



Synthèse et caractérisation de complexes d'aluminium et de cadmium avec des phosphoramides contenant des groupes amino cycliques

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

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

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

Infos	Abstract - Résumé
Received: 30 June 2018 Accepted: 15 August 2018	New aluminium(III) and cadmium(II) complexes with organophosphorus ligands of type $(R_2N)_3PO$ (NR_2 = piperidinyl, pyrrolidinyl or morpholinyl) were prepared and characterized by multinuclear NMR, IR and conductimetry. The results show that these compounds are good ligands for the complexation of both soft cations such as cadmium and hard cations such as aluminum. The ^{31}P NMR chemical shift difference values between free ligand and its complex ($\Delta\delta^{31}P$) for aluminum complexes are larger than those for cadmium complexes. This could indicate that these ligands form more stable complexes with aluminum than with cadmium.
Keywords - Mots clés Phosphoramide, complexe, aluminium, cadmium, RMN ^{31}P .	
Corresponding authors emails senhourry@yahoo.com	De nouveaux complexes d'aluminium(III) et de cadmium(II) avec des ligands organophosphorés du type $(R_2N)_3PO$ (NR_2 = piperidinyle, pyrrolidinyle ou morpholinyle) ont été préparés et caractérisés par RMN multinucléaire, IR et conductimétrie. Les résultats montrent que ces composés sont des bons ligands pour la complexation à la fois des cations mous tels que le cadmium et durs tels que l'aluminium. Les valeurs de différence de déplacements chimiques en RMN du ^{31}P entre ligand libre et son complexe ($\Delta\delta^{31}P$) pour les complexes d'aluminium sont plus importantes que celles des complexes de cadmium. Cela pourrait indiquer que ces ligands forment des complexes plus stables avec l'aluminium qu'avec le cadmium.

1. INTRODUCTION

Les composés organophosphorés continuent d'attirer l'attention de plusieurs groupes de recherche en raison de leurs propriétés complexantes sélective vis-à-vis des cations métalliques "durs/mous" [1, 2] ainsi que leurs utilisations comme des promédicaments dans le domaine médical, comme retardateurs de flamme dans l'industrie et comme ligands chiraux en synthèse organique [3, 4]. C'est ainsi qu'une variété de complexes de Cd^{2+} et de Zn^{2+} avec des ligands chalcogénophosphoriques a été récemment synthétisée [2, 5]. En plus de leur activité catalytique, ces complexes peuvent être utilisés comme précurseurs pour la préparation des nanoparticules de formule ME (M = Zn ou Cd ; E = O, Se, Te) [6, 7].

Dans ce travail, nous décrivons la synthèse des ligands organophosphorés du type R_3PO (R= pipéridinyl, pyrrolidinyl et morpholinyl) et leurs nouveaux complexes d'aluminium(III) et de cadmium(II). Ces complexes ont été caractérisés par RMN multinucléaire (1H et ^{31}P), par spectroscopie IR et par conductimétrie.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Réactifs et procédures générales

Toutes les préparations ont été réalisées sous atmosphère d'azote, dans des solvants séchés par des techniques standards [8] et stockés sur tamis moléculaires. P(O)Cl₃ (Sigma Aldrich), pipéridine, pyrrolidine et morpholine sont des produits commerciaux (Fluka). Les sels des métaux Cd(ClO₄)₂ (Merck) et Al(ClO₄)₃ (Merck) ont été utilisés sans purification. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC-300, équipé d'une unité de température variable B-VT-2000 et deux sondes. CDCl₃ a été utilisé comme solvant; ¹H à 300 MHz (TMS) et ³¹P à 121 MHz (85% H₃PO₄-D₂O). Les spectres IR ont été enregistrés sur un Thermo Spectromètre scientifique Nicolet IR200. Les mesures de conductivité ont été effectuées pour des solutions (10⁻³ M) des complexes dissouts dans le dichlorométhane.

