

ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT METALLIQUE DES TETRACHLOROMETALLATES II D'AMMONIUM POLYSUBSTITUES PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET RAMAN

DAOUD Abdellaziz

Faculté des Sciences et Techniques de Sfax (Tunisie)

COUZI Michel

Laboratoire de Spectroscopie I.R. - 351 cours de la Libération - 33405 Bordeaux. (France)

L'étude vibrationnelle de ces complexes va se trouver très limitée par suite de l'absence de données structurales : seules, les structures de deux complexes de cuivre, $(\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$, isotype de Cs_2CuCl_4 , et $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH})_2\text{CuCl}_4$, ont en effet été résolues (1) à (3) ; dans ces composés, les édifices anioniques $(\text{CuCl}_4)^{2-}$ forment des tétraèdres individualisés plus ou moins déformés. Les études antérieures par spectroscopie Infrarouge et Raman ont principalement porté sur Cs_2CuCl_4 (4) (5) (9), $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CuX}_4$ (4) (6) (7) (9), $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MnX}_4$ (6) (8) (9), $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CdX}_4$ (10) (11) et $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH})_2\text{MnCl}_4$ (8).

Nous avons essayé de comparer les spectres vibrationnels des composés types de structure connue à ceux des autres sels étudiés, plus particulièrement aux composés $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{M}^{\text{II}}\text{X}_4$ et $(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{M}^{\text{II}}\text{X}_4$ pour lesquels les renseignements dont on dispose restent très fragmentaires, sinon inexistant.

1 - RAPPELS THEORIQUES

Un groupement tétraédrique régulier $\text{M}^{\text{II}}\text{X}_4^{2-}$ présente 4 vibrations fondamentales représentées sur la figure 1. Dans les cristaux étudiés, ces tétraèdres sont déformés et deviennent de plus en plus aplatis en passant de Cs_2CuCl_4 à $(\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$ puis à $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH})_2\text{CuCl}_4$ (1) (2) (3). Les ions $\text{M}^{\text{II}}\text{X}_4^{2-}$ possèdent une symétrie approximative D_{2d} mais ils occupent en fait dans la maille soit des sites de symétrie C_s soit des sites de position générale : dans ces conditions, la vibration doublement dégénérée ν_2 (E) et les modes triplement dégénérés ν_3 (F_2) et ν_4 (F_2) éclatent en plusieurs composantes, comme indiqué dans le tableau 1. Il faut d'autre part s'attendre également à des éclatements par "effet de cristal", qui sont donnés dans ce même tableau 1 pour la maille $\text{Pnma} = \text{D}_{2h}^{16}$ ($z = 4$) de Cs_2CuCl_4 et $(\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$.

Le dénombrement théorique complet de la maille de $(\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$ est donné dans le tableau 2. Signalons que contrairement à ce qui a précédemment été indiqué, cette maille $\text{Pnma} = \text{D}_{2h}^{16}$ ($z = 4$) semble être la maille réelle et non une maille approchée de ce composé (1). Le dénombrement relatif à Cs_2CuCl_4 est le même, mis à part les modes de vibration du cation qui n'existent pas dans ce composé. La séparation entre modes de vibration et de translation de l'anion complexe et ceux du cation organique est commode mais arbitraire : seule une étude détaillée des spectres pourrait justifier cette hypothèse.

Dans le tableau 3 est donné le dénombrement des vibrations de la maille $\text{P} 2_1/\text{c} \sqrt{2} \text{C}_{2h}^5$ ($Z = 4$) du composé $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH})_2\text{CuCl}_4$.

Les résultats spectroscopiques fournis par la bibliographie concernent essentiellement l'identification des vibrations des anions tétraédriques MX_4^{2-} ; ils sont rassemblés dans le tableau 4, pour les complexes de cuivre et de cadmium (4) à (11) ; nous avons préféré, pour le moment écarter de cette étude les complexes de manganèse $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{MnX}_4$ et $(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{MnX}_4$, car leur possible décomposition, due à leur faible stabilité, risque de conduire à des résultats expérimentaux éventuellement erronés. D'une manière générale, les modes de vibrations issus des vibrations ν_1 et ν_2 ne sont pas observés sur les spectres infrarouges, car leur intensité est très faible. Sur les spectres Raman par contre, il apparaît très souvent possible de localiser des composantes issues des quatre vibrations fondamentales du tétraèdre $(\text{M}^{\text{II}}\text{X}_4)^{2-}$. Pour les complexes de cuivre,

