

Complexes des cations Cd^{2+} et Zn^{2+} avec les chalcogénures des phosphines contenant des groupements pyrrolidinyles: Synthèse et caractérisation par RMN multinucléaire (^1H , ^{31}P et ^{77}Se)

Khaled Ebeid,^{a,b} F. Ebnou,^{a,b} M. M'Haiham,^{a,b} M.T. Ben Dhia,^b M.A.K. Sanhoury,^{a,b}

^{a)} Unité de Recherche de Chimie des Matériaux, Département de Chimie, UNA, Faculté des Sciences et Techniques, Nouakchott, Mauritanie

^{b)} Laboratoire de Chimie Organique Structurale: Synthèse et Etudes Physicochimiques, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire El Manar I 2092, Tunis, Tunisie

Infos

Received: 30 June 2018
Accepted: 15 August 2018

Keywords - Mots clés

Chalcogénures, aminophosphines, complexe de zinc, cadmium, RMN.

Abstract - Résumé

New complexes of cadmium and zinc with organochalcogenophosphine ligands of the type $\text{Pyrr}_3\text{P}(\text{E})$ (Pyrr: pyrrolidinyl, E = S or Se) (**1-4**) were prepared and characterized by multinuclear NMR (^1H , ^{31}P and ^{77}Se), IR and conductometry. The solution structures have been confirmed with NMR spectroscopy and conductivity which reveal that these complexes are tetrahedral solvates of the type $[\text{M}(\text{Pyrr}_3\text{PE})_4](\text{ClO}_4)_2$ (M = Cd or Zn and E = S or Se). The results show that the metal complexes with Pyrr_3PSe ligand are more stable than the complexes formed with the sulfur analog, Pyrr_3PS . The results were also compared with those for closely related chloride complexes.

Corresponding authors emails:
senhoury@yahoo.com

De nouveaux complexes de cadmium et zinc avec les ligands organochalcogénophosphorés de type $\text{Pyrr}_3\text{P}(\text{E})$ (Pyrr : pyrrolidinyl ; E = S ou Se) (**1-4**) ont été préparés et caractérisés par RMN multinucléaire (^1H , ^{31}P et ^{77}Se), IR et conductométrie. Les structures en solution ont été confirmées par RMN et conductivité qui révèlent que ces complexes sont des solvates tétraédriques de type $[\text{M}(\text{Pyrr}_3\text{PE})_4](\text{ClO}_4)_2$ (M = Cd ou Zn et E = S ou Se). Les résultats montrent que le ligand sélénié, Pyrr_3PSe , forme des complexes plus stables avec ces cations que les complexes formés avec l'analogie soufré, Pyrr_3PS . Les résultats obtenus sont comparés à ceux de complexes analogues chlorés et à structures similaires.

1. INTRODUCTION

Les ligands organophosphorés continuent d'attirer l'attention de plusieurs groupes de recherche et suscitent actuellement un intérêt croissant grâce à leurs propriétés complexantes et sélectives vis-à-vis des ions métalliques [1-6]. En effet, ces ligands organophosphorés sont d'excellents agents complexants des ions métalliques. Ils sont fréquemment employés dans les procédés d'extraction liquide-liquide et sont notamment utilisés pour la concentration et la purification de l'uranium [7-8].

Certains complexes de métaux avec les chalcogénures de phosphines se sont révélés être des précurseurs à une seule source appropriée pour la production de monocristaux de chalcogénures métalliques de type ME (M = Zn, Cd ou Hg ; E = S, Se ou Te) [9,10].

La théorie développée par Pearson [11] montre que les ligands organoséléniophosphorés et organothiophosphorés (P=S ou P=Se) présentent une affinité marquée pour les métaux « mous » tels que le mercure et le cadmium alors que le zinc représente un cas limite [12-13]. Le mercure et le cadmium sont deux éléments extrêmement toxiques et leur élimination est particulièrement essentielle.