2.2. Préparation des ligands 1-3

Ces composés ont été préparés suivant les méthodes reportées dans la bibliographie [9] avec quelques modifications : dans un erlenmeyer de 500 mL contenant une solution de POCl₃ (1 mole; 15 g) dans 250 mL d'éther diéthylique anhydre, refroidie à 0°C, on ajoute goutte à goutte 6 équivalents de l'amine correspondante dans 50 mL d'éther diéthylique. La réaction est maintenue sous agitation pendant 12 h. Après avoir filtré le mélange et évaporé le solvant, on obtient, dans le cas de ligand **1**, un résidu solide qui est recristallisé dans le toluène conduisant à un solide blanc, alors que dans le cas des ligands **2** et **3**, on obtient des résidus liquides qui sont distillés pour donner les produits sous forme de liquides incolores :

- Mor₃PO (**1**): Rdt = 46%; P. F = 188°C,
- Pip₃PO (**2**): Rdt = 75%; P. E = 150°C/0,01 mmHg
- Pyrr₃PO (**3**): Rdt = 65%; P. E = 142°C/0,01 mmHg

2.3. Procédure générale pour la préparation de complexes 4-8

Une solution du sel de perchlorate du métal hydraté (1 mmol, 0,47 g (Al) ; 0,33 g (Cd)) dans le triéthylorthoformiate (20 mL), est agitée pendant 2 h pour déshydrater ce sel. A cette solution le ligand (**1**, **2** ou **3**) (4 mmol) dissous dans du dichlorométhane (5 mL) est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 2 h. Après évaporation des solvants, le solide obtenu est lavé avec de l'éther diéthylique anhydre et séché sous vide pour donner des complexes sous forme des solides gris (Al) ou blancs (Cd).

- [Al(Mor₃PO)₄](ClO₄)₃ (**4**): Rdt = 90 %; P. F = 208°C; Λ_m (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 199
- [Al(Pip₃PO)₄](ClO₄)₃ (**5**): Rdt = 77 %; Λ_m (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 290
- [Al(Pyrr₃PO)₄](ClO₄)₃ (**6**): Rdt = 65 %; P. F = 239°C; Λ_m (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 890
- [Cd(Mor₃PO)₂](ClO₄)₂ (**7**): Rdt = 71 %; P. F = 280°C; Λ_m (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 305
- [Cd(Pyrr₃PO)₂](ClO₄)₂ (**8**): Rdt = 50 %; P. F = 240°C; Λ_m (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 370

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Synthèse des ligands

Les composés Mor₃PO (**1**), Pip₃PO (**2**) et Pyrr₃PO (**3**) ont été préparés avec un rendement de 46-75% en utilisant une méthode précédemment rapportée pour les phosphoramides [9, 10] (voir schéma 1).

Les données de RMN des ligands **1-3** sont présentées dans le tableau 1. Par exemple, le spectre RMN du ³¹P de **3** montre un signal à 14,20 ppm dû à la résonance d'atome du phosphore (figure 1). Les spectres IR de ces ligands montrent des bandes de vibrations d'élongation respectivement à 1208, 1218 et 1227 cm⁻¹ attribuées au vibreur P=O.

3.2. Synthèse des complexes 4-8

La réaction de perchlorate d'aluminium ou de cadmium avec les ligands **1-3** dans l'éthanol produit les complexes [AlL₄](ClO₄)₃ (L = **1** (**4**); **2** (**5**); **3** (**6**)) [11, 12] et CdL₄(ClO₄)₂ (L = **1** (**7**); **3** (**8**)) [13] (voir schéma 2).

Les complexes **4-8** ont été purifiés par lavage avec de l'éther anhydre pour donner les complexes purs sous forme de solides blancs ou gris qui sont solubles dans le dichlorométhane. La conductivité montre que les valeurs mesurées sont plus élevées pour les complexes d'aluminium **4-6** que pour les complexes de cadmium **7** et **8**.

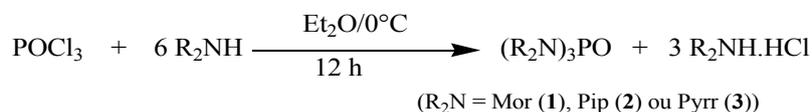
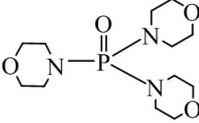
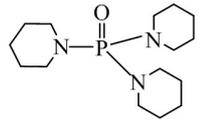
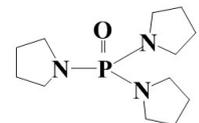


Schéma 1: Préparation des ligands (R₂N)₃PO (**1-3**).