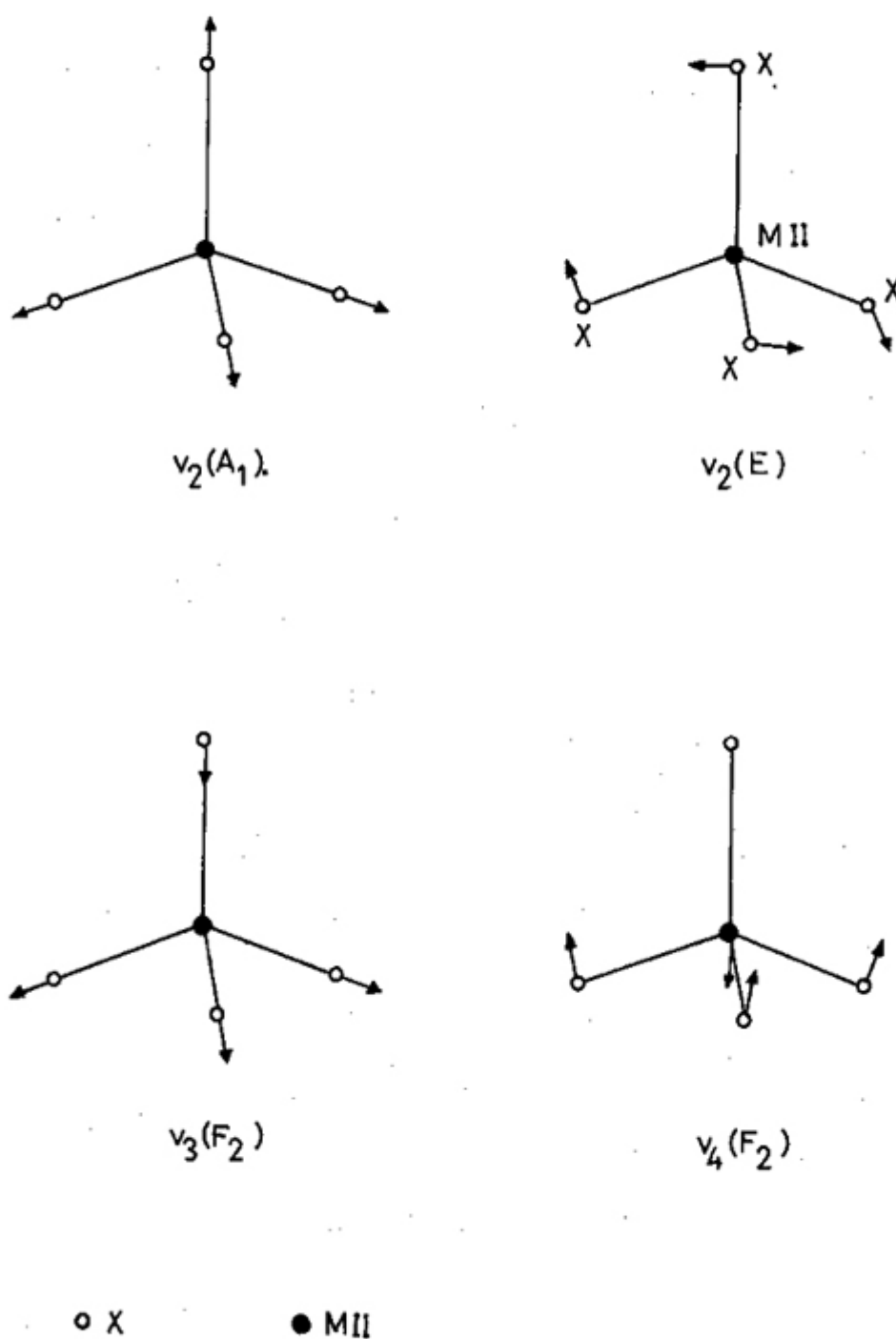


Figure - 1

Vibrations fondamentales d'un ion $M_{II}X_4$ de symétrie T_d (15)

TABLEAU 1

Correlations entre les vibrations d'un ion $[M^{II} X_4]^{2n-}$ isolé de symétrie T_d , D_{2d} et C_s et des ions $M^{II} X_4$ dans la maille D_{2h}^{16} ($Z = 4$)