Dans ce travail, nous décrivons la synthèse de nouveaux complexes de zinc(II), de cadmium(II) et de mercure(II) avec les ligands du type Pyrr_3PE (Pyrr : pyrrolidinyll ; E = S ou Se). Ces complexes ont été caractérisés par RMN multinucléaire (^1H , ^{31}P , ^{77}Se et ^{199}Hg), IR et conductimétrie. Les résultats montrent que le ligand sélénié, Pyrr_3PSe , forme de complexes plus stables avec ces cations que les complexes formés avec l'analogue sulfuré, $\text{Pyrr}_3\text{P(S)}$.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1. Méthodes et matériels

Les sels de mercure, de cadmium et de zinc anhydre (Merck, 99%) et les perchlorates hydratés de cadmium et de zinc (Ventron, 99,9%) ont été utilisés sans purification. Toutes les préparations ont été réalisées sous atmosphère d'azote dans des solvants séchés par les techniques usuelles [14] et stockés sur tamis moléculaires (4A°). Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance-III 300 dans le solvant CDCl_3 , ^{31}P à 121 (H_3PO_4 à 85%), ^1H à 300 (TMS) et ^{113}Cd à 66,5 ($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$). Les spectres IR ont été mesurés sur un spectromètre YL2000 FT-IR. Les ligands Pyrr_3PS et Pyrr_3PSe (Pyrr = $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$) ont été préparés selon les méthodes de la littérature [15-17].

2.2. Synthèse des complexes de perchlorate de Cd et Zn

Les nouveaux complexes 1-4 ont été préparés à partir du perchlorate de métaux hydraté et le ligand en présence de triéthylorthoformiate; le perchlorate hydrate de métal (1,7 mmol) a été dissous dans l'éthanol et une quantité appropriée de triéthylorthoformiate est ajoutée. Après 2 h, une solution de $\text{Pyrr}_3\text{P(E)}$ (7,3 mmol) dans du dichlorométhane anhydre (10 mL) est ajoutée goutte à goutte et la solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Le mélange réactionnel est ensuite concentré par l'évaporation du solvant. Le produit brut est ensuite lavé par l'addition de l'éther de pétrole anhydre pour obtenir le complexe pur sous forme d'une huile visqueuse.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Synthèse des ligands

Les composés de type Pyrr_3PE (E = S ou Se ; Pyrr = $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$) peuvent être préparés selon plusieurs méthodes [18-25]. Parmi ces méthodes, nous avons choisi les deux méthodes suivantes :

Méthode A : La réaction du sulfure de trichlorophosphine (PSCl_3) sur la pyrrolidine dans l'éther diéthylique anhydre conduit au sulfure de tripyrrolidinophosphine [18] selon le schéma 1.

Méthode B : L'action de la pyrrolidine sur la trichlorophosphine PCl_3 à 0°C dans éther conduit à la tripyrrolidinophosphine [10-11]. La réaction de sulfuration ou séléniation de ce produit peut être réalisée sans solvant dans le cas de sulfuration et dans le cyclohexane comme solvant pour la réaction de séléniation, pour obtenir les composés du type $\text{R}_3\text{P(E)}$ (E = Sou Se) [19-25] selon le schéma 2.

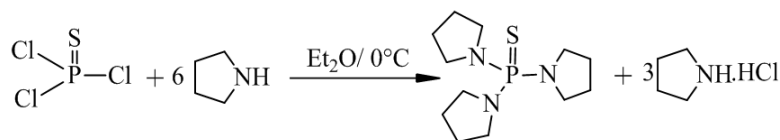
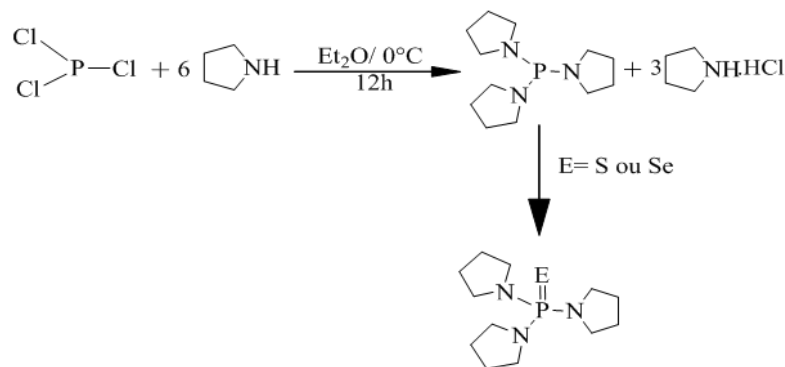
Nous avons synthétisé les ligands à base de soufre par deux méthodes et constaté que le rendement réactionnel était plus faible dans la méthode A (70 %), alors que les composés de sélénium ont été préparés seulement par la méthode B.

Les résultats de la synthèse des composés $\text{Pyrr}_3\text{P(S)}$ et $\text{Pyrr}_3\text{P(Se)}$ sont regroupés dans le tableau 1.