Tableau 1: Résultats de la synthèse des ligands 1-3.

Ligand	Rdt (%)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\nu_{(\text{P}=\text{O})}$ (cm^{-1})
 (1)	46	17,37	1208
 (2)	75	20,04	1218
 (3)	65	14,20	1227

3.3. Caractérisation des complexes 4-8

Ces complexes ont été caractérisés par conductivité qui donne des valeurs comprises entre $199\text{-}890 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. Ceci peut indiquer que ces complexes existent sous forme des solvates (schéma 2). Les complexes ont été aussi caractérisés par RMN et IR. Les données de RMN des complexes métalliques 4-8 sont présentées dans le tableau 2. Les spectres RMN du ^{31}P pour chacun des complexes de cadmium 7, 8 montrent un singlet (figure 2). Pour tous les complexes 4-8, les signaux de résonances en RMN ^{31}P du ligand lié sont déplacés à des fréquences plus élevées par rapport à celles du ligand libre.

L'examen du tableau 2 montre que les différences de déplacements chimiques sont plus importantes pour les complexes d'aluminium que celles observées pour les complexes de cadmium. Cela pourrait suggérer que l'interaction de ces ligands en solution est plus forte avec l'aluminium qu'avec le cadmium. Ce résultat peut être expliqué par la dureté de l'aluminium par rapport au cadmium, selon la théorie de Pearson [14] les métaux de caractère dur réagissent plus fortement avec les ligands oxygénés durs.

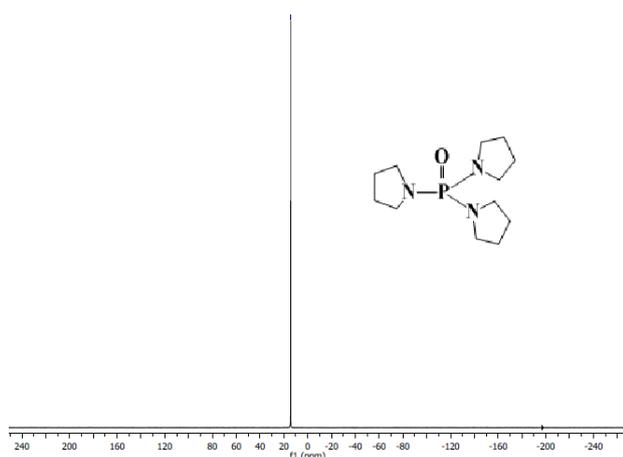


Fig. 1: Spectre de RMN ^{31}P de ligand 3 dans CDCl_3 à 25°C

Tableau 2: Données RMN ^{31}P (ppm) des complexes 4-8 dans CDCl_3 .

Complexe	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\Delta\delta^{31}\text{P}^*$
$[\text{Al}(\mathbf{1})_4](\text{ClO}_4)_3$ (4)	22,3	5,70
$[\text{Al}(\mathbf{2})_4](\text{ClO}_4)_3$ (5)	24,8	4,38
$[\text{Al}(\mathbf{3})_4](\text{ClO}_4)_3$ (6)	20,0	3,81
$[\text{Cd}(\mathbf{1})_4](\text{ClO}_4)_2$ (7)	20,1	2,74
$[\text{Cd}(\mathbf{3})_4](\text{ClO}_4)_2$ (8)	16,3	2,07