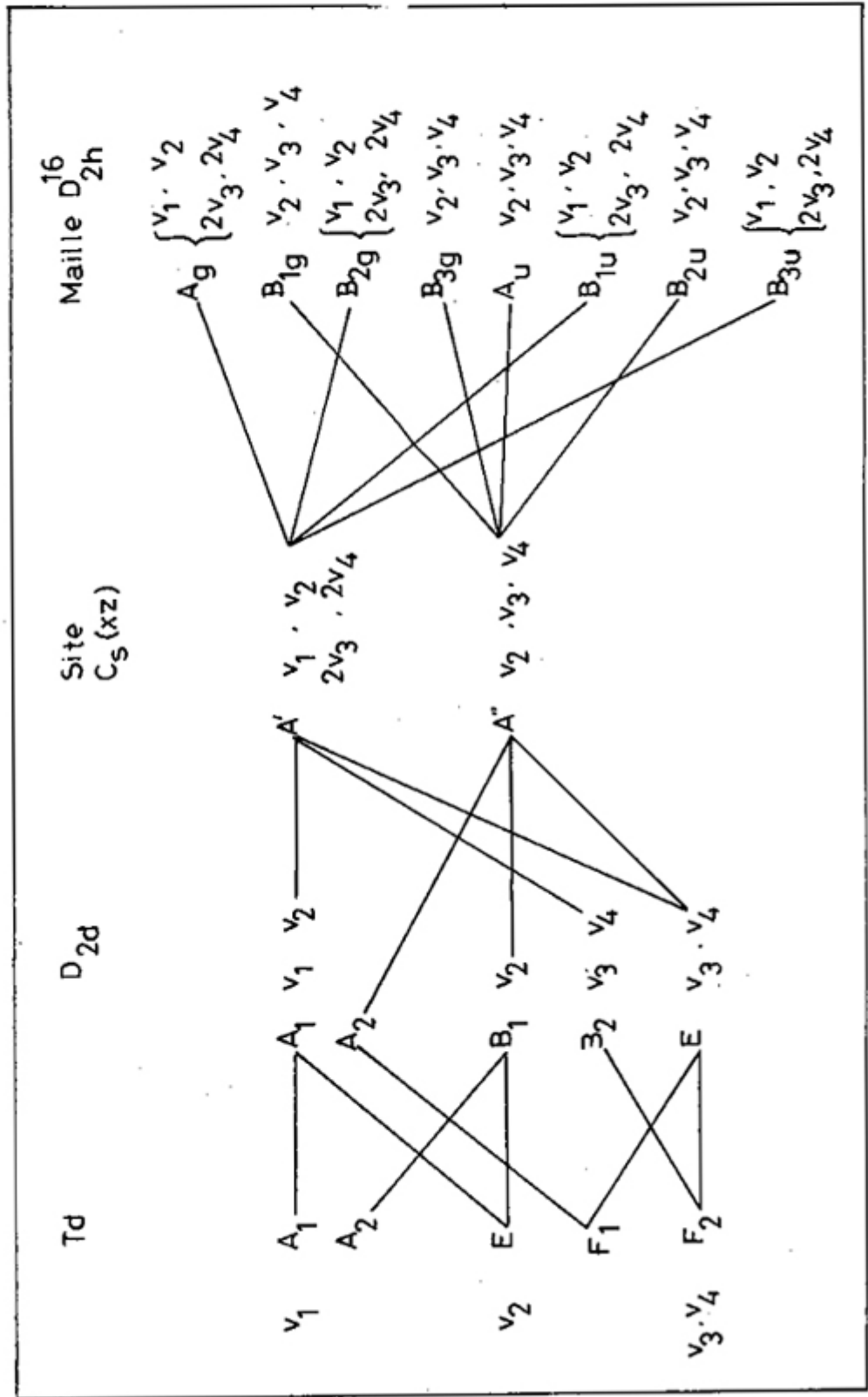


TABLEAU 2

Dénombrement théorique des vibrations internes des anions CuCl_4^{2-} et des vibrations de réseau de la maille D_{2h}^{16} ($z = 4$) de $\left[(\text{CH}_3)_4\text{N}\right]_2\text{CuCl}_4$

D_{2h}^{16}	Modes internes des ions CuCl_4				Vibrations de réseau		Vibrations Translations	Activité
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Librations CuCl_4^-	Librations des cations		
A_g	1	1	2	2	1	2	6	Raman
B_{1g}	0	1	1	1	2	4	3	Raman
B_{2g}	1	1	2	2	1	2	6	Raman
B_{3g}	0	1	1	1	2	4	3	Raman
A_u	0	1	1	1	2	4	3	—
B_{1u}	1	1	2	2	1	2	5	IR
B_{2u}	0	1	1	1	2	4	2	IR
B_{3u}	1	1	2	2	1	2	5	IR

enfin, nous observons que les éclatements des fréquences issues des modes ν_3 et ν_4 sont très importants et paraissent liés à la déformation notable, par aplatissement, des ions tétraédriques CuCl_4^{2-} . Si l'on admet, en première approximation, que cet ion $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ est de symétrie D_{2d} (tableau 0), on observe ν_3 (B_2) vers 290 cm^{-1} et ν_3 (E) vers 250 cm^{-1} , alors que ν_4 (B_2) se situe vers 125 cm^{-1} et ν_4 (E) vers 135 cm^{-1} (tableau 4) à (9). Les données sur les anions CdX_4^{2-} sont encore beaucoup trop fragmentaires pour esquisser une analyse semblable dans ce cas.

2 - ANALYSE DES RESULTATS DE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RAMAN

A - Complexes de cuivre

Nous avons enregistré les spectres infrarouge et Raman de Cs_2CuCl_4 que nous avons reportés sur la figure 2 à titre de comparaison ; ces spectres, obtenus sur les échantillons polycristallins sont en bon accord avec ceux des monocristaux enregistrés antérieurement (4) (5) (9), tableau 4.