L'analyse des résultats du tableau 1 montre que la sulfuration et séléniation des phosphines conduisent à un déplacement des noyaux ^{31}P vers les champs forts avec une légère différence entre le soufre et le sélénium et le rendement est plus important pour la réaction de sulfuration.

Tableau 1 : Résultats de synthèse des composés $\text{Pyrr}_3\text{P(S)}$ et $\text{Pyrr}_3\text{P(Se)}$.

| Composé | Rdt (%) | P.F(°C) | $\delta^{31}\text{P/ppm}$ |
|-----------------------------|---------|---------|---------------------------|
| $\text{Pyrr}_3\text{P(S)}$ | 98 | - | 63,0 |
| $\text{Pyrr}_3\text{P(Se)}$ | 50 | 52 | 62,2 |

Schéma 1 : Préparation de Pyrr₃PS à partir de P(S)Cl₃.Schéma 2 : Préparation de Pyrr₃P(E) à partir de PCl₃.

3.2. Synthèse des complexes 1-4

La complexation de perchlorate de ces métaux avec les composés organophosphorés du type Pyrr₃P(E) a été effectuée suivant des méthodes décrites dans la littérature [26-27] selon le schéma 3.

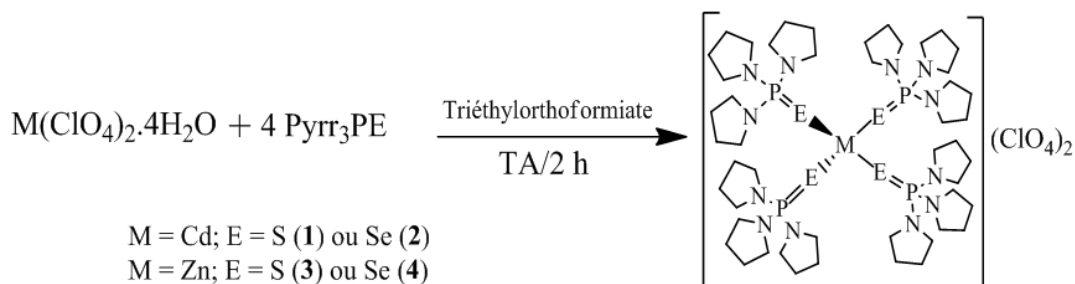


Schéma 3 : Réaction de synthèse des complexes 1-4.

Tous les complexes préparés sont solubles dans le dichlorométhane et le chloroforme. Les données de synthèse relatives à ces complexes sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Les résultats de synthèse de complexes 1-4.

| | Rd% | Couleur | $\Delta_M(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$ |
|---|-----|---------|---|
| [Cd(Pyrr ₃ PS) ₄](ClO ₄) ₂ (1) | 64 | marron | 381 |
| [Cd(Pyrr ₃ PSe) ₄](ClO ₄) ₂ (2) | 75 | jaune | 385 |
| [Zn(Pyrr ₃ PS) ₄](ClO ₄) ₂ (3) | 49 | rouge | 263 |
| [Zn(Pyrr ₃ PSe) ₄](ClO ₄) ₂ (4) | 99 | jaune | 177 |

