

SYNTHESE ET ETUDE PAR SPECTROSCOPIE
INFRAROUGE DE NOUVEAUX COMPLEXES
D'ANIONS TETRAEDRIQUES AVEC DES
HALOGENURES DE METAUX DE TRANSITION
DIVALENTS

Aminata DIASSE-SARR, Ibrahima CISSE, Dinora DE BARROS
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 31/01/2003 – Révisé le 16/04/2003– Accepté le 06/06/2003]

Summary : Synthesis and infrared study of seven derivatives of general formulae $n(R_nN)_2AO_2.MAO_2.(n+1)MX_m$, [$n=1,2, 3$; $R=Me, Et$; $A=S, Mo, W$; $M=Zn, Cd, Hg, Co$; $X=Cl, Br$] and two molybdate derivatives $(R_nN)_3MoO_4.HgMoO_4.4HgX_2.mMe_2NCl$ [$X=Cl, Br$; $m=0,2$] are reported, the oxoanions behaving in all derivatives as bichelatant or trichelatant ligands with tetrahedral or octahedral symmetry around the metallic centers.

Mots clefs : Infrarouge, oxoanions, symétrie tétraédrique, bichélatant, trichélatant

I - INTRODUCTION

L'étude des interactions des oxoanions, ceux tétraédriques, et les dihalogénures métalliques ont fait l'objet de plusieurs publications dans notre laboratoire ^[1-7]. Dans ce présent travail nous reportons la synthèse, et l'étude par spectroscopie infrarouge de sept dérivés de formule générale

^{*} Auteur de correspondance

$n(\text{R}_4\text{N})_2\text{AO}_4 \cdot \text{MAO}_4 \cdot (n+1)\text{MX}_2$ [$n=1,2,3$; $\text{R}=\text{Me}$, et; $\text{A}=\text{S}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Co}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$] et de deux dérivés molybdato de formule $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{HgMoO}_4 \cdot 4\text{HgX}_2 \cdot m\text{Me}_4\text{NCl}$ [$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$; $m=0,2$].

II – PARTIE EXPERIMENTALE

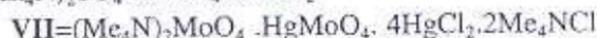
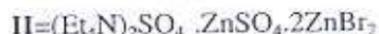
Synthèse des ligands

Les sulfates et tungstates utilisés pour la synthèse des complexes sont obtenus selon la procédure décrite dans ^[6]. Les molybdates de formule $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$; $x=5, 6$) sont obtenus en neutralisant l'acide H_2MoO_4 obtenu par dissolution de l'oxyde MoO_3 dans l'eau, par l'hydroxyde de tétraméthyl- ou tétraéthylammonium.

Synthèse des complexes

Des solutions éthanoliques de ces sels ont été mélangées à température ambiante avec des solutions alcooliques de MX_2 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Co}$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Les précipités obtenus, agités environ une heure, sont récupérés par filtration et lavés à l'éthanol à chaud.

Les analyses élémentaires effectuées au Service Central d'Analyses C.N.R.S. Vernaison – France et au Centre de Microanalyses de l'Université de Padoue (Italie) sont reportées sur le tableau 1 avec les différentes stœchiométries de mélange.



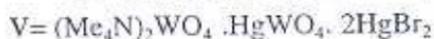
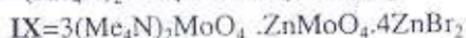
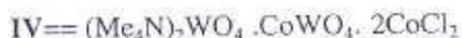


TABLEAU I

N°	S.M.	%C	%H	%N	%X	%M
I	1:4	14,15(14,85)	3,53(3,59)	4,12(4,19)	20,81(20,94)	-
II	1:4	19,84(20,69)	4,13(4,66)	2,89(3,02)	33,06(33,06)	-
III	1:2	10,61(10,12)	2,78(2,53)	2,62(2,96)	14,95(14,96)	-
IV	1:3	17,86(18,62)	3,72(4,50)	2,60(2,25)	13,21(14,99)	-
V	1:4	11,44(11,68)	2,38(2,31)	1,66(1,88)	-	35,86(35,10)
VI	1:4	8,63(8,66)	1,79(1,56)	1,66(1,61)	-	45,11(45,85)
VII	1:2	9,72(9,48)	2,43(2,35)	2,83(2,57)	17,98(17,48)	-
VIII	1:2	14,03(14,19)	3,50(3,60)	4,09(4,07)	31,19(32,40)	-
IX	1:1	11,24(11,25)	2,81(2,67)	3,84(2,81)	28,11(29,16)	-

%calculé (% trouvé) ; S.M.=Stœchiométrie de Mélange (métal/ligand)

Les spectres infrarouge ont été enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre P.E. 580 (4000-200 cm^{-1}) ou d'un spectrophotomètre F.T.I.R. Nicolet 5300 (600-50 cm^{-1}) [Résolution : une division = 10 cm^{-1}], en utilisant des fenêtres en iodure de césium ou en polyéthylène.

III - RESULTATS ET DISCUSSION

Les données infrarouge sont reportées sur le tableau II.

TABLEAU II: Attributions des principales bandes

	nasAO ₄ ²⁻	nsAO ₄ ²⁻	dasAO ₄ ²⁻	dsAO ₄ ²⁻	nM-O	nM-X	Sym.AO ₄ ²⁻
I	1100tF	980tr	618F	-	260ép	275tF	Td
II	1105tF	-	618F	-	264m	205tF	Td
III	839tF	-	308tF	435f	-	250tF	Td
IV	790m	935tr	350m	570tr	420m	300tF	Td
V	815F	930f	420tF	530tr	192F	180F	Td
VI	813F	-	498m 463m 373m	-	332m 313m	272F	Td
VII	806F	-	450m	-	320ép	270F	Td
VII I	821tF	-	306tF	436f	240m	176tF	Td
IX	887F 821F	-	320m	-	255F 230F	205tF	Td

tF=très Forte; F=Forte; m=moyenne; ép=épaulement, f=faible, tr=trace

Comme prévu par la théorie des groupes, l'absence de ν_1 (ou sa présence sous forme de trace) et le non-éclatement ν_3 dans tous les composés indiquent un oxoanion de symétrie de Td [l'inversion entre les fréquences ν_1 et ν_3 (fréquence de ν_1 supérieure à la fréquence de ν_3) dans les complexes IV et V avait été déjà soulignée dans le cas du tungstate non coordonné^{18]}.

Sur la base de ces données spectroscopiques, compte tenu du fait que les oxoanions ont une symétrie Td nous proposons pour les complexes I -V, VIII et IX des structures discrètes dans lesquelles des « complexes-ligands » du type $[AO_4.MX_2]^{2-}$ contenant un oxoanion monochélatant se coordinent par chélation au métal central, l'oxoanion se comportant finalement comme bichélatant. La coordination du métal central est de quatre dans les complexes trinocléaires (I-V) (Figure 1), de six dans le complexe quadrinocléaire (VIII) (Figure 2) et de huit dans le complexe pentanucléaire du zinc (IX) (Figure 3) [une coordination de huit avait déjà été reportée dans $3(Me_4N)_2SO_4.CdSO_4.4CdBr_2$ (le métal se situe au point d'inversion de deux plans carrés perpendiculaires ayant chacun un oxygène à chaque sommet)^{16]}.

Les complexes pentanucléaires du mercure (VI et VII) peuvent être considérés comme deux « complexes-ligands » du type $[MoO_4.2HgX_2]^{2-}$ (dans lesquels le molybdate est bichélatant) « solvatant » par bichélation le métal central, l'oxoanion se comportant finalement comme trichélatant (Figures 4 et 5). La perturbation des oxygènes induite par cette dernière interaction n'est pas suffisante pour impliquer un abaissement de symétrie décelable par spectroscopie infrarouge, en réalité la spectroscopie infrarouge ne différencie pas des oxygènes liés une fois de ceux qui sont liés deux fois ; elle ne peut différencier que les oxygènes liés de ceux qui sont libres. Ce type de structure avait déjà été reporté dans le cas du sulfate^{16]}. Dans le complexe

bromé l'addition de deux bromures sur le métal central est difficile vu leur taille.

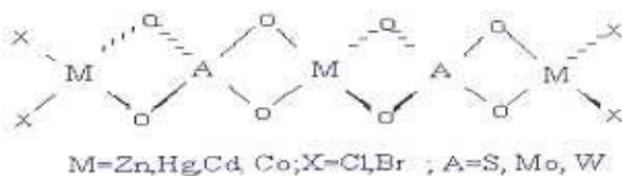
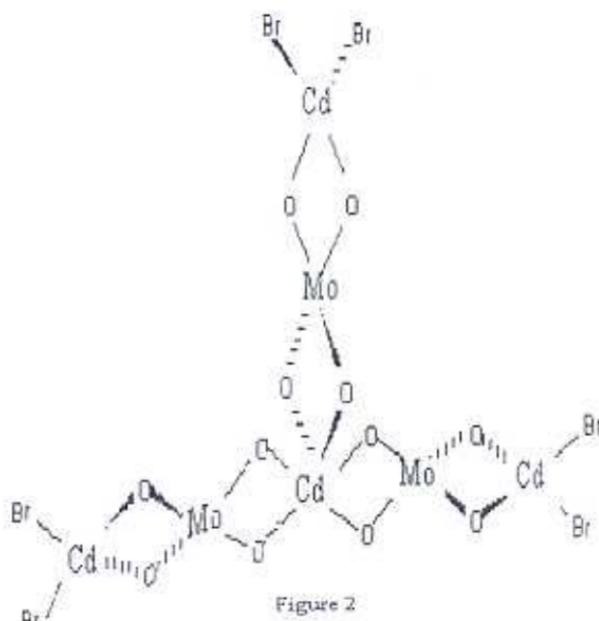


Figure 1



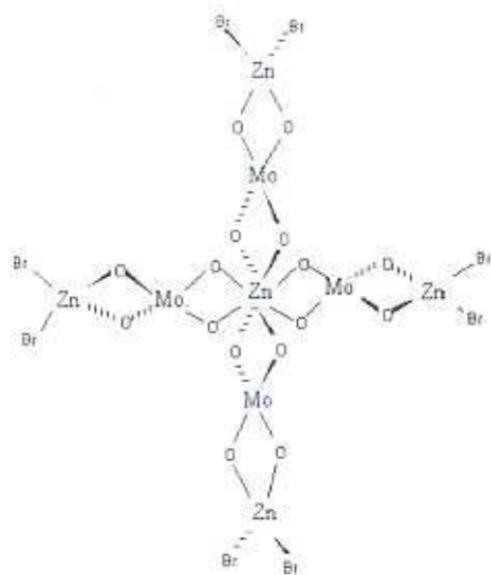


Figure 3

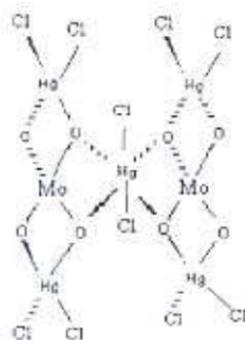


Figure 4

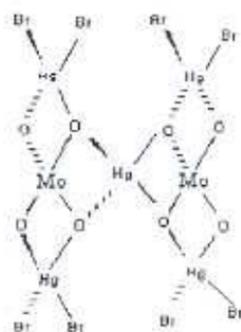


Figure 5

IV – CONCLUSION

Les structures de ces complexes sont toutes discrètes, les oxoanions se comportant comme bi- ou trichélatants, l'environnement autour des métaux externes étant toujours tétraédrique, le métal central étant tétra-, hexa- ou octacoordiné.

Remerciements

Nous remercions le Professeur M.Vidali (Université de Padoue-Italie) pour son soutien matériel

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - O. SARR et L. DIOP, *Spectrochim. Acta*, (1990), **46A**, 1239
- [2] - O. SARR et L. DIOP *Bull. Chem. Ethiop.*, (1990), **4**, 137
- [3] - A. S. SALL, A. DIASSE, O. SARR et L. DIOP, *Main Group Met. Chem.*, (1992), **15**, 265
- [4] - A. DIASSE- SARR et L. DIOP, *J. Soc.Ouest.Afr.Chim.*, (1996), **001**, 80
- [5] - C.A.K.DIOP et L.DIOP, *J. Soc.Ouest.Afr.Chim.*, (1996), **002**, 43
- [6] - A. DIASSE- SARR, D.DE BARROS et L. DIOP, *J. Soc.Ouest.Afr.Chim.*, (2000), **009**, 77
- [7] - M. SIDIBE et L. DIOP, *J. Soc..Ouest.Afr.Chim.*, (2000), **010**, 13
- [8] - K. NAKAMOTO, «*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*» John Wiley and Sons 3rd ed., (1978). 146