

NOUVEAUX COMPLEXES TUNGSTATO DE L'ANTIMOINE (III) ET (V) : SYNTHÈSE ET ÉTUDE INFRAROUGE

NEW ANTIMONY (III) AND (V^o) TUNGSTATE ADDUCTS AND COMPLEXES: SYNTHESIS AND INFRARED STUDY.

De Barros D.¹, Diallo W.¹ et L. Diop^{1*}

Résumé:

Huit nouveaux complexes de l'antimoine (III) et (V) ont été synthétisés et étudiés par spectroscopie infrarouge. Des structures discrètes ont été proposées, l'ion tungstate se comportant comme un ligand monodentate, bidentate ou bichélatant. L'environnement autour de l'antimoine est tétraédrique, pentagonal (Sb^{III}) et octaédrique (Sb^V)

Mots-clés :

Complexes, infrarouge, structures discrètes, ligand monodentate, bidentate, ou bichélatant.

Abstract:

Eight new tungstate adducts and complexes of Sb (III) and (V) have been synthesized and studied by infrared spectroscopy. The structures are discrete, the anion behaving as a monodentate, bidentate or bichelatant ligand. The environment of the antimony is tetrahedral or pentagonal (Sb^{III}) and octahedral (Sb^V)

Key words:

Adducts, complexes, infrared, discrete structures, monodentate, bidentate, bichelatant ligand.

1 -Introduction

Les résultats essentiels publiés sur la nature coordinante des oxoanions tétraédriques, pyramidaux et autres ont été compilés par Hathaway [1] sans aucun composé tungstato. Pascal et al [2-4] ont fait une étude systématique des composés perchlorato mettant en évidence le pouvoir coordinant de cet anion naguère considéré comme un non ligand [5]. Si des complexes oxalato de l'antimoine ont été obtenus [6-11], ainsi que deux complexes tungstato du Rhénium et du Zinc [12-13] et des complexes polytungstato avec des éléments transitionnels [14-16], nous n'avons à notre connaissance, rencontré dans la littérature, aucun complexe tungstato de l'antimoine.

Dans notre laboratoire, il a été initié depuis quelques années l'étude du pouvoir coordinant d'oxoanions tétraédriques, pyramidaux et de l'oxalate [17-19] ; vu la rareté des résultats sur le comportement en tant que ligand de l'ion tungstate neutre ou acide, dans ce travail, il a été entrepris d'étudier les interactions entre les sels d'ammonium quaternaires de l'acide tungstique avec les trihalogénures et pentahalogénure d'antimoine. Les composés obtenus sont étudiés par spectroscopie infrarouge afin de proposer des structures et d'en déduire lequel des anions présents dans les sels (WO_4^{2-} ou HWO_4^-) réagit avec $SbCl_3$ ou $SbCl_5$ ainsi que sa nature coordinante.

J. Sci. Technol.

^{1*} Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA)
Département de Chimie-Faculté des Sciences et Techniques
Université Cheikh Anta Diop, Dakar-Sénégal. Correspondant.

2. Partie expérimentale

2.1 Préparation des sels d'acide Tungstique

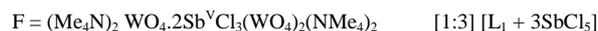
Les sels d'acide tungstique $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{WO}_4 \cdot \text{Me}_4\text{NHWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{L}_1)$ et $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{WO}_4 \cdot \text{Et}_4\text{NHWO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{L}_2)$ ont été obtenus en faisant réagir l'acide tungstique $\text{H}_2\text{WO}_4(97\%)$ (produit Merck) avec l'hydroxyde de tétraméthyl-ou de tétraéthylammonium en solution aqueuse à 20 % (produit Merck) dans le rapport $\frac{1}{2}$; les solutions obtenues, évaporées à l'étuve 60° , donnent une poudre blanche recristallisée dans EtOH, lavée à l'éther puis séchée sous P_2O_5 .

2.2 Préparation Des Complexes

Pour la synthèse des complexes, nous avons fait réagir les solutions éthanoliques de ces sels sus-cités avec les trihalogénures et pentachlorure d'antimoine dissous dans un solvant approprié (SbF_3 dans l'eau, SbCl_5 dans le tétrachlorure de carbone, SbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) dans l'éthanol). Le produit final n'est pas toujours le même suivant que le mélange de départ ait été agité pendant environ deux heures ou non agité ; c'est le cas des composés (B, C, D et E) obtenus les uns par agitation (D et E) et les autres sans agitation (B et C). Les deux expériences (avec ou sans agitation) sont réalisées séparément. Pour tous les autres composés, le précipité obtenu a été agité environ deux (2) heures. Le produit final est récupéré par filtration lavé à l'éthanol et séché à l'étuve à 60°C .

Le rapport (sel d'acide tungstique/halogénure d'antimoine) pour les différents mélanges est reporté entre crochets. Les analyses élémentaires ont permis de proposer les formules suivantes pour les composés obtenus :

A = $\text{Et}_4\text{N Sb}^{\text{V}}(\text{WO}_4)_3$	[2:1] [$2\text{L}_2 + \text{SbF}_3$]
B = $\text{Me}_4\text{N Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{WO}_4)_2$	[1:3] [$\text{L}_1 + 3\text{SbCl}_5$]
C = $\text{Et}_4\text{N WO}_4\text{ Sb Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[1:3] [$\text{L}_2 + 3\text{SbCl}_5$]
D = $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{WO}_4 \cdot 2[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}(\text{WO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[1:3] [$\text{L}_2 + 3\text{SbCl}_5$]
E = $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{Sb}^{\text{V}}\text{F}(\text{WO}_4)_2$	[1:3] [$\text{L}_1 + 3\text{SbF}_3$]



Pour les composés A et B nous n'avons pas pu obtenir les analyses de Sb.

2.3 Instrumentation

Les spectres infrarouge ont été enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 580 ($4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) et d'un spectrophotomètre FTIR Nicolet ($600\text{--}50\text{ cm}^{-1}$) sous forme de poudre en suspension dans le nujol. Les faces utilisées sont en iodure de césium ($4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) ou en polyéthylène ($600\text{--}50\text{ cm}^{-1}$).

Les analyses élémentaires ont été effectuées au « Service Central d'Analyses » du CNRS à Vernaison–France et au laboratoire de Microanalyses de l'Université de Padova - Italie-. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I.

3. Résultats et Discussion

Sur le tableau II sont reportées les données infrarouges des complexes étudiés ainsi que les attributions des principales bandes d'absorption basées sur des travaux antérieurs [20]. La présence d'une bande attribuée à νSbO sur tous les spectres est la preuve de la coordination métal-oxoanion.

3-1-Etude spectroscopique des complexes A, B et C

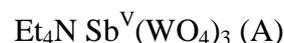


Tableau I : Résultats des analyses élémentaires

Complexes	% C	% H	% N	% X(Cl,Br, F)	% Sb
L ₁	19,65(19,90)	5,19(5,35)	5,73(5,74)	-	-
L ₂	30,04(29,82)	7,09(7,22)	4,38(4,32)	-	-
A	9,65(10,02)	2,01(2,14)	1,41(1,47)	traces	-
B	8,01(7,95)	2,02(2,01)	2,33(2,01)	10,35(10,45)	-
C	14,17(13,97)	3,53(3,50)	2,06(1,95)	20,93(20,38)	-
D	10,37(10,32)	2,37(2,61)	1,51(1,41)	3,83(4,01)	13,00(12,78)
F	13,45(13,04)	3,36(3,12)	3,92(3,61)	9,98(9,91)	11,38(11,13)
E	5,75(5,87)	1,43(1,47)	1,67(1,60)	2,27(2,37)	
G	6,29(6,29)	1,31(1,51)	0,91(0,90)	2,49(2,30)	23,95(24,46)
H	6,11(6,23)	1,52(1,59)	1,78(1,89)	35,69(36,14)	

% Calculé (% trouvé)

Tableau II : Fréquences en cm⁻¹ des principales bandes infrarouge des composés.

Attributions Complexes	ν_1 WO ₄	ν_3 WO ₄	ν_2 WO ₄	ν_4 WO ₄	ν_{M-O}	ν_{M-X}
A	945 tF	865 F 800 AL 740 ep	580 ep	490 m 450 m 380 m	360 m	-
B	980 tF	895 ep 820 tF 800 ep	585 m	480 ep 445 F 370 ep	370 ep	340 tF
C	985 tF	890 ep 810 tF 780 m	585 ep	530 ep 445 F 370 ep	370 tF	340 tF
D	985 F 970ep	885 ep AL 815 tF 780 ep 740ep 650ep	585 m	445 F 400 ep	360 m	340 F
F	980 F	890 ep 820 AL 800 ep	585 f	445 m 405 ep	370 m	300m 270 m
E	955 tF	870 ep 810 A.L 750 ep	580 ep	530 ep 480 ep 460 ep	370 ep	360 m
G	955 tF	875 ep 805 A.L 820 ep	535 ep	485 ep 450 ep	380 m	360 m
H	980 tr	750 AL	550 ep	450 f	370 m	186 tF

tF = très forte ; F = forte ; m = moyenne ; f = faible ; ep = épaulement ; tr = trace AL = absorption large

3.1a. Le complexe **A** peut être considéré comme dérivant de $\text{Et}_4\text{NSbCl}_6$ par substitution des six ions chlorure par trois ions tungstate WO_4^{2-} . L'éclatement des vibrations de valence ν_3 et de déformation ν_4 en trois composantes ainsi que l'apparition de ν_2 en une seule composante indiquent un ion tungstate de symétrie C_{2v} et monochélatant. La structure qui en découle est discrète, l'environnement de l'antimoine étant octaédrique comme dans SbCl_6^- (Figure I).

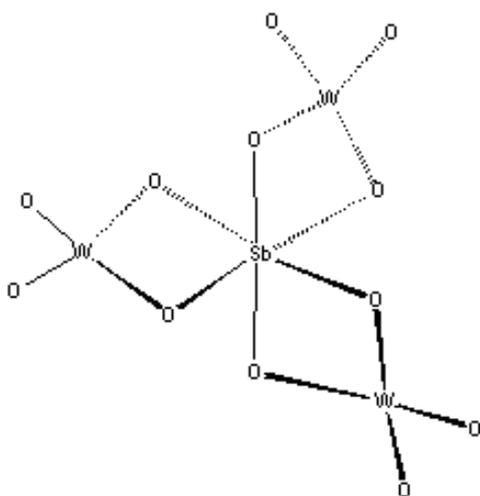


Figure I

3.1b. L'ion tungstate, vu l'éclatement de ν_3 et ν_4 et l'apparition de ν_2 en une seule composante est de symétrie C_{2v} . L'ion $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{WO}_4)_2]^-$ du complexe **B** dérive de l'ion complexe précédent ($[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{WO}_4)_3]^-$) par substitution d'un ion tungstate par deux ions chlorure. Sa structure dérive de celle de cet ion complexe par substitution partielle.

L'isomère trans semble plus stable parce que les effets stériques sont moindres (Figure II).

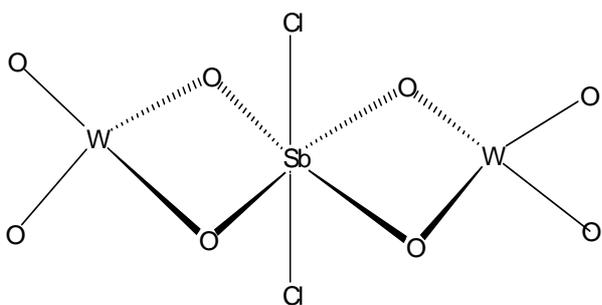


Figure II

3.1c. L'éclatement de ν_3 et ν_4 ainsi que l'apparition de ν_2 en une seule composante permettent de conclure à un ion tungstate de symétrie C_{2v} . L'ion $[\text{SbCl}_4\text{WO}_4]^-$ du complexe **C** dérive de l'ion $[\text{SbCl}_2(\text{WO}_4)_2]^-$ par substitution d'un ion tungstate par deux ions chlorure. Les deux molécules d'eau sont des eaux de réseau où peuvent être liées par liaison hydrogène aux atomes de chlore. La structure est reportée (Figure III).