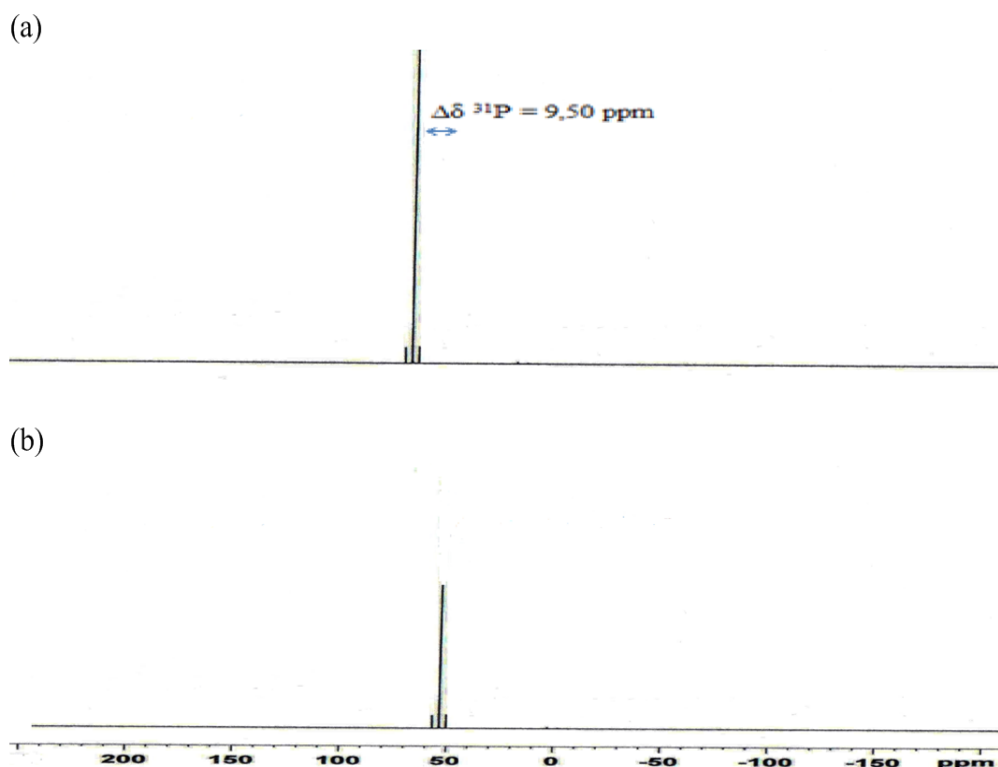


Figure 1: Spectres de RMN du ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ du ligand Pyrr_3Pse (a) et de son complexe $[\text{Cd}(\text{Pyrr}_3\text{Pse})_4](\text{ClO}_4)_2$ (b) dans CDCl_3 à 25°C .

3.3. Caractérisation des complexes 1-4

Les complexes **1-4** ont été caractérisés par RMN multinucléaire (^1H , ^{31}P et ^{77}Se), la spectroscopie IR et conductimétrie. La formation du complexe en solution a été confirmée par RMN du ^{31}P qui montre un déplacement des signaux vers les champs forts par rapport à ceux des ligands libres. On donne à titre d'exemple ceux relatifs aux composés $\text{Pyrr}_3\text{P}(\text{Se})$ et $[\text{Cd}(\text{Pyrr}_3\text{PSe})_4](\text{ClO}_4)_2$ (Figure 1). Les valeurs de la constante de couplage $^1J_{\text{P-Se}}$ des complexes avec $\text{Pyrr}_3\text{P}(\text{Se})$ sont plus faibles que celle du ligand libre ($^1J_{\text{P-Se}}(\text{ligand}) = 760 \text{ Hz}$ et $^1J_{\text{P-Se}}(\text{complexe}) = 570 \text{ Hz}$), ce qui confirme que la complexation a lieu à travers l'atome de sélénium du groupement $\text{P}=\text{Se}$ de ligand.

La caractérisation de ces complexes est basée notamment sur leurs données de RMN et sur la comparaison avec celles des ligands libres (Tableau 3).

Les résultats de conductivité montrent que les complexes perchlorates sont des solvates et contiennent quatre molécules de ligands autour du métal central de type $[\text{M}(\text{Pyrr}_3\text{P}(\text{E}))_4](\text{ClO}_4)_2$; ($\text{M} = \text{Hg}, \text{Cd}$ ou Zn et $\text{E} = \text{S}$ ou Se) (schéma 3)

Tableau 3 : Résultats de la synthèse des complexes 1-4.

| | $\nu_{(\text{PE})}/\text{cm}^{-1}$ | $\delta^{31}\text{P}/\text{ppm}$ | $(\Delta\delta^{31}\text{P})$ |
|---|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| $[\text{Cd}(\text{Pyrr}_3\text{PS})_4](\text{ClO}_4)_2$ (1) | 605 | 54,5 | 8,5 |
| $[\text{Cd}(\text{Pyrr}_3\text{PSe})_4](\text{ClO}_4)_2$ (2) | 580 | 51,4 | 10,7 |
| $[\text{Zn}(\text{Pyrr}_3\text{PS})_4](\text{ClO}_4)_2$ (3) | 625 | 56,3 | 6,8 |
| $[\text{Zn}(\text{Pyrr}_3\text{PSe})_4](\text{ClO}_4)_2$ (4) | 585 | 52,5 | 9,7 |

$$\Delta\delta^{31}\text{P} = |\delta^{31}\text{P}_{(\text{ligand libre})} - \delta^{31}\text{P}_{(\text{ligand lié})}|$$

4. CONCLUSION

Nous avons synthétisé de nouveaux complexes de mercure, de cadmium et de zinc avec les ligands de type $\text{Pyrr}_3\text{P}(\text{E})$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$). Ces composés ont été caractérisés par RMN, IR et conductivité. La stabilité des complexes formés avec les ligands du type $\text{Pyrr}_3\text{P}(\text{E})$ ($\text{E} = \text{S}$ ou Se) dépend de la nature de l'atome donneur E. L'utilisation de ces complexes comme précurseurs de source unique pour la préparation de nanoparticules de chalcogénure de métal (ME) est en cours de réalisation dans notre laboratoire.

