

Synthèse et caractérisation de complexes du béryllium(II) 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, Faculté des Sciences et Techniques, Nouakchott, Mauritanie*

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

Infos

Received: 01 March 2020
Accepted: 30 July 2020

Keywords - Mots clés

Phosphoramides, complexe de béryllium, RMN ³¹P, DFT.

Corresponding authors emails:
senhourry@yahoo.com

Abstract - Résumé

New beryllium complexes with organophosphorus ligands of the type (R₂N)₃PO (NR₂ = Pip, Pyrr or Mor) were prepared and characterized by Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Infrared (IR), conductimetry and by theoretical DFT calculation. The results show that these compounds are good ligands for the complexation of hard cations such as beryllium. The difference of ³¹P NMR chemical shifts ($\Delta\delta^{31}\text{P}$) between free ligand and its complex for the perchlorate complexes is more important than that of the nitrates and chlorides.

Des nouveaux complexes de béryllium avec des ligands organophosphorés du type (R₂N)₃PO (NR₂ = Pip, Pyrr ou Mor) ont été préparés et caractérisés par RMN multinucléaire, IR, conductimétrie et par calcul théorique DFT. Les résultats montrent que ces composés sont des bons ligands pour la complexation des cations durs tels que béryllium. Les valeurs de différence de déplacements chimiques en RMN du ³¹P entre ligand libre et son complexe ($\Delta\delta^{31}\text{P}$) pour les complexes des perchlorates sont plus importantes que celles des nitrates et des chlorures.

1. INTRODUCTION

Les composés phosphorylés ont été largement utilisés comme extractants pour la séparation des ions métalliques par extraction liquide-liquide. C'est ainsi que la chimie de coordination de ces ligands continue d'attirer l'attention de plusieurs groupes de recherche [1-3]. D'autre part, la chimie du béryllium est encore relativement sous-développée en raison de l'extrême toxicité de cet élément [4]. Cependant, le béryllium est utilisé dans diverses industries technologiques et son utilisation continue sans relâche malgré sa toxicité [5]. Par conséquent, il serait impératif de disposer d'agents chimiques pour la remédiation et le traitement des personnes exposées à un empoisonnement au béryllium [6].

Récemment, les travaux de recherche de notre équipe se focalise principalement sur la synthèse des complexes des cations métalliques tels que Al(III), Be(II), Sn(IV), Cd(II), Zn(II) et Hg(II) avec des ligands organophosphorés de type R₃P(E) (R = halogène, OR, aryl, NR₂ et alkyl ; E = O, S, Se et Te) [7-11]. Dans ce travail, nous rapportons la synthèse de nouveaux complexes de chlorures, perchlorates et nitrates de béryllium avec des ligands organophosphorés du type R₃PO (R = pipéridinyl, pyrrolidinyl et morpholinyl). Ces complexes ont été caractérisés par RMN multinucléaire (¹H et ³¹P), par spectroscopie IR, par conductimétrie et par calcul théorique en utilisant la DFT.

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 méthodes standards [12] et stockés sur des tamis moléculaires. Le chlorure et nitrate de béryllium (BeCl_2 , $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) sont des produits Aldrich. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un instrument BRUKER AC-300, équipé d'une unité de température variable B-VT-2000 et deux sondes, CDCl_3 a été utilisée comme solvant ; ^{31}P à 121 MHz (85% $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-D}_2\text{O}$). Les spectres IR ont été enregistrés sur un Thermo Spectromètre scientifique Nicolet IR200. La conductivité molaire est mesurée sur un appareil conductimètre 712 et dans le dichlorométhane (10^{-3} M) pour les complexes des chlorures et nitrates ou dans le nitrométhane (10^{-3} M) pour les perchlorates.

2.2. Procédure générale pour la préparation de complexes 1-9

Les chlorures de béryllium BeCl_2 , les perchlorates de béryllium hydratés $\text{Be}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou les nitrates de béryllium hydratés $\text{Be}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) sont dissous dans 5 mL d'éthanol puis 30 mL de l'orthoformiate d'éthyle est ajouté en excès pour déshydrater le sel de béryllium (sauf pour les chlorures, l'ajout directement après la dissolution du sel). Après deux heures, un excès du ligand (4 mmol pour les chlorures et les nitrates, et 8 mmol pour les perchlorates) dissout dans le dichlorométhane (5 mL) est ajouté. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures, l'évaporation des solvants provoque la formation d'une huile qui est lavée par l'éther diéthylique. On obtient les complexes sous forme des huiles pour les chlorures et des solides pour les perchlorates et les nitrates.

