

**SYNTHESE ET ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE
ET MÖSSBAUER DE NOUVEAUX COMPLEXES ET DERIVES
DIPHENYLPHOSPHINATO, HYDROGENOPHOSPHATO,
PHENYLARSENIATO DE MCl_3 ($M = Sb^{III}, Bi^{III}$)
ET DU DERIVE $Ph_2PO_2SnBu_3$**

Mamadou SIDIBE et Libasse DIOP*

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

(Reçu le 25 février 1999 - Révisé le 15 mai 1999)

Summary : New phenylphosphinato, hydrogénophosphato and phenylarseniato MCl_3 ($M = Sb^{III}, Bi^{III}$) adducts and $SnBu_3Ph_2PO_2$ derivative have been synthesized, their elemental analyses performed. From the spectroscopic data (i. r., Mössbauer) discrete structures for MCl_3 adducts ($M = Sb^{III}, Bi^{III}$) and a polymeric one for $SnBu_3Ph_2PO_2$ have been suggested.

Key words : infrared, phenylphosphinato, hydrogénophosphato, phenylarseniato, Mössbauer, polydentate.

I - INTRODUCTION

Dans notre laboratoire, l'étude de la nature coordinante des oxoanions tétraédriques non substitués et substitués ont été initiés depuis quelques années (1- 9). Dans ce travail nous avons synthétisé de nouveaux complexes diphéylphosphinato, hydrogénophosphato et phénylarséniato de $BiCl_3$ et $SbCl_3$ et le dérivé $SnBu_3Ph_2PO_2$. Les études par spectroscopie infrarouge ont été réalisées. Pour le dérivé $SnBu_3Ph_2PO_2$ la spectroscopie Mössbauer a aussi été utilisée.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

Les sels $Ph_2PO_2NMe_4 \cdot H_2O$, $HPO_3(NMe_4)_2 \cdot H_2O$, $HPO_3(NEt_4)_2 \cdot 3H_2O$ et $PhAsO_3HNMe_4 \cdot 5/4H_2O$ ont été obtenus par mélange dans le rapport

1-1 ou 1-2 de solutions aqueuses d'hydroxyde de tétraméthyl- (25%) ou de tétraéthylammonium (20%) avec les acides $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$, HPO_3H_2 et PhAsO_3H_2 (produits Merck). On obtient ainsi une poudre blanche qui est récupérée par évaporation lente et recristallisée dans l'éthanol puis séchée sur P_2O_5 dans un dessiccateur.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés en suspension dans le Nujol à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 580 ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) et d'un spectrophotomètre FTIR NICOLET ($600\text{-}50\text{ cm}^{-1}$) ; les faces utilisées sont respectivement en Iodure de Césium ou en polyéthylène. Le spectre Mössbauer a été enregistré en utilisant une source de CaSnO_3 en accélération constante à température ambiante; l'échantillon étant maintenu entre 80 et 100 K. Les analyses élémentaires ont été réalisées au Service Central d'Analyses (CNRS) Vernaison (FRANCE). Les analyses élémentaires ainsi que les rapports de mélange sel / halogénure sont reportés sur le tableau 1. Calc. : Calculé ; (exp.) : (expérience)

Tableau 1 : Tableau des analyses élémentaires

Complexes et dérivé (métal/ligand)	%C		%H		%N		%Cl	
	calc.	(exp.)	calc.	(exp.)	calc.	(exp.)	calc.	(exp.)
L ₁	62,13	(62,26)	07,76	(07,86)	04,53	(04,62)		
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)		
L ₄	40,34	(40,57)	06,89	(06,64)	04,70	(04,56)		
A (2- 1)	20,82	(20,74)	02,38	(02,47)	01,52	(01,64)	23,10	(23,33)
B (1- 2)	42,64	(42,51)	04,06	(04,23)	01,77	(01,66)	09,01	(09,23)
C(1- 3)	10,97	(10,54)	02,85	(02,78)	03,20	(03,17)	24,34	(24,58)
D (1- 3)	23,63	(23,69)	05,05	(05,23)	03,44	(03,61)	26,21	(26,49)
E (1- 3)	16,26	(16,36)	02,80	(02,78)	02,71	(02,63)	30,93	(30,86)
F (1- 1)	56,83	(56,74)	07,30	(07,24)			%Sn: 23,42	(23,36)

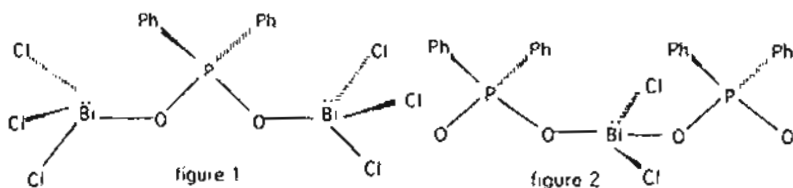
Dans le dérivé (F) les analyses élémentaires ont confirmé l'absence de l'azote et du chlorure.

III - RESULTATS ET DISCUSSION

Les attributions des bandes de vibration des complexes basées sur les travaux antérieurs (10, 12) sont regroupées dans le tableau 2.

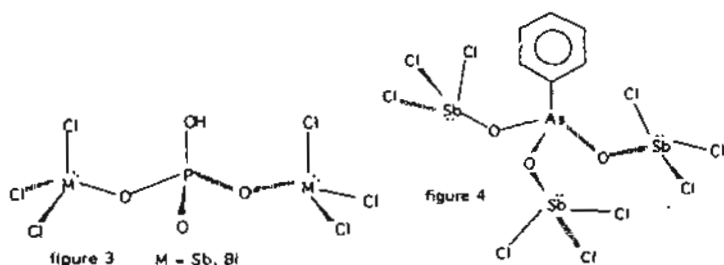
$\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{NMe}_4 \cdot 2\text{BiCl}_3$ (A); $\text{NMe}_4(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2\text{BiCl}_2$ (B)

Sur les spectres infrarouge des complexes A et B, νBiCl_3 apparaît respectivement à 345 cm^{-1} et 326 cm^{-1} sous forme de bandes intenses. νBiO localisée à 250 cm^{-1} est une preuve de la liaison entre le ligand et le métal. Le composé B peut être considéré comme un complexe $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{NMe}_4 \cdot \text{BiCl}_3$ dans lequel un chlorure a été substitué par un anion Ph_2PO_2^- . Les structures proposées sont discrètes avec un anion bidentate pour le complexe A (figure 1) et monodentate pour le complexe B (figure 2). L'environnement autour du bismuth est tétraédrique pour les deux complexes si l'on considère la paire libre du bismuth comme stéréochimiquement non active.



$(\text{NR}_4)_2\text{R}'\text{AO}_3 \cdot n\text{MCl}_3$ ($\text{R}' = \text{OH}, \text{Ph}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{A} = \text{P}, \text{As}$; $\text{M} = \text{Sb}^{\text{III}}, \text{Bi}^{\text{III}}$; $n = 2, 3$)

L'anion HPO_3^{2-} s'est oxydé en HPO_4^{2-} lors de la formation des complexes C et D. Cette oxydation se manifeste sur leur spectre infrarouge par la disparition de la bande due à νPH qui apparaît à 2400 cm^{-1} et l'apparition de νOH , δOH , νPOH et δPOH respectivement à 2800 , 1325 , 975 et 450 cm^{-1} . L'apparition des bandes relatives à l'oxoanion, νMX_3 et νMO sur les spectres infrarouge traduit la liaison entre le métal et le ligand. Les structures proposées sont discrètes avec un



anion bidentate pour les complexes dihydrogénophosphato (C, D) (figure 3) et tridentate pour le complexe phénylarséniato (E) (figure 4); l'environnement autour du métal étant tétraédrique.

Tableau 2 : Tableau des attributions des bandes de vibrations

complexes et dérivés	νAO_n $n = 2, 3$	δAO_n $n = 2, 3$	ρPO_2	δPC_2	νMCl_3 $\text{M} = \text{Sb, Bi}$	νMO $\text{M} = \text{Sb, Bi, Sn}$
A	1160F 1130m 1045F	560F 535m	325ép	300f	345tF	250F
B	1156F 1129tF 1032F	552F 529m	320ép	305f	326tF	250F
C	1150ép 1070tF 1035m	590f 560m 520m			320F	248m
D	1080tF 1035F	560m 442m			302F	243m
E	895m 823m 790F	420ép 398m 327ép			300F	248m
F	1149tF 1128tF 1047tF	544tF 526tF	347m	305m		254m

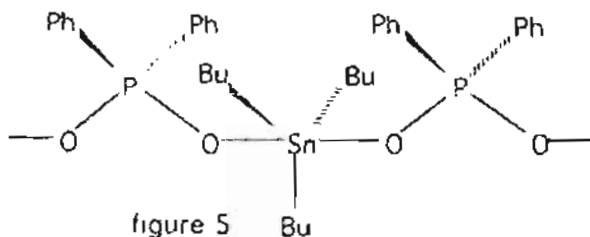
A = P ou As ; ν = vibration de valence ; δ = vibration de déformation ; ρ = vibration de balancement dans le plan ; tF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, ép : épaulement

νPC_2 apparaît à 760 et 635cm^{-1} sur les spectres des complexes A, B et F ; νOH , δOH , νPOH et δPOH apparaissent respectivement à 2800, 1325, 975 et 450cm^{-1} sur les spectres des complexes C et D ; νAsC apparaît à 690cm^{-1} sous forme d'une bande forte sur le spectre du complexe E.

