Group Met. Chem.*, (1997) 20, 10, 649
- [9] M. SIDIBE et L. DIOP, *J. S. O. A. CHIM.* (1997) 003, 21
- [10] M. GIELEN, A. BOUHDID, F. KAYSER, M. BIESEMANS, D. DE VOS, B. MAHIEU et R. WILLEM, *J. Organomet. Chem.*, (1995) 9, 251

- [11] M. TSUBOI, *J. Am. Chem. Soc.* (1957) 79, 1351
- [12] R. J. H. CLARK et C. WILLIAMS, *Inorg. Chem.* (1965) 3, 350
- [13] M. ABENOZA et V. TABACIK, *J. Mol. Struct.* (1975) 26, 95
- [14] R. I. BICKEY, 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
- [15] N. OHKAKU et K. NAKAMOTO, *Inorg. Chem.* (1973) 12, 2440
- [16] K. NAKAMOTO *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compound* J. WILEY et Sons 4th ed (1978)
- [17] B. R. RAO, *Acta Crystallogr.* (1961) 14, 121
- [18] R. D. SHANNON et C. CALVO, *Acta Crystallogr., Sect. B*, (1973) 29, 1338
- [19] J. PARDO, M. MARTINEZ- RIPOLL et S. GARCIA- BLANCO, *Acta Crystallogr., Sect. B*, (1974) 30, 37
- [20] G. L. SHOEMAKER, J. B. ANDERSON et KOSTINER, *Acta Crystallogr., Sect. B*, (1977) 33, 2969
- [21] G. BUGLI et D. CARRE, *Acta Crystallogr., Sect. B*, (1980) 36, 1297
- [22] K. F. HESSE et W. EYSEL, *Acta Crystallogr., Sect. B* (1981) 37, 429
- [23] G. A. FALLON et B. M. GATEHOUSE, *Acta Crystallogr., Sect. B* (1982) 38, 919
- [24] E. A. GRUNKINA, V. P. BABAEVIA et V. YA ROSOLOSKII, *Koord. Khim.* (1984) 10, 1415