Remerciements: Les auteurs remercient le Service Français de Coopération et d'Action Culturelle pour une bourse à KH et les techniciens de RMN des Facultés des Sciences de Tunis et de Monastir, Tunisie pour l'enregistrement des spectres de RMN.

REFERENCES

- [1] B. Sarkar, S.-Y. Wen, J.-H. Wang, L.-S. Chiou, P.-K. Liao, B. K. Santra, J.-C. Wang, C.W. Liu. *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5129- 5140.
- [2] M.A.M. Khouna, M. T. Ben Dhia, M.R. Khaddar, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 180 (2005) 1673.
- [3] M.T. Ben Dhia, M.A.M.K. Sanhoury, C. Zenati, M.R. Khaddar, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 11 (2009) 3082-3089.
- [4] T.S. Lobana, *Prog. Inorg. Chem.* 37 (1989) 495.
- [5] T.S. Lobana, in: F.R. Hartley (Ed.), the *Chemistry of organophosphorus Compound*, Wiley, Chichetser, 2 (1992) 409.
- [6] W. E. Slinkard, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1811-1816.
- [7] E. HLP. Cordfinke : * The chemistry of uranium * *Topics in organic and general chemistry*, 13, Elsevier Publishing (1969).
- [8] R.R. Schoum, W.J. McDowell in "Actinide Separations" , ACS Symposium Series 117, J.D. Navratil, *W.W. Schulz Eds*, (1980)71-87.
- [9] H. Noth, H. J. Vetter, *J. Chem. Ber.* 94 (1961)1505.
- [10] a) W. Tefteller, R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 2151; b) D. W. Allen, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982), 51.
- [11] R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- [12] K. Alouani, M.R. Khaddar, L. Rodehuser, P.R. Rubini, J.J. Delpuech ; *Polyhedron*, 4(1985) 643.
- [13] P. Indian Acad. Sci. (*Chem. Sci.*), No. 2, April 113 (2001) 89-94.
- [14] W.L.F. Armarego, D.D. Perrin. *Purification of Laboratory Chemicals*, 14th Edn, Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
- [15] H. Liu, J.S. Owen, A.P. Alivisator, *J. Amer. Chem. Soc.*, 129 (2007)305-312.
- [16] I.M. Aldzheva, O.V. Bykhovska, Y.V. Nelyubina, Z. S. Klemenkova, P.V. Petrovskii and I.L. .Odinets, *Inorg. Chem. Acta.*, 373 (2011) 130-136.
- [17] C. Alvarez, N. Goasdoue, N. Platazer, I. Rodriguez and H. Rudler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988) 1002-1014.
- [18] H. Noth, H. J. Vetter, *J. Chem. Ber.* 94 (1961), 1505.
- [19] C. Serettas, A. F. Isbell, *J. Org. Chem.* 27 (1962), 2573-2577.
- [20] R.B. King, P.M. Sundaram, *J. Org. Chem.* 49 (1984), 1784-1789.
- [21] I.A. Nuretdinov, N.P. Grechkin, N.A. Buina, L.K. Nuretdinov, *Akad. Nauk. SSSR, Bulletin Division of Chemical Science*, (1969), 1423.
- [22] H. Liu, J.S. Owen, A.P. Alivisator, *J. Amer. Chem. Soc.*, 129 (2007), 305-312.
- [23] I.M. Aldzheva, O.V. Bykhovska, Y.V. Nelyubina, Z. S. Klemenkova, P.V. Petrovskii and I.L. .Odinets, *Inorg. Chem. Acta.*, 373 (2011), 130-136.
- [24] M. Benis and K. Alounan, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 187 (2012), 1490-1497.
- [25] a) W. Tefteller, R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.* 5 (1966), 2151; b) D. W. Allen, B. F.
- [26] M. Bennis and K. Alouani, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 187 (2012) 1490-1497.
- [27] M.T. Ben Dhia, M.A.M.K. Sanhoury, C. Zenati, M.R. Khaddar, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 11(2009) 3082-3089.