TABLEAU 3

Dénombrement théorique des vibrations internes des anions CuCl_4^- et des vibrations de réseau de la C_{2h}^5 ($Z = 4$) de $(\text{CH}_3)_3\text{NH})_2\text{CuCl}_4$

C_{2h}^5	Modes internes des ions CuCl_4^-				Vibrations de réseau		Vibrations Translations	Activité
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Librations CuCl_4^-	Librations des cations		
A_g	1	2	3	3	3	6	9	Raman
B_g	1	2	3	3	3	6	9	Raman
A_u	1	2	3	3	3	6	8	IR
B_u	1	2	3	3	3	6	7	IR

Sur les figures 3 et 4 sont reportés les spectres infrarouge et Raman des divers composés $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{CuCl}_4$ et $(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{CuCl}_4$.

A côté des vibrations internes des anions CuCl_4^- , nous devons nous attendre à trouver également, dans la région des basses fréquences, les vibrations de réseau qui, pour les sels simples R_3NHX , apparaissent entre 30 et 120 cm^{-1} (12). Ces vibrations, qui peuvent être décrites comme des vibrations ou des vibrations translatoires des cations organiques, doivent être fortement influencées par la masse et les moments d'inertie de ces cations, alors que les modes internes des anions CuCl_4^- vont l'être beaucoup moins.

Par suite, les fréquences qui se retrouvent dans une série de composés, $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{CuCl}_4$ ou $(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{CuCl}_4$, dans laquelle on fait varier systématiquement le radical R, seront donc applicables aux vibrations de l'anion complexe.

Dans la série $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{CuCl}_4$, nous disposons d'un composé type de structure connue $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH})_2\text{CuCl}_4$. Bien qu'il ne soit pas possible, sur les seuls spectres de poudre de ce composé dont nous disposons, de dénombrer tous les modes de vibration prévus par la théorie des groupes, nous avons tenté un essai d'interprétation basé sur les analogies observées avec les spectres de Cs_2CuCl_4 . Les bandes d'absorption infrarouge très intenses situées à 298 et 238 cm^{-1} sont attribuables aux composantes issues du mode ν_3 et celles à 125, 152 et 165 cm^{-1} à des vibrations issues de ν_4 (fig. 3). Sur le spectre Raman, la bande très intense à 280 cm^{-1} correspond très certainement à ν_1 et l'on retrouve une composante de ν_3 à 235 cm^{-1} ; entre 90 et 160 cm^{-1} apparaissent les composantes de ν_2 et ν_4 (fig. 4). Dans l'approximation d'un anion CuCl_4^- de symétrie D_{2d} , nous situons donc ν_3 (B_2) à 298 cm^{-1} et ν_3 (E) vers 235 cm^{-1} . Cet éclatement de fréquence du mode ν_3 est plus important que celui observé du tétraèdre anionique. Une interprétation semblable peut être étendue au cas des spectres des composés $(\text{CH}_3)_3\text{NH})_2\text{CuCl}_4$ et $(\text{CH}_3)_3\text{NH})_2\text{CuBr}_4$; ces résultats se trouvent résumés dans le tableau 5.

Dans la série $(\text{RNH}_2)_2\text{CuX}_4$, nous ne disposons d'aucun composé type. Néanmoins, les spectres obtenus pour ces composés offrent plusieurs points communs avec ceux de Cs_2CuCl_4 et $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH})_2\text{CuCl}_4$ (fig. 3 et 4), mais sont nettement différents des spectres des composés $(\text{RNH}_3)_2\text{CuCl}_4$ dans lesquels l'anion complexe est constitué d'édifices plan-carré individualisés. Il est donc fort probable, comme nous l'avons indiqué par

TABLEAU . 4
 Fréquences des vibrations des ions $M^{II} X_4$ observées dans divers composés (réf 4 à 11)

Composé	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Cs_2CuCl_4 { IR Raman	297	105 - 136	296 - 288 - 258 280 - 256 - 253 - 151	123 - 136 - 151 120 - 126 - 141 - 149
$(Me_4N)_2CuCl_4$ IR	283 - 279	118	238 - 239 - 288 - 292 295 - 300	130 - 134 - 136 151 - 155
$(Et_4N)_2CuCl_4$ IR	-	118	267 - 248	136
$(Et_4N)_2CuBr_4$ IR	-	-	145 - 174 - 216	85
$(Et_4N)_2CdCl_4$ IR	-	(122 - 98)	243 - 260 - 275	(122 - 98)
$(Et_4N)_2CdBr_4$ { IR Raman	164	48	180 182	77 80
$(Me_4N)_2CdI_4$ { IR Raman	120	51	145 146	75 - 69
$(Et_4N)_2CdI_4$ { IR Raman	120	46	145 146	64 -
$(Bu_4N)_2CdI_4$	119	50	143 - 138 138	60 -

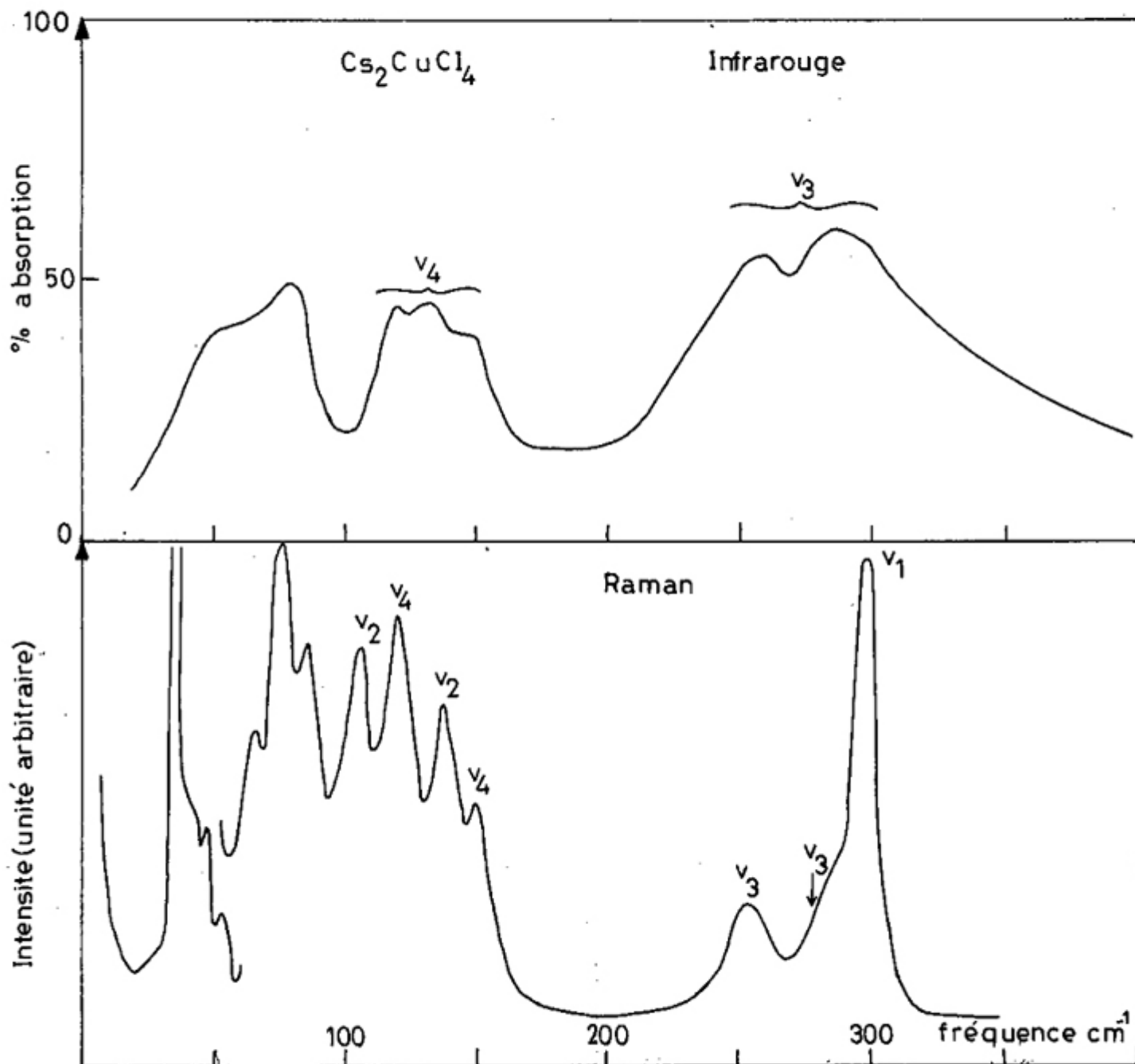


Fig. - 2

Exemples de Spectres Infrarouge

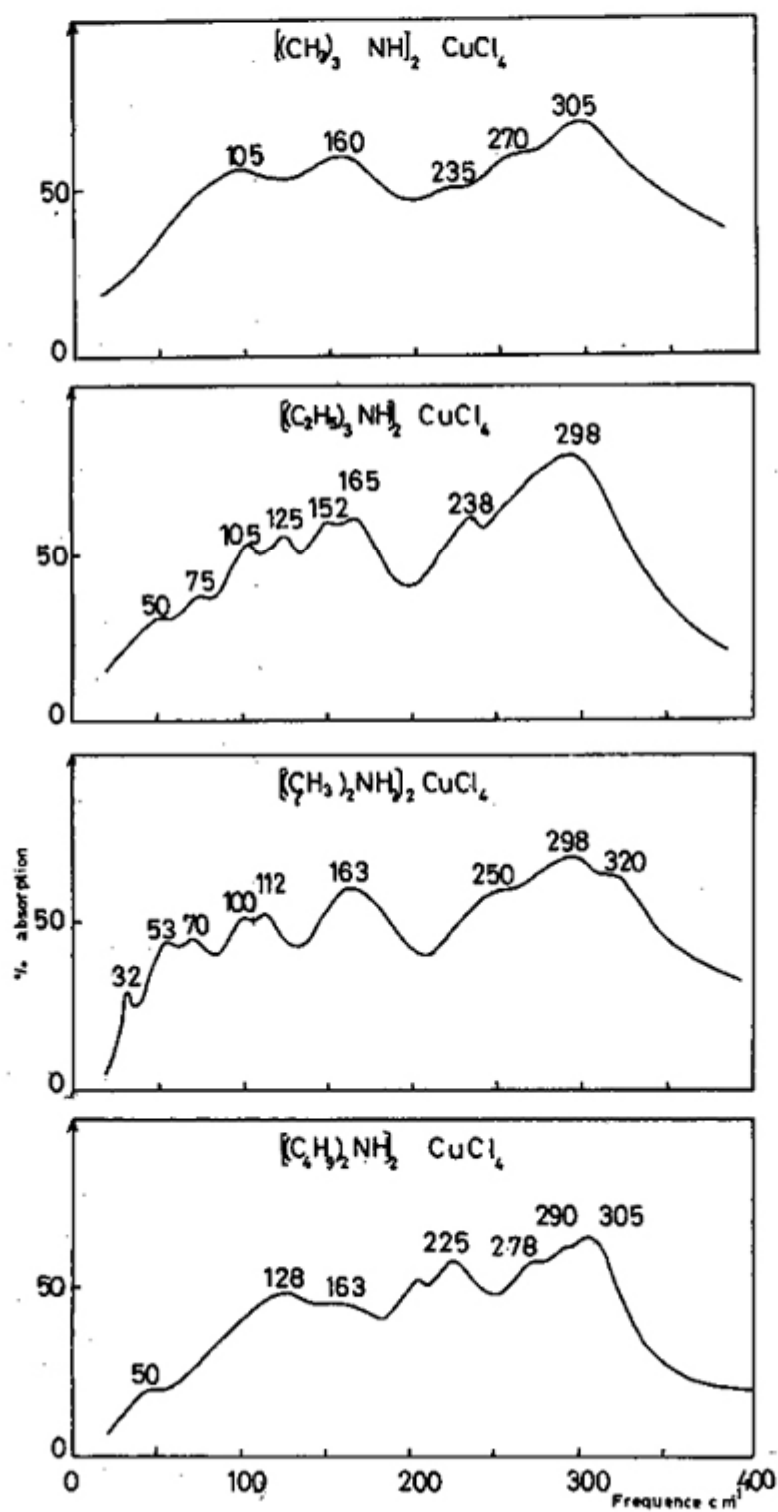


Fig. - 3

Exemples de Spectre Raman

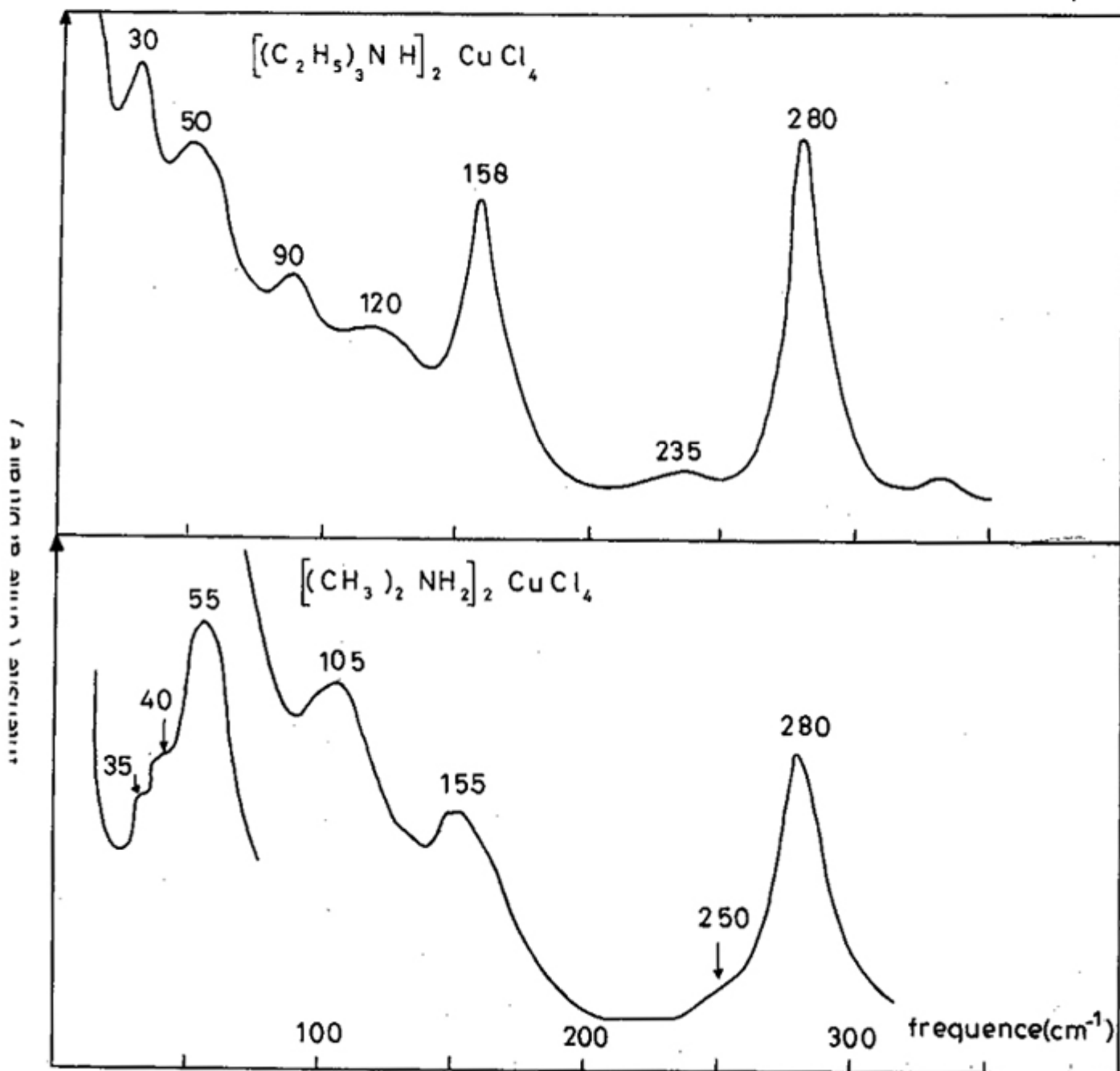


Fig. 4

ailleurs, que les ions métalliques Cu^{2+} conservent un environnement tétraédrique dans toute cette série. Nous avons donc étendu l'interprétation précédente à ces composés, dont les résultats sont présentés dans le tableau 5. Nous noterons en particulier que les éclatements de fréquences observées sur les vibrations issues de ν_3 indiquent une déformation des anions tétraédriques, contenus dans cette série, plus grande encore que précédemment.

B - Complexes de cadmium

Dans les séries des composés $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CdX}_4$, $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{CdX}_4$ et $(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{CdX}_4$, aucune structure n'a encore été résolue ; tout au plus avons-nous pu montrer l'isotypie entre les complexes tétrahalogénés de tétraméthylammonium. Les spectres infrarouges et Raman de quelques sels $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CdX}_4$ ont reçu un début d'interprétation basée sur l'hypothèse d'existence d'anions complexes tétraédriques - tableau 4 - (10) - (11).

D'une manière globale, les spectres des sels $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{CdX}_4$ et $(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{CdX}_4$ présentent de nombreuses analogies avec ceux des composés $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CdX}_4$, mais se revêtent très différents des spectres des sels $(\text{RNH}_3)_2\text{CdX}_4$; tous ces complexes de cadmium vont donc se caractériser d'une façon commune par l'existence d'anions tétraédriques CdX_4^{2-} plus ou moins aplatis.

Les spectres Raman des composés iodés sont les plus simples : ils sont constitués de quatre bandes à des fréquences relativement constantes, quelle que soit la nature du cation R_4N^+ ou R_3NH^+ . On peut les attribuer sans ambiguïté aux vibrations des tétraèdres CdI_4^{2-} , ce qui est en accord avec les résultats antérieurs - tableau 5 -. Les spectres infrarouges sont moins simples à interpréter, car il apparaît alors très certainement des vibrations de réseau dans la région des vibrations ν_2 et ν_4 . Les faibles éclatements des fréquences issues du mode ν_3 , observées très généralement sur les spectres infrarouges des complexes iodés, suggèrent une faible déformation des tétraèdres anioniques.

C - Caractérisation des anions tétraédriques isolés

Les résultats spectroscopiques que nous venons de présenter demeurent qualitatifs, car ils résultent d'études encore préliminaires, qu'il s'avère intéressant de poursuivre et de compléter. Ils n'en montrent pas moins clairement, et c'est là le but initialement recherché, que tous les composés appartenant aux trois séries étudiées $(\text{R}_4\text{N})_2\text{M}^{\text{II}}\text{X}_4$, $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{M}^{\text{II}}\text{X}_4$ et $(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{M}^{\text{II}}\text{X}_4$ possèdent dans leur maille des ions tétraédriques isolés.

Leur degré de déformation peut très qualitativement être mis en évidence par l'éclatement plus ou moins important des modes de vibration issus de ν_3 ; cette déformation par aplatissement paraît diminuer en passant des sels d'ammoniums disubstitués aux sels d'ammoniums tétrasubstitués, probablement par suite d'une diminution de l'influence des liaisons hydrogènes - et en passant des complexes tétrachlorés aux complexes tétraiodés. Cette déformation est enfin beaucoup plus marquée pour les composés de cuivre, dans lesquels s'exerce un effet Jahn-Teller important, que pour les composés de cadmium ainsi que très probablement par analogie, pour ceux de manganèse qui se rapprochent beaucoup de ceux-ci.

Ces premiers résultats suggèrent deux voies d'études ultérieures :

a - examen approfondi des spectres obtenus sur monocristal, dont l'interprétation complète ne pourra se faire que dans la mesure où les structures auront été résolues ;

b - recherche et caractérisation des transitions de phase de ces composés.

TABLEAU. 5. Fréquences et attributions des vibrations des ions CuX_4 dans divers composés $[\text{R}_3\text{NH}]_2\text{CuX}_4$ et $[\text{R}_2\text{NH}]_2\text{CuX}_4$

Composés	Fréquence (cm^{-1})		Attribution
	IR	Raman	
Cs_2CuCl_4	290 260 145 130 120	280 253 298 149 120 136 105	} ν_3 } ν_1 } ν_4 } ν_2
$[\text{Me}_3\text{NH}]_2\text{CuCl}_4$	305 270 235 160 105		} ν_3 } ν_2 ν_4
$[\text{Et}_3\text{NH}]_2\text{CuCl}_4$	298 238 165 152 195 105	235 280 158 120 90	} ν_3 } ν_1 } ν_2 ν_4
$[\text{Me}_3\text{NH}]_2\text{CuBr}_4$	232 220 163 155 125 75		} ν_3 } ν_2 ν_4
$[\text{Me}_2\text{NH}]_2\text{CuCl}_4$	320 298 250 163 112 100	250 280 155 105	} ν_3 } ν_1 } ν_2 ν_4
$[\text{Bu}_2\text{NH}]_2\text{CuCl}_4$	305 290 278 225 163 128		} ν_3 } ν_2 ν_4
$[\text{Me}_2\text{NH}]_2\text{CuBr}_4$	230 170 125 75		} ν_3 } ν_2 ν_4

TABLEAU- 6 - Fréquences et attribution des modes des vibration observés dans les composés $[R_4N]_2CdX_4$, $[R_3NH]_2CdX_4$ et $[R_2NH]_2CdX_4$

Composé	Fréquences (cm ⁻¹)		Attribution
	IR	Raman	
$[Me_4N]_2CdI_4$	144 95 72 50	145 122 53 37	ν_3 ν_1 ν_4 ν_2 } $\nu_2 \cdot \nu_4$ réseau
$[Bu_4N]_2CdI_4$	142 70 55	142 117 53 45	ν_3 ν_1 ν_4 ν_2 } $\nu_2 \cdot \nu_4$ réseau
$[Me_4N]_2CdBr_4$	180 155 98	~ 180 158 165 68 70 48	} ν_3 ν_1 } $\nu_2 \cdot \nu_4$ réseau
$[Me_3NH]_2CdI_4$	145 68	140 121 53 37	ν_3 ν_1 ν_4 ν_2 } $\nu_2 \cdot \nu_4$ réseau
$[Pr_3NH]_2CdI_4$	152 146 132 88 55 31	~ 150 120 52 ~ 45	} ν_3 ν_1 ν_4 ν_2 } $\nu_2 \cdot \nu_4$ réseau
$[Me_3NH]_2CdBr_4$	182 168 148 117 87 65 52 24	188 166 151 162 120 105 73 64 58 51 43 40 37 33	} ν_3 ν_1 } $\nu_2 \cdot \nu_4$ réseau

TABLEAU 6

(Suite)

Composé	Fréquences (cm ⁻¹)		Attribution
	IR	Raman	
[Et ₃ NH] ₂ CdBr ₄	195	175	} v ₃
	175		
		150	v ₁
	110	65	} v ₂ , v ₄ , réseau
	72	65	
~ 40	60 50		
[Me ₂ NH ₂] ₂ CdBr ₄	186	183	v ₃
		165	v ₁
	140	108	} v ₂ , v ₄ , réseau
	117	72	
	70	55	
		47	
	~ 50	35	
		28	

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. MOROSIN et E.C. LINGAFELTER, J. Phys. Chem. 1961, 65, 50.
- (2) J. LAMOTTE-BRASSEUR, L. DUPONT et O. DIDEBERG, Acta Cryst. 1973, B29, 241.
- (3) J.A. Mc GINNETY, J. Amer. Chem. Soc. 1972, 94, 8406.
- (4) I.R. BEATTIE, T.R. GILSON et G.A. DEIN, J. Chem. Soc. 1969, (A), 534.
- (5) J. T. R. DUNSMUIR et A. P. LANE, J. Chem. Soc. 1971, (A), 404.
- (6) A. SABATINI et L. SACCONI, J. Amer. Chem. Soc. 1964, 86, 17.
- (7) J. T. R. DUNSMUIR et A. P. LANE, J. Chem. Soc. 1971, (A), 2781.
- (8) H. G. M. EDWARDS, M. J. WARE et L. A. WOODWARD, Chem. Comm. 1968, 540.
- (9) J. S. AVERY, C. D. BURBERIDGE et D.M.L. GOODGAME, Spectrochim. Acta, 1968, 24 A, 1721.
- (10) J. E. D. DAVIS et D. A. FONG, J. Chem. Soc. 1968, (A), 2054.
- (11) D. ROSS, I. W. SIDDIQI et H. J. V. TYRRELL, J. Chem. Soc., Dalton 1972, 1611.
- (12) M. COUZI, D. LARROQUE, M. SCHLAACK et P. V. HUONG, Proc. XII European Congress on Molecular Spectroscopy, Strasbourg 1975.