2.2.1. $[\text{BeCl}_2(\text{Pip}_3\text{PO})_2]$ (1)

Huile visqueux, Rdt = 90 % ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 2.97 (m, 12H), 1.49 (m, 18H) ; IR : 3351, 2930, 2847, 1627, 1452, 1442, 1376, 1338, 1279, 1259, 1211 ($\nu\text{P=O}$), 1164, 1119, 1073, 1026, 954, 852, 835, 808, 726 cm^{-1} ; Λ_{M} ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) = 66.

2.2.2. $[\text{BeCl}_2(\text{Pyrr}_3\text{PO})_2]$ (2)

Huile visqueux, Rdt = 36 % ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 3.10 (m, 12H), 1.73 (m, 12H) ; IR : 2952, 2866, 1630, 1460, 1449, 1348, 1245, 1205 ($\nu\text{P=O}$), 1126, 1088, 1026, 1015, 963, 912, 867, 765, 700 cm^{-1} ; Λ_{M} ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) = 106.

2.2.3. $[\text{BeCl}_2(\text{Mor}_3\text{PO})_2]$ (3):

Solid blanc, Rdt = 53 % ; P. F = 190 °C ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3.68 (m, 12H), 3.16 (m, 12H); IR : 3424, 2955, 2893, 2851, 1639, 1455, 1365, 1329, 1300, 1260 ($\nu\text{P=O}$), 1210, 1111, 1092, 1024, 961, 917, 846, 733, 675, 618, 573, 484, 422 cm^{-1} ; Λ_{M} ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) = 3.47.

2.2.4. $[\text{Be}(\text{Pip}_3\text{PO})_4](\text{ClO}_4)_2$ (4)

Huile visqueux, Rdt = 51 % ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3.06 (m, 12H), 1.91 (m, 12H), 1.65 (m, 6H); 3543, 2993, 2932, 2848, 1598, 1453, 1442, 1377, 1339, 1279, 1212 ($\nu\text{P=O}$), 1165, 1103, 1071, 1026, 955, 927, 853, 836, 809, 727 cm^{-1} ; Λ_{M} ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) = 428.

2.2.5. $[\text{Be}(\text{Pyrr}_3\text{PO})_4](\text{ClO}_4)_2$ (5)

Solid blanc, Rdt = 73 % ; P. F = 256 °C ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3.18 (m, 12H), 1.88 (m, 12H); IR : 3435, 2972, 2867, 1632, 1456, 1246, 1209 ($\nu\text{P=O}$), 1160, 1090, 1018, 916, 867, 747, 701, 621, 588, 472 cm^{-1} ; Λ_{M} ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) = 412.

2.2.6. $[\text{Be}(\text{Mor}_3\text{PO})_4](\text{ClO}_4)_2$ (6)

Solid blanc, Rdt = 74 % ; P. F = 240 °C ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3.68 (m, 12H), 3.16 (m, 12H); IR : 3400, 2975, 2862, 1640, 1453, 1363, 1329, 1303, 1259 ($\nu\text{P=O}$), 1140, 1111, 968, 918, 842, 733, 630, 495 cm^{-1} ; Λ_{M} ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) = 1360.

2.2.7. $[\text{Be}(\text{Pip}_3\text{PO})_4](\text{NO}_3)_2$ (7)

Solid jaune, Rdt = 58 % ; P. F = 225 °C ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3.10 (m, 12H), 1.90 (m, 12H), 1.53 (m, 6H); IR : 3397, 2938, 2852, 1631, 1451, 1383, 1339, 1211 ($\nu\text{P=O}$), 1166, 1074, 1027, 959, 728, 565, 476 cm^{-1} ; Λ_{M} ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) = 109.

2.2.8. [Be(Pyrr₃PO)₄](NO₃)₂ (**8**)

Solid blanc, Rdt = 76 %; P. F = 139 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 3.17 (m, 12H), 1.83 (m, 12H); IR : 3432, 2962, 2869, 1632, 1384, 1247, 1208 (νP=O), 1161, 1099, 1018, 747, 702, 588, 472 cm⁻¹; Λ_M (Ω⁻¹cm² mol⁻¹) = 170.

