

LE GROUPE (ClO₄) LIGAND

Partie I

SYNTHÈSE DE PERCHLORATES ANHYDRES INORGANIQUES

Moncef CHAABOUNI*, Jean-Louis PASCAL** et Jacqueline POTIER**

* Faculté des Sciences et Techniques de Sfax
Route de Soukra B. P. W Sfax (Tunisie)

**Laboratoire des Acides Minéraux L. A. 79 CNRS,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
34060 Montpellier France.

RESUME : Pendant longtemps l'ion perchlorate, base faible a été considéré comme un groupe non coordonnant. Il a fallu attendre la découverte au laboratoire de la structure ionique du trioxyde de chlore dimère ClO₂⁺ ClO₄⁻ pour que les recherches sur les perchlorates retrouvent un regain d'intérêt.

C'est ainsi que de 1975 jusqu'à 1980, nous avons pu synthétiser 25 perchlorates anhydres nouveaux dans lesquels le groupe ClO₄ est coordonné au métal.

I - INTRODUCTION

Pendant longtemps l'ion ClO₄⁻ base faible conjuguée d'un acide très fort l'acide perchlorique a été considéré comme un groupement impossible à coordiner. En 1961 Hathaway (1) étudiant les perchlorates anhydres de cuivre ou faiblement hydratés, montra que dans ce cas le groupe ClO₄ était lié au métal et établit par la même occasion les perturbations subies par le perchlorate lorsque ce groupement est monodentate ou bidentate. Ce travail ne fut guère suivi d'effet et en 1973 Rosenthal publia un article "the myth of non coordinating anion" (2) où il est fait état du faible nombre d'exemples de composés présentant des groupes ClO₄ coordonnés.

Dès 1955 Schmeisser et coll. avaient démontré les fonctions perchloratantes de Cl₂O₆ et préparé notamment des perchlorates de chromyle et de Vanadyle (3). Il a fallu cependant que PASCAL et POTIER montrent que le trioxyde de chlore était le perchlorate de chloryle (4) dans l'état solide pour que les travaux sur les perchlorates reprennent et que nous préparions, en utilisant Cl₂O₆ comme agent perchloratant les perchlorates anhydres de Ga (5) (6) ; Fe (7) ; Mo (8) (9) ; Cr (10) ; Sn (11) ; Ni (12) ; Pd (12) ; Ge (8) ; Sc (13) et Sb (14).

A ces perchlorates il faut rajouter ceux de B (15) ; Al (16) (17) ; Be (18) ; Ti (19) (20) ; Zr (21) ; Hf (22) ; Cu (1) et Xe (24) préparés en utilisant l'acide perchlorique anhydre comme agