



## Complexes de zinc(II) avec des chalcogénures de tris(dialkylamino)phosphines: Synthèse et caractérisation par RMN multinucléaire ( $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}$ , $^{13}\text{C}$ et $^{77}\text{Se}$ )

Fatimetou Ebnou,<sup>a,b</sup>, K. Ebeid, M. M'Haiham, M.T. Ben Dhia<sup>b</sup>, et M.A.K. Sanhoury<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> *Unité de Recherche de Chimie de Matériau, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Nouakchott El Aasrya, Nouakchott, Mauritanie*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Chimie de Coordination, Département de Chimie, de la Faculté des Sciences et Techniques Tunis, Université de Tunis El Manar, 2092 Tunis, Tunisie*

Infos	Abstract - Résumé
Received: 30 June 2018 Accepted: 15 August 2018	Des nouveaux complexes de chlorures et perchlorates de zinc(II) avec les chalcogénures des phosphines du type $[\text{ZnX}_2(\text{R}_3\text{PE})_2]$ [ $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou $\text{ClO}_4^-$ , $\text{R} =$ piperidinyl ou morpholinyl; $\text{E} = \text{S}$ ou $\text{Se}$ ] ( <b>1-6</b> ) ont été synthétisés. Ces complexes ont été caractérisés par RMN multinucléaire ( $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}$ et $^{77}\text{Se}$ ), IR et conductimétrie. Les résultats montrent que les complexes formés avec les dérivés piperidinyles sont plus stables que ceux formés avec les ligands morpholinyles.
<b>Keywords - Mots clés</b> Complexe de zinc, tripiperidinophosphine, RMN de $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}$ et de $^{77}\text{Se}$ .	New complexes of zinc(II) chlorides and perchlorates of the type $[\text{ZnX}_2(\text{R}_3\text{PE})_2]$ [ $\text{X} = \text{Cl}^-$ or $\text{ClO}_4^-$ , $\text{R} =$ piperidinyl or morpholinyl, $\text{E} = \text{S}$ or $\text{Se}$ ] ( <b>1-6</b> ) These complexes were characterized by multinuclear NMR ( $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}$ and $^{77}\text{Se}$ ), IR and conductivity. The results show that the complexes with the piperidinyl derivatives are more stable than those formed with the morpholinyl ligands.
<b>Corresponding authors emails</b> senhoury@yahoo.com	

## 1. INTRODUCTION

L'étude des composés organophosphorés ne cesse d'attirer l'attention de beaucoup d'équipes de recherche. Ceci est dû à leurs propriétés complexantes et sélectives, comme ligands, vis-à-vis des ions métalliques [1-3]. En effet, ces ligands sont d'excellents agents complexant des ions métalliques, employés dans les procédés d'extraction liquide-liquide et sont notamment utilisés pour la concentration et la purification de l'uranium [4,5]. Plus récemment, les complexes de chalcogénures de phosphines ont été utilisés comme précurseurs convenables à simple source pour la préparation des nanoparticules du type ME ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$ ;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [6,7]. Dans un travail précédent nous avons décrit la synthèse des complexes de cadmium(II) et mercure(II) avec des ligands du type  $(\text{R}_2\text{N})_{3-i}\text{P}(\text{E})(\text{NR}'_2)_i$  ( $\text{R}_2\text{N}$  et  $\text{R}'_2\text{N} =$  piperidinyl, morpholinyl ou diéthylamino;  $i = 0, 1$  ou  $2$ ;  $\text{E} = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ) [8, 9]. Dans ce travail nous rapportons la synthèse de nouveaux complexes de zinc(II) avec les ligands  $\text{Pip}_3\text{PE}$  et  $\text{Mor}_3\text{PE}$ . Ces Complexes ont été caractérisés par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{77}\text{Se}$ ), IR et par conductivité. L'effet des substituants du phosphore dans ces ligands sur leur pouvoir donneur sera présenté et discuté.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. Méthodes et matériels :

Le chlorure et perchlorate de zinc sont des produits de Fluka. L'éthanol (Puriss), l'éther diéthylique (Alfa), le dichlorométhane (MERK) et l'orthoformiate d'iéthyle (Fluka) sont des produits commerciaux. Le dichlorométhane et l'éther diéthylique ont été purifiés selon les méthodes usuelles et conservés sur tamis moléculaires. Les solvants dénutriés sont des produits Fluka. Les points des fusions ont été mesurés sur un appareil électrothermal 9100.

Les spectres de RMN du  $^1\text{H}$ (TMS) à 300 MHz et  $^{31}\text{P}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%) à 121MHz ont été enregistrés sur le spectromètre BRUKER AVANCE III-300 du département de chimie de la faculté des sciences de Tunis El-Manar. Ce dernier étant équipé d'une unité de température variable BVT-2000. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Thermo Scientific Nicolet IR20. La conductivité molaire de chacune des solutions des complexes dans l'acétonitrile ( $10^{-3}$  M) est mesurée sur appareil 712 Conductimètre. Les ligands  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PE}$  sont préparés selon les méthodes décrites dans la littérature [10, 11].

## 2.2. Préparation des complexes

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'azote en utilisant des solvants anhydres séchés selon les méthodes usuelles [12]. En général, les complexes solides des chlorures de mercure et de perchlorate de zinc sont préparés au laboratoire suivant une méthode décrite dans la littérature pour d'autres complexes identiques de mercure et de cadmium par Van Leeuwen *et al.* [13].

### 2.2.1. Procédure générale de synthèse des complexes de chlorure de zinc (1, 2)

A une solution de chlorure de zinc (1,25 mmol) dans l'éthanol (20 ml) est ajouté deux équivalents du ligand  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{P}(\text{E})$  ( $\text{R}_2\text{N}$  = pipéridinyl ou morpholinyl ; E = Se, S) (2,5 mmol) dissout dans le dichlorométhane (10 ml). Le mélange réactionnel est agité pendant deux heures. L'évaporation de l'éthanol provoque la formation d'un précipité gris (1-2) ou jaune (3-6) qui est lavé par l'éther diéthylique anhydre, filtré et séché sous vide pendant une heure.

- **$[\text{ZnCl}_2(\text{Mor}_3\text{PS})_2](1)$**

Poudre gris, RMN du  $^1\text{H}$  montre l'existence de deux multiplets à 3,15 ppm et à 3,70 ppm relatifs aux protons du cycle morpholinyl et le spectre IR : 2991.44, 2966.43, 2917.08, 2867.72, 485.81  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{V}_{\text{P=S}}$ ).

- **$[\text{ZnCl}_2(\text{Mor}_3\text{PSe})_2](2)$**

Poudre grise, RMN du  $^1\text{H}$  montre l'existence de deux multiplets à 3,15 ppm et à 3,70 ppm relatifs aux protons du cycle morpholinyl et le spectre IR : 2988.88, 2964.32, 2861.43, 526.05  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{V}_{\text{P=Se}}$ ).

### 2.2.2. Procédure générale de synthèse des complexes de perchlorate de zinc (3-6)

Le perchlorate de zinc hydrate,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (1,25 mmol) est dissout dans l'éthanol, puis l'orthoformiate d'éthyle est ajouté en excès pour déshydrater le sel de zinc. Après deux heures, un excès du ligand (5,62 mmole) dissout dans le dichlorométhane (5 mL) est ajouté. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit. L'addition de l'éther diéthylique anhydre provoque la formation d'un précipité jaune. Ce dernier est lavé plusieurs fois par l'éther diéthylique et séché sous vide pendant une heure (solide jaune).

## 3. RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Synthèse des ligands

Les différents ligands ont été synthétisés selon la littérature par deux méthodes : la première est constituée de deux étapes en utilisant  $\text{PCl}_3$  (schéma 1) [14, 15] et la deuxième utilise directement  $\text{PSCl}_3$  comme produit de départ (schéma 2) [12, 16].

Les résultats de synthèse de différents ligands et leur caractérisation par RMN sont regroupés dans le tableau 1.

### 3.2. Synthèse des complexes

Les chalcogénures de tris(dialkylamino)phosphine du type  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PE}$  ont été préparés avec des bons rendements (55-87%) par oxydation par le soufre ou le sélénium à reflux du toluène [10, 11].

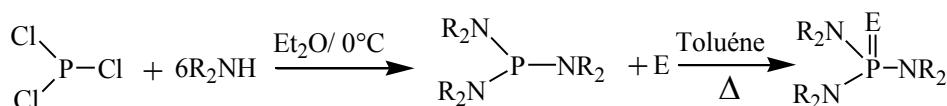


Schéma 1 : Synthèse du ligand à partir de  $\text{PCl}_3$ .

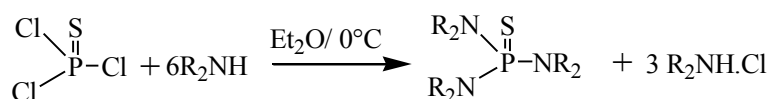


Schéma 2 : Synthèse du ligand à partir de  $\text{PSCl}_3$ .

**Tableau 1** : Résultats de la synthèse des ligands.

Caractéristiques Composés	Rdt(%)	P.F(°C)	$\delta^{31}\text{P/ppm}$ ( $^1J_{\text{P-Se}}/\text{Hz}$ )
Pip <sub>3</sub> P(S)	46	118.40	74.82
Pip <sub>3</sub> P(Se)	63	120.20(121.5) <sup>a</sup>	75.23 (771)
Mor <sub>3</sub> P(S)	40	135.70	74.61
Mor <sub>3</sub> P(Se)	29	137.40(157) <sup>a</sup>	76.35 (814)

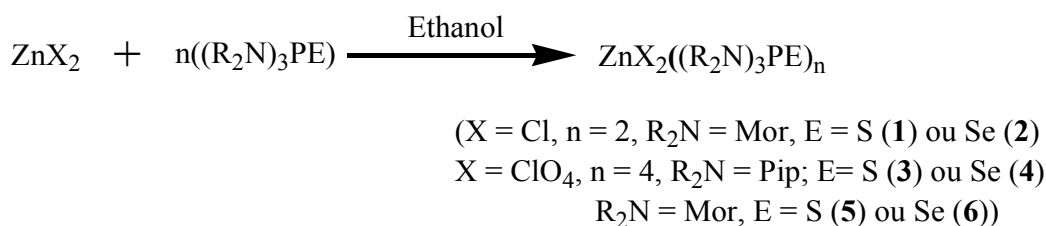
a : [9].

La réaction de chlorure ou perchlorate de zinc dans l'éthanol avec ces ligands conduit à la formation des différents complexes  $[\text{ZnX}_2((\text{R}_2\text{N})_3\text{PE})_n]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $n=2$ ;  $\text{X} = \text{ClO}_4$ ,  $n = 4$ ;  $\text{R}_2\text{N} =$  pipéridinyl ou morpholinyl ;  $\text{E} = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ) (schéma 1). Ces complexes ont été purifiés par lavage à l'éther anhydre pour donner des poudres jaunes (**3-6**) ou grises (**1** et **2**) qui sont solubles dans le dichlorométhane et le chloroforme. Les résultats de conductivité montrent que les complexes chlorés sont des adduits contenant deux atomes de chlores coordonnés, alors que les complexes de perchlorate sont des solvates (tableau 2).

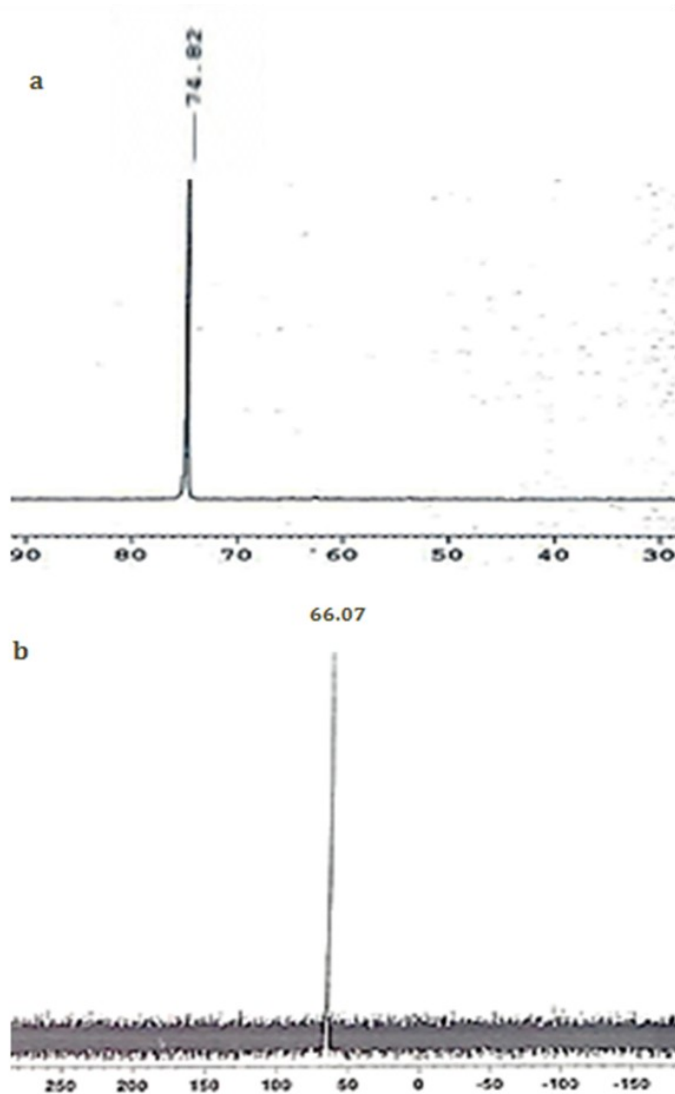
### 3.3. Caractérisation spectroscopique

Les spectres IR montrent un déplacement de bandes de vibration d'élongation de  $V_{\text{P=S}}$  et  $V_{\text{P=Se}}$  vers les basses fréquences par rapport à celles des ligands libres, confirmant la formation des complexes correspondants à travers le groupement  $\text{P=E}$  (tableau 3).

Les complexes synthétisés ont été aussi identifiés par RMN du  $^{31}\text{P}$  en solution à 25°C. En effet, les spectres de RMN  $^{31}\text{P}$  de ces deux complexes font apparaître des signaux qui sont déplacés vers les champs forts par rapport à ceux des ligands libres (tableau 3). On donne à titre d'exemple le spectre de RMN du  $^{31}\text{P}$  du complexe de  $\text{Zn}[\text{Pip}_3\text{P}(\text{S})]_4(\text{ClO}_4)_2$  dans le dichlorométhane à 25°C (figure 1).

**Schéma3** : Synthèse des complexes de zinc (**1-6**).**Tableau 2** : Résultats de la synthèse des complexes  $\text{ZnX}_2(\text{P}(\text{E})\text{R}_3)_n$ .

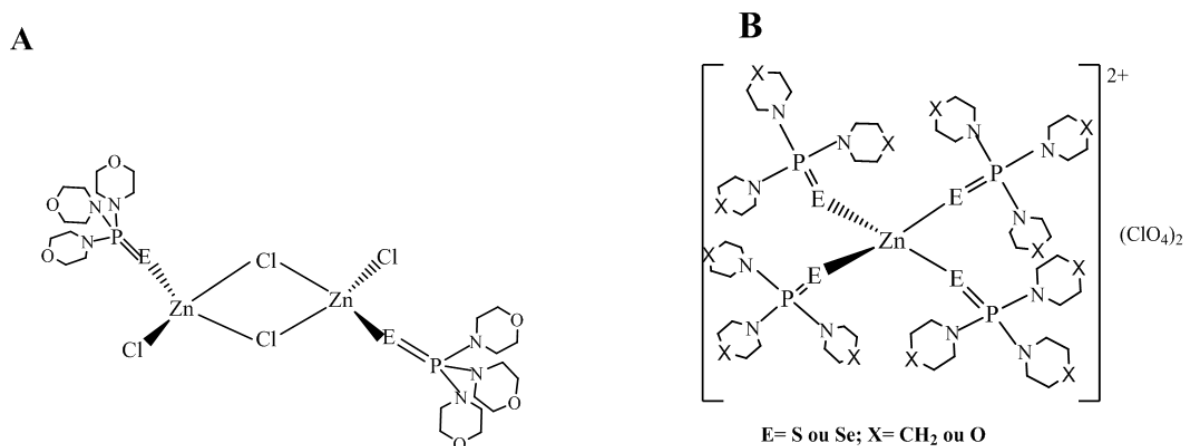
Complexe	Rdt (%)	PF (°C)	$\Lambda_M(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
$[\text{ZnCl}_2(\text{Mor}_3\text{PS})_2]$ ( <b>1</b> )	75	129.45	54.10
$[\text{ZnCl}_2(\text{Mor}_3\text{PSe})_2]$ ( <b>2</b> )	87	141.65	18.90
$[\text{Zn}(\text{Pip}_3\text{PS})_4](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>3</b> )	66	-	292.40
$[\text{Zn}(\text{Pip}_3\text{PSe})_4](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>4</b> )	63	-	303.00
$[\text{Zn}(\text{Mor}_3\text{PS})_4](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>5</b> )	78	118.4	950.0
$[\text{Zn}(\text{Mor}_3\text{PSe})_4](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>6</b> )	53	135.0	641.5



**Figure 1 :** Spectre de  $^{31}\text{P}$  du ligand Pip<sub>3</sub>PS (a) et de son complexe (b) dans  $\text{CDCl}_3$  à 25°C.

**Tableau 3 :** Données de RMN ( $\delta$  et  $\Delta\delta$  en ppm) et IR ( $\text{Cm}^{-1}$ ) relatives aux complexes 1-6.

Complexe	$^{31}\text{P}$	$\Delta\delta^{31}\text{P}$	$V_{\text{P=E}}$	$\Delta V_{\text{P=E}}$
$[\text{ZnCl}_2(\text{Mor}_3\text{PS})_2]$ (1)	74.74	1.00	485.81	3.24
$[\text{ZnCl}_2(\text{Mor}_3\text{PSe})_2]$ (2)	77.86	0.56	526.06	0.20
$[\text{Zn}(\text{Pip}_3\text{PS})_4](\text{ClO}_4)_2$ (3)	66.07	8.75	496.97	-
$[\text{Zn}(\text{Pip}_3\text{PSe})_4](\text{ClO}_4)_2$ (4)	72.29	2.94	496.97	-
$[\text{Zn}(\text{Mor}_3\text{PS})_4](\text{ClO}_4)_2$ (5)	-	-	-	-
$[\text{Zn}(\text{Mor}_3\text{PSe})_4](\text{ClO}_4)_2$ (6)	77.27	1.15	-	-



**Figure 2** : Structures des complexes de chlorure de zinc (A) et de perchlorate de zinc (B).

Le tableau 3 montre que les signaux en RMN de  $^{31}\text{P}$  sont déplacés vers les champs forts, par rapport à ceux des ligands libres. La variation du déplacement chimique est plus faible pour les complexes **2** par contre le complexe **3** possède la différence de déplacement la plus élevée, ce qui montre qu'il forme le complexe le plus stable (tableau 2).

Les mesures de conductivité révèlent que les composés du chlorure de zinc sont des dimères contenant deux atomes de chlores monocoordinés et deux autres qui forment un pont (figure 2. A)) (Tableau 3), alors que le perchlorate de zinc forme des monomères (figure 2.B) (tableau 3).

#### 4. CONCLUSION

De nouveaux complexes de chlorures et perchlorates de zinc avec les ligands de type  $\text{R}_3\text{P}(\text{E})$  ( $\text{R} = \text{Mor}$  ou  $\text{Pip}$ ,  $\text{E} = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ) ont été synthétisés et caractérisés par RMN, IR et conductivité. Les résultats montrent que la stabilité des complexes formés avec les ligands du type  $\text{Pip}_3\text{P}(\text{E})$  ( $\text{E} = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ) dépend de substituent sur le phosphore et de la nature de l'atome donneur E. L'utilisation de ces complexes comme précurseurs de source unique pour la préparation de nanoparticules de chalcogénures du métal ( $\text{ZnE}$ ) est en cours de réalisation dans notre laboratoire.

#### REFERENCES

- [1] K. P. Lannert, M. D. Joeston, *Inorg. Chem.* 7 (1968), 2048-2051.
- [2] J. R. Wasson, C. M. Woltermann, H. J. Stoklosa, *Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.)*, 35 (1973), 65-129.
- [3] M. A. Sanhoury, T. Mbarek, Alexandra M.Z. Slawin, M.T. Ben Dhia, M.R. Khaddar, J. Derek Woollins *Polyhidron*, 119 (2016), 106-111.
- [4] E.HLP. Cordfinke: "The chemistry of uranium" Topic in organic and general chemistry, 13, Elsevier Publishing, 1969.
- [5] R. R. Schoum, W. J. McDowell in "Actinide separations", ACS Symposium Series 117, J. D. Navratil, W. W. Schulz Eds., (1980), 71-87.
- [6] J. Waters, D.J. Crouch, J. Raftery, P. O'Brien, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 3289 and refs therein.
- [7] T. Chivers, J. S. Ritch, S. D. Robertson, J. Konu, H. M. Tuononen, *Acc. Chem. Res.*, 43 (2010) 1053.
- [8] Fatimetou Ebnou, K. Sidi, M. Elalim, M.T. Ben Dhia, M.A.K. Sanhoury, Communication oral au 19<sup>th</sup> Tunisia chemistry conference, Tunisian Chemical Society 19-22 Décembre 2016, Hammamet-Tunisie.
- [9] Fatimetou Ebnou, K. Sidi, M. Elalim, M.T. Ben Dhia, M.A.K. Sanhoury, Communication oral au 2<sup>nd</sup> Tunisian Chemical Society Conference On Coordination Chemistry, 11-14 Mai 2017, Hammamet-Tunisie.
- [10] C. Romming, A. J. Iversen and J. Songstad; *J. Acta Chem. Scand.A* 34 (1980) 333.
- [11] C. Romming and Songstad; *J. Acta Chem. Scand. A* 33 (1979) 187.
- [12] R. C. Evans, F. G. Mann, H. S. Pieser, D. Purdie, *J. Chem. Soc.*, (1940), 1209.
- [13] P. W. N. M. Van Leeuwen, W. L. Groeneveld, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 145.
- [14] C. G. Barlow, R. Jefferson and J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968), 2689-2695.
- [15] C. Alvarez, N. Goasdoue, N. Platzler, I. Rodriguez and H. Rudler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988), 1002-1014.
- [16] I. M. Aldzheva, O. V. Bykhovska, Y. V. Nelyubina, Z. S. Klemenkova, P. V. Petrovskii and I. L. Odinet, *Inorg. Chem. Acta.*, , 373 (2011), 130-136.