2.2.9. [Be(Mor₃PO)₄](ClO₄)₂ (**9**)

Solid blanc, Rdt = 80 %; P. F = 201 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 3.69 (m, 12H), 3.18 (m, 12H); IR : 3433, 2974, 2922, 2861, 1639, 1453, 1384, 1260 (νP=O), 1138, 1005, 969, 840, 734, 495 cm⁻¹; Λ_M (Ω⁻¹cm² mol⁻¹) = 190.

3. RESULTATS ET DISCUSSION**3.1. Synthèse des complexes 1-9**

La réaction de chlorure, perchlorate ou nitrate de béryllium dans une solution d'éthanol avec les ligands du type (R₂N)₃PO (NR₂= Pip, Pyrr ou Mor) conduit aux complexes **1-9** [13] (voir schéma 1).

Les complexes **1-9** ont été purifiés par lavage avec de l'éther anhydre pour donner les complexes purs sous forme de solides blancs qui sont solubles dans le dichlorométhane et le nitrométhane. La conductivité montre que les valeurs les plus élevées mesurées pour les complexes de perchlorates **4-6** par rapport aux complexes de nitrates **7-9** et les chlorures **1-3** (tableau 1). Ceci peut être expliqué par le fait que les complexes de chlorures et nitrates existent sous forme des adduits alors que les complexes de perchlorates sont des solvates.

Les différentes données relatives à la synthèse de ces composés sont regroupées dans le tableau 1.

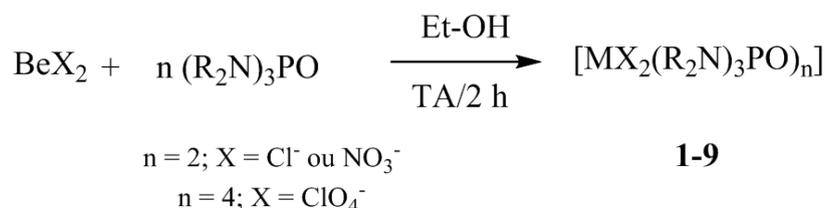


Schéma 1 : Synthèse de complexes (**1-9**).

Tableau 1 : Résultats de la synthèse des complexes **1-9**.

Complexe		Rdt(%)	P.F (°C)	Λ _m (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
BeCl ₂ (Pip ₃ PO) ₂	(1)	90	-	66
BeCl ₂ (Pyrr ₃ PO) ₂	(2)	36	-	106
BeCl ₂ (Mor ₃ PO) ₂	(3)	53	[188-190]	3.47
[Be(Pip ₃ PO) ₄](ClO ₄) ₂	(4)	51	-	428
[Be(Pyrr ₃ PO) ₄](ClO ₄) ₂	(5)	58	[253-256]	412
[Be(Mor ₃ PO) ₄](ClO ₄) ₂	(6)	74	[238-240]	1360
[Be(Pip ₃ PO) ₂](NO ₃) ₂	(7)	58	[222-225]	109
[Be(Pyrr ₃ PO) ₂](NO ₃) ₂	(8)	76	[138-139]	170
[Be(Mor ₃ PO) ₂](NO ₃) ₂	(9)	80	[199-201]	190

3.2. Caractérisation des composés 1-9

Les données RMN du phosphore et IR des complexes **1-9** sont présentées dans le tableau 2. Les spectres IR montrent un abaissement du nombre d'onde de la bande d'absorption de valence relative à la vibration de la liaison P=O dans les complexes par rapport à celles des ligands libres (figure 1). Cet abaissement confirme l'affaiblissement de la liaison P=O lors de l'établissement de la liaison Be-O dans les complexes formés. Ceci est en bon accord avec les données IR pour des complexes de structures identiques [13]. Les spectres RMN du ^{31}P montrent des quartets dus au couplage avec le béryllium de spin 3/2 montrant la formation du complexe de béryllium à travers le groupe P=O. Ces quartets sont déplacés vers le champ faible par rapport au signal du ligand libre confirmant davantage la formation de ces complexes (figure 2). Les différences de déplacements chimiques sont plus importantes pour les complexes de perchlorates que celles observées pour les complexes de nitrates et chlorures.

Tableau 2 : Données RMN ^{31}P (ppm) et IR ($\nu_{\text{P=O}}$) (cm^{-1}) des complexes **1-9**.

Complexe		$\nu_{\text{P=O}}$	$\Delta\nu_{\text{P=O}}$	$\delta^{31}\text{P}$ ($^2J_{\text{P-Be}}$)	$\Delta\delta^{31}\text{P}$
$\text{BeCl}_2(\text{Pip}_3\text{PO})_2$	(1)	1211	16	17.81	2.59
$\text{BeCl}_2(\text{Pyrr}_3\text{PO})_2$	(2)	1205	12	11.96	2.83
$\text{BeCl}_2(\text{Mor}_3\text{PO})_2$	(3)	1210	02	18.24	0.87
$[\text{Be}(\text{Pip}_3\text{PO})_4](\text{ClO}_4)_2$	(4)	1212	15	10.80	9.84
$[\text{Be}(\text{Pyrr}_3\text{PO})_4](\text{ClO}_4)_2$	(5)	1209	09	10.24 (6.28)	4,19
$[\text{Be}(\text{Mor}_3\text{PO})_4](\text{ClO}_4)_2$	(6)	1203	05	17.44	0.09
$[\text{Be}(\text{Pip}_3\text{PO})_4](\text{NO}_3)_2$	(7)	1211	16	17.58 (6.07)	3.45
$[\text{Be}(\text{Pyrr}_3\text{PO})_4](\text{NO}_3)_2$	(8)	1208	10	12.29 (4.86)	2.52
$[\text{Be}(\text{Mor}_3\text{PO})_4](\text{NO}_3)_2$	(9)	1204	04	17.52	0.15

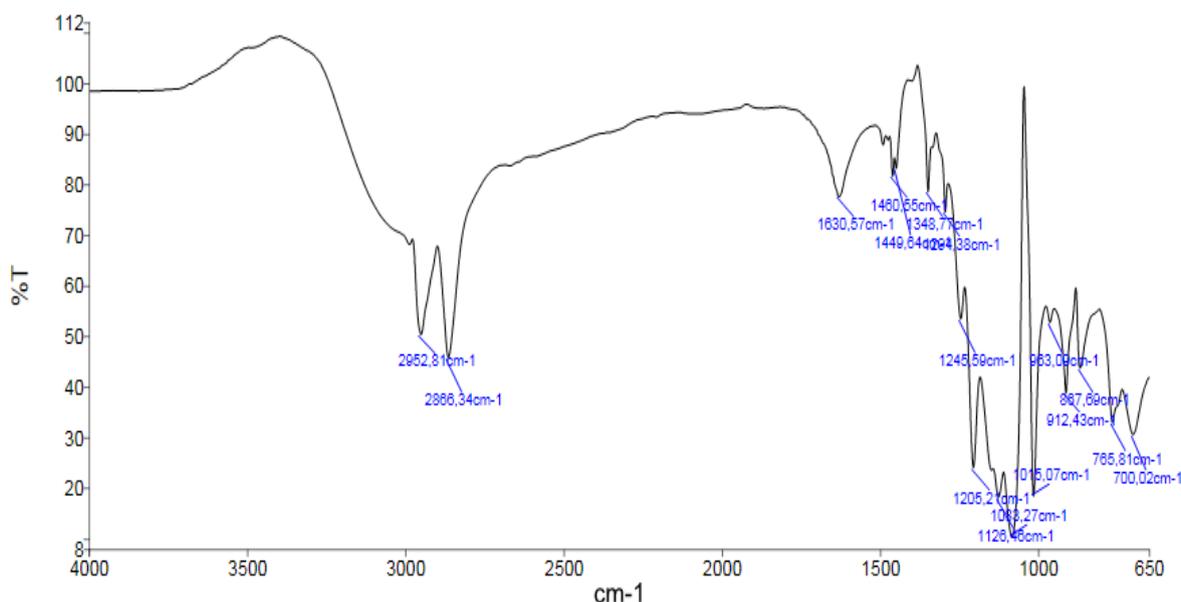


Fig. 1 : Spectre d'IR du composé $[\text{Be}(\text{Pyrr}_3\text{PO})_4](\text{ClO}_4)_2$ (**5**)