$\text{SnBu}_3\text{Ph}_2\text{PO}_2$

L'apparition de νSnC_3 sous forme de trace à 523 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de ce composé indique que le groupement SnC_3 est plan et de symétrie D_{3h} . νasSnC_3 apparaît à 645 cm^{-1} et νSnO est localisé à 254 cm^{-1} sous forme d'une bande moyenne.

Les données Mössbauer ($\delta = 1,39\text{ mms}^{-1}$, $\Delta E = 3,89\text{ mms}^{-1}$, $\Gamma = 0,95$) qui sont similaires à celles de SnBu_3F ($\delta = 1,34\text{ mms}^{-1}$, $\Delta E = 3,75\text{ mms}^{-1}$) (13, 14) indiquent comme pour SnBu_3F une structure de type chaîne infinie. Elle est confirmée par la valeur élevée de l'éclatement quadripolaire qui traduit une transcoordination du groupement SnBu_3 . Sur la base des données spectroscopiques la structure proposée est une chaîne infinie identique à celle de type c de Tiekink dans les carboxylates de triphényl étain (IV) avec un anion pontant (15), l'environnement autour de l'étain étant bipyramidal trigonal (figure 5)



IV - CONCLUSION

Ce travail nous a permis de synthétiser de nouveaux complexes de SbCl_3 et BiCl_3 avec des oxoanions tétraédriques substitués. Les structures proposées sont discrètes pour les complexes de SbCl_3 et BiCl_3 avec des anions mono et/ou polydentates. Pour le dérivé $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnBu}_3$, une structure en chaîne infinie avec des anions pontants est proposée.

Remerciements

Nous remercions Messieurs les professeurs M. VIDALI, (Université de Padova-ITALIE) et B. MAHIEU (Université de Louvain-BELGIQUE) pour leur aide matérielle et l'académie des Sciences du Tiers Monde (Trieste-ITALY) pour son soutien financier (Grant Number 93318RG; CHE/AF/AC).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] O. SARR et L. DIOP *Bull. Soc. Ethiop.*, (1990) 4, (2), 137
- [2] O. SARR et L. DIOP, *Spectrochim. Acta*, (1990) 46A, 8, 1239
- [3] A. S. SALL et L. DIOP, *Inorg. Chim. Acta*, (1990) 171, 53
- [4] O. GUEYE, H. QAMAR, O. SARR, L. DIOP, C. A. DIOP et U. RUSSO *Polyhedron*, (1992) 15 (6), 265
- [5] A. S. SALL, A. DIASSE, O. SARR et L. DIOP, *Main. Group. Met. Chem.*, (1992) 15 (6), 265
- [6] A. DIASSE- SARR et L. DIOP, *J. S. O. A. CHIM.* (1995), 001, 85
- [7] M. SIDIBE et L. DIOP, *J. S. O. A. CHIM.* (1997), 003, 21
- [8] C. A. K. DIOP, M. LAHLOU, L. DIOP, B. MAHIEU et U. RUSSO *Main Group Met. Chem.*, (1997) 20, 10
- [9] M. SIDIBE, M. LAHLOU, L. DIOP et B. MAHIEU, *Main Group Met. Chem.*, (1998) 21, 10
- [10] M. TSUBOI, *J. Am. Soc.*, (1957) 79, 1351
- [11] R. E. RIDENOUR et E. E. FLAGG, *J. Organomet. Chem.* (1969) 16, 393
- [12] M. ABENOZA et TABACIK, *J. Mol. Struct.* (1975) 26, 95
- [13] M. CORDEY, R.D. PEACOCK et M.J. VUCELIC *Inorg. Nucl. Chem.* (1967) 29, 1177
- [14] B. GASSENHEIMER, R. H. HERBER *Inorg. Chem.* (1970) 9, 1686
- [15] E. R. T. TIEKINK *Appl. Organomet. Chem.* (1991) 5, 1