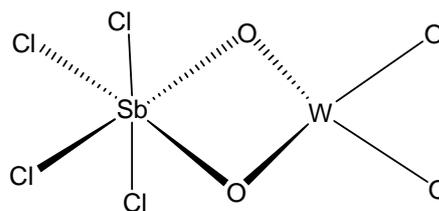
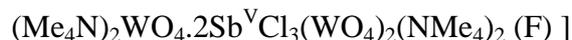


Figure III

Dans ces trois composés l'environnement autour de l'antimoine est octaédrique.

3.2. Etude spectroscopique des complexes **D, E et F**

La présence de l'absorption large aux alentours de 800cm^{-1} dans tous les composés qui suivent indique la présence d'un ion tungstate de symétrie T_d et donc bichélatant.



La formation in situ de R_4NCl ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$) dans les solutions alcooliques contenant des sels de type $(\text{R}_4\text{N})_2 \text{AO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a été mise en évidence par Sall *et al.*, dans [21]

3.2a. Les données infrarouge de ces complexes notamment le nombre de bandes et le dédoublement de ν_1 dans le cas de **D** indiquent la présence de plusieurs types d'ion tungstate : l'épaule à 970cm^{-1} attribué à ν_1 et l'absorption large à 815cm^{-1} attribuée à ν_3 sont caractéristiques d'un ion tungstate de symétrie T_d . Dans les composés **D** et **E**, l'ion complexe $[\text{WO}_4 \cdot 2\text{SbX}(\text{WO}_4)_2]^{2-}$, ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)

est tel que l'ion tungstate central est lié à deux molécules de $\text{SbX}(\text{WO}_4)_2$ obtenues elles mêmes par substitution de quatre halogénures de SbX_5 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) par deux ions tungstate neutres (dans le composé fluoro il y a eu oxydation de l'antimoine in situ). La structure en découlant contient un ion tungstate central bichélatant (symétrie Td) lié à deux molécules pentacoordinées de $\text{SbX}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) qui contiennent des ions tungstate de symétrie C_{2v} , donc monochélatants, l'antimoine étant heptacoordiné, (Figure IV).

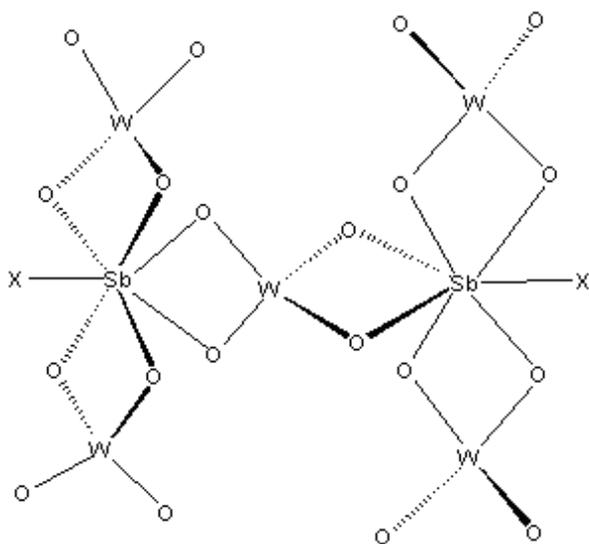


Figure IV

3.2b. S'agissant du complexe F, l'ion $[\text{WO}_4.2\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{WO}_4)_2]^{6-}$ provient de l'ion $[\text{WO}_4.2\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}(\text{WO}_4)_2]^{2-}$ du complexe D par addition de deux (2) ions chlorure. L'addition de ces ions chlorures, s'accompagne d'un réaménagement interne faisant passer les ions tungstate externes d'un état de ligand monochélatant à un état de ligand monodentate pour conserver la coordinance

sept (7) de l'antimoine. Le complexe F est donc formé d'un ion tungstate central bichélatant deux ions complexes $[\text{SbCl}_3(\text{WO}_4)_2]^{2-}$, les ions tungstate externes étant monodentates (Figure V).

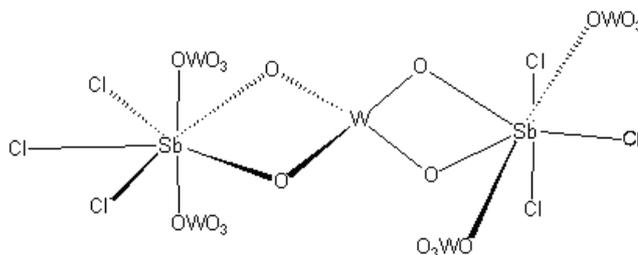
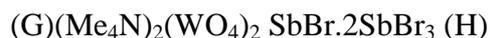
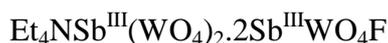


Figure V

3.3. Etude spectroscopique des complexes G et H



3.3a. Dans le cas du complexe G, un ion central $[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{WO}_4)_2]^-$ est lié à deux molécules pyramidales de $\text{Sb}^{\text{III}}\text{WO}_4\text{F}$ (la bichélation qui en dérive explique la symétrie Td de ces deux ions tungstate centraux(absorption large). La structure est discrète avec des ions tungstate centraux bichélatants (Td) et des ions tungstate externes monochélatants parce que de symétrie C_{2v} vu l'apparition de ν_1 et celle de ν_2 sous la forme d'une seule bande (figure VI). Les atomes d'antimoine externes ont un environnement pyramidal à base carrée (type BrF_5) et l'atome d'antimoine central un environnement de type bisphénoïde de Gillespie (SF_4)

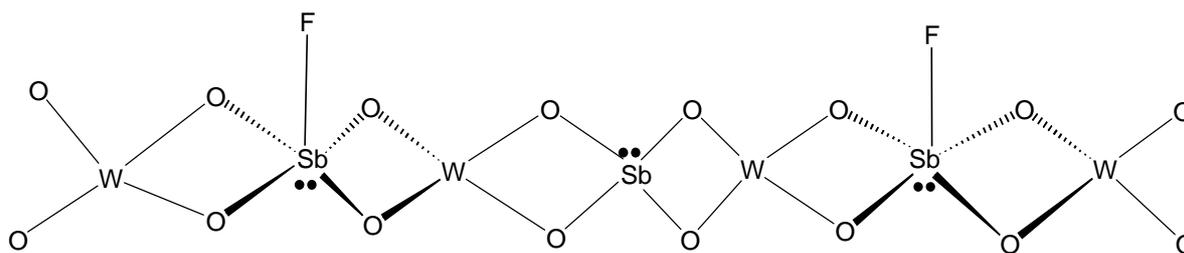


Figure VI

3.3b. Le complexe bromo (complexe H) peut être considéré comme le résultat d'une double addition de Br^- et deux molécules de $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_3$ sur l'ion complexe central $[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{WO}_4)_2]^-$ agissant comme acide de Lewis vis à vis de Br^- et de base de Lewis vis à vis des molécules de $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_3$.

L'apparition de ν_1 sous forme de trace et le non éclatement de ν_3 et ν_4 caractérisent des ions tungstate de symétrie Td.

L'environnement autour des atomes d'antimoine III est pyramidal à base carrée (type BrF_5 de Gillespie). (Figure VII).

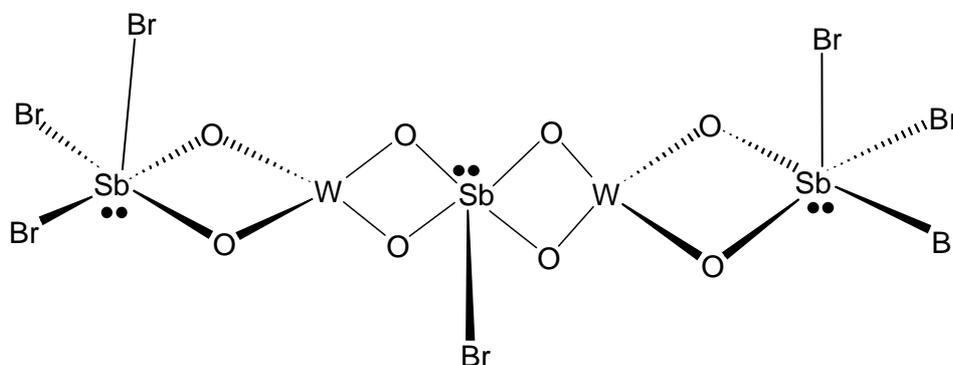


Figure VII

4. Conclusion

Les complexes étudiés ont des structures discrètes avec des ions tungstate monodentate, bidentate, monochélatant ou bichélatant. Dans leurs interactions avec les dérivés de l'antimoine III et V l'entité chimique à pouvoir coordinant plus important dans les sels d'ammonium quaternaire d'acide tungstique est l'ion tungstate neutre WO_4^- .

Remerciements

Nous remercions le Professeur M. VIDALI (Université de Padova-Italie) pour avoir mis tout son équipement à disposition et avoir permis d'obtenir une partie des analyses élémentaires.

5. Références

1. B. J. Hathaway, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press 1987, 413, 1^{ère} édition.
2. J. L. Pascal et J. Potier, *Courrier du CNRS.*, Images Chim. Go 1985, 14.
3. J. L. Pascal, J. Potier et C.S. Zhang, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1985, 297.
4. J. L. Pascal et F. Favier *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, 209, 453.
5. M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* 1973, 50, 331.
6. A. A. Udovenko, N. I. Sigula et R. L. Davidovich, *Koor. Chim.* 1981, 7, 1708.
7. A. A. Udovenko, N. I. Sigula, L. V. Samarets et R. L. Davidovich, *Koor. Chim.* 1981, 7, 450.
8. D. Coudreau-Ducourant, B. Ducourant, R. Foucarde et G. Mascherpa, *Z. Anorg. Chem.* 1981, 476, 229.
9. P. M. Millington et D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1982, 1199.
10. R. E. March, *Acta Crystallogr*, 1997, 53, 317.
11. I. G. Southerington, M. J. Begley et D. B. Sowerby, *Chem. Commun* 1991, 1555.

12. M. Q. Dequeant, R. Mc Guire Jr, D. Mc Millin et T. Ren, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 6521.
13. K. Y. Chio, L. H. J. R. Park, Y. J. Kim et H. Ryu, *J. Korean Chem. Soc.*, 1998, 42, 482.
14. J. M. Knaust, C. Inman et S. W. Keller, *Chem. Commun.* 2004, 492.
15. J. P. Wang, D. J. Guo et J. Y. Niu, *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2003, 19, 579.
16. S. Reinoso, P. Victoria, J. M. Gutierrez-Zorrilla, L. Lezama, L. S. Felices et J. L. Beitia, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 9731.
17. O. Gueye, H. Qamar, L. Diop, C. A. Diop et U. Russo, *Polyhedron*, 1993, 12, 1245.
18. C.A.K. Diop, L. Diop et U. Russo, *Main Group Met. Chem.* 1999, 22, 4.
19. L. Diop, M. F Mahon, K. C. Molloy et M. Sidibé, *Main Group Met. Chem.*, 1997, 20, 10.
20. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, 5^{ème} Edition 1997
21. A. S. Sall, A. Diassé, O. Sarr et L. Diop, *Main Group Met. Chem.* 1992, 6, 265