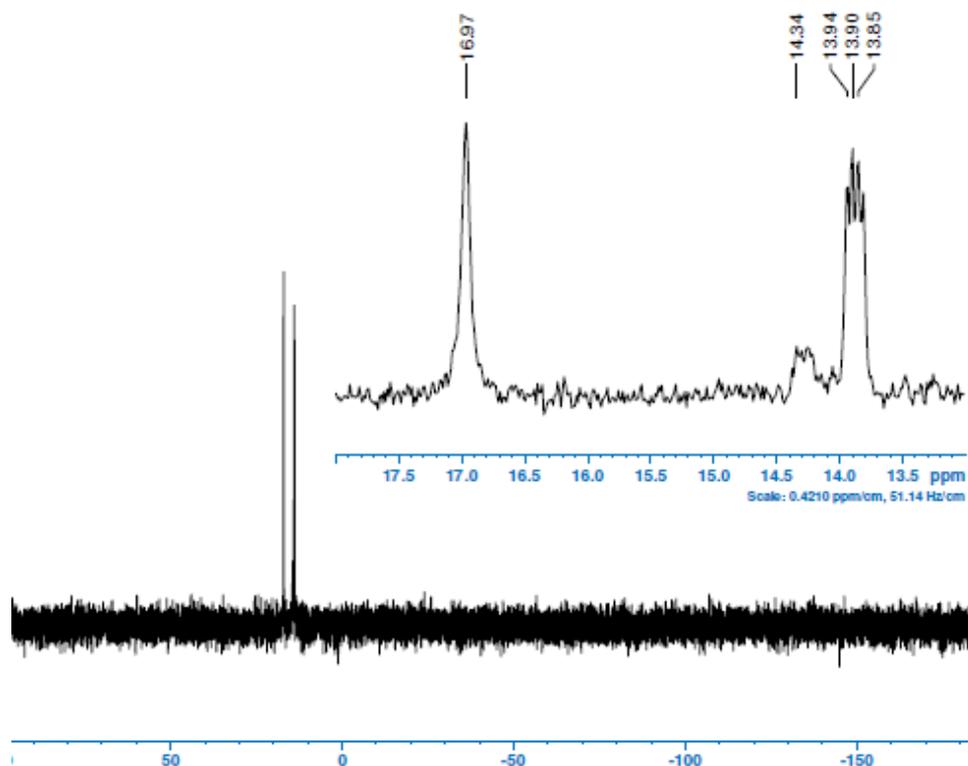


Fig. 2 : Spectre de RMN ^{31}P du complexe $[\text{Be}(\text{Pyrr}_3\text{PO})_4](\text{NO}_3)_2$ (**8**) dans CDCl_3 à 25°C .

3.3. Etude théorique par DFT

Nous avons optimisé la géométrie de Pyrr_3PO ainsi que leur complexe avec le chlorure de béryllium **2**. Ces géométries ont été optimisées par la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31g(d).

Dans la structure optimisée du complexe **2**, l'atome du béryllium occupe le centre d'un tétraèdre formé par deux atomes de chlores et deux atomes d'oxygène du ligand (Figure 3).

La distance $\text{P}=\text{O}$ calculée pour le complexe **2** est 1.525 \AA qui est plus longue par rapport à celle du ligand libre (tableau 3). Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux en IR et RMN ainsi qu'avec la diminution de la valeur de l'indice de Wiberg, et la distance $\text{Be}-\text{O}$ est 1.634 \AA . L'angle $\text{O}-\text{P}-\text{N}$ est d'ordre de 110.1° est plus large pour le complexe par contre 104.5° dans son état libre.

Toutes les distances de liaison et les angles de ces géométries optimisées sont regroupés dans le tableau 3.

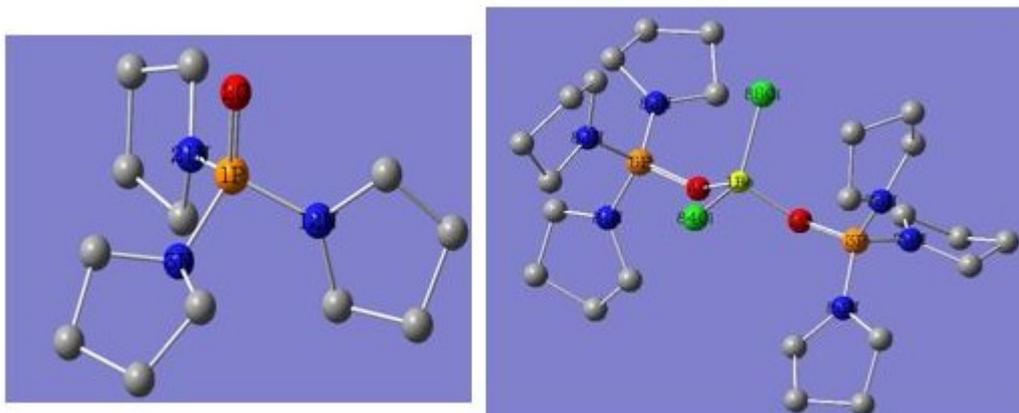


Fig. 3 : Structures optimisées par DFT de Pyrr_3PO et leur complexe **2**.

Tableau 3 : Résultats de structure optimisée du complexe **2** par DFT/B3LYP.

Distances (Å)	Pyrr ₃ PO	[BeCl ₂ (Pyrr ₃ PO) ₂]
P1-O1	1.493	1.525
P1-N1	1.693	1.667
P1-N2	1.679	1.657
N1-C1	1.474	1.634
Be1-O1	--	1.634
Angles (°)		
Be1-O1-P1	--	137.1
O1-P1-N1	110.1	104.5
O1-N1-C1	121.2	121.2
O1-N1-C2	127.0	126.3

4. CONCLUSION

Des nouveaux complexes de béryllium avec des phosphoramides du type (R₂N)₃PO (NR₂ = Pip, Pyrr ou Mor) (**1-9**) ont été synthétisés et caractérisés par RMN multinucléaire (¹H et ³¹P), par spectroscopie IR, par conductimétrie et par calcul théorique DFT. Les résultats montrent que ces ligands forment des complexes de perchlorate de béryllium plus stables que ceux formés avec les nitrates et chlorures. L'étude des propriétés complexantes de ces ligands vis-à-vis des métaux de transition fera l'objet de nos travaux futurs.

Remerciements: Les auteurs remercient l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) et la coopération française pour le financement.

REFERENCES

- [1] A. Gallen, A. Riera, X. Verdager, A. Grabulosa, *Catal. Sci. Technol.*, 9 (2019) 5504-5561.
- [2] M.G. King, G. P. McQuillan, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 898- 901.
- [3] A.C. Massabni, C. B.Melios, *Eclét. Quim. J.*, 44 (2019) 53-55.
- [4] A. Mederos, S. Domínguez, E. Chinaea, F. Brito, S. Midollini, A. Vacca, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 42 (1997) 281-295.
- [5] B.W. Jaskula, *U.S.D.o.t. Interior, U.S.G. Survey (Eds.), Virginia*, (2012) 28–30.
- [6] L. C. Perera, O. Raymond, W. Henderson, P. J. Brothers, P. G. Plieger, *Coordination Chemistry Reviews*, 352 (2017) 264–290.
- [7] F. Ebnou, K. Ebeid, M. M'Haiham, M.T. Ben Dhia, M.A.K. Sanhoury, *Proceedings of the JIC2017*, 01 (2018) 21-25.
- [8] F. Ebnou, M. M'Haiham, K. Ebeid, C. L. Carpenter-Warren, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, M. T. Ben Dhia, M. A. Sanhoury. *Polyhedron.*, 159 (2019) 206–211.
- [9] M. M'Haiham, F. Ebnou, K. Ebeid, M.T. Ben Dhia, M.A.K. Sanhoury, *Proceedings of the JIC-2017, J. Soc. Chim. Mauritanie*, 01 (2018) 8-11.
- [10] Z. Baccari, M.A.K. Sanhoury, C. Dejean, B. Crousse, T. Barhoumi-Slimi, *J. Mol. Struct.*, 1167 (2018) 248-254.
- [11] Z. Gouid, M. A. K. Sanhoury, R. Ben Said, Cameron L. Carpenter-Warren, Alexandra M. Z. Slawin, M. T. Ben Dhia, J. Derek Woollins, S. Boughdiri. *J. Coord. Chem.*, 70 (2017) 3859–3870.
- [12] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford (2009).
- [13] M. W. G. De Bolster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 434 (1977) 78-88.