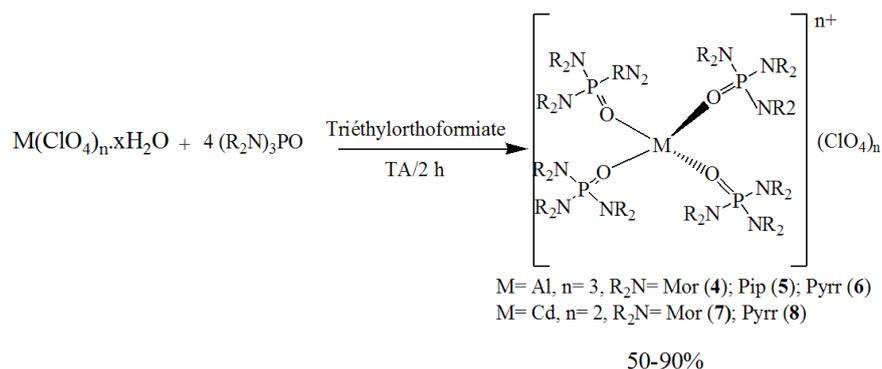


Schéma 2: Préparation de complexes [ML₄](ClO₄)_n (4-8).

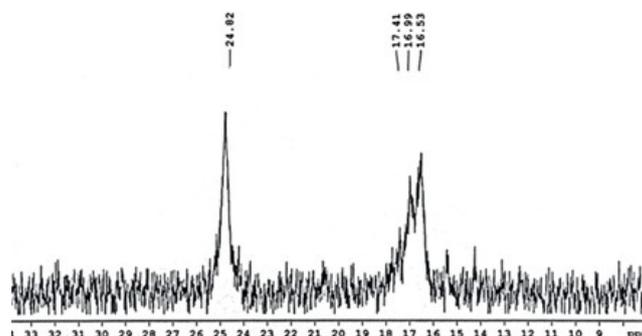


Fig. 2: Spectre de RMN ³¹P de complexe 5 dans CDCl₃ à 25°C.

4. CONCLUSION

Nous avons synthétisé de nouveaux complexes d'aluminium et cadmium avec les ligands **1-3** du type (R₂N)₃PO (avec NR₂ = Mor, Pip ou Pyrr). Ces composés ont été caractérisés par RMN multinucléaire (¹H et ³¹P), par spectroscopie IR et par conductimétrie. Les résultats montrent que ces ligands forment des complexes d'aluminium plus stables que ceux formés avec le cadmium, ce qui indique que ces ligands montrent une affinité plus sélective pour l'aluminium. L'étude des propriétés complexantes d'autres ligands mixtes contenant ce type d'amines cycliques avec les cations métalliques fera l'objet de nos futurs travaux.

Remerciements: Les auteurs remercient l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) pour une bourse à M M et les techniciens de RMN des Facultés des Sciences de Tunis et de Monastir, Tunisie pour l'enregistrement des spectres de RMN.

REFERENCES

- [1] C. Silvestru, J. E. Drake, *Coord. Chem. Rev.*, 223 (2001) 117-216.
- [2] M.A K. Sanhoury, T. Mbarek, A. M. Z. Slawin, M. T. Ben, Dhia, M. R. Khaddar, J. Derek Wollins, *Polyhedron.*, 119 (2016) 106-111.
- [3] H. Garrido-Hernandez, K. D. Moon, R. I. GEAHLEN, R. F. Borch *J. Med. Chem.*, 49 (2006) 3368-3376.
- [4] J. H. Tay, A. J. Arguelles, P. Nagorny *Org. Lett.*, 17 (2015) 3774-3777.
- [5] Z. Gouid, M.A.K. Sanhoury, R. Ben Said, C.L. Carpenter-Warren, A.M.Z. Slawin, M.T. Ben Dhia, J.D. Woollins, S. Boughdiri, *J. Coord. Chem.*, 70 (2017) 3859-3870.
- [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] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, (2009).
- [9] R. Kaet, *J. Chem.Soc. (A)*, (1970) 2732-2735.
- [10] A. Schmidpeter and R. Bohm, *Z. Chem.*, 362 (1968) 65.
- [11] M. W. G. De Bolster, W. L. Groeneveld, *Recl. Trau. Chim. Pays-Bas.*, 91 (1972) 171.
- [12] P. W. N. M. Van Leeuwen, W. L. Groeneveld, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 145.
- [13] M. Bennis and K. Alouani, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.*, 187 (2012) 1490-1497.
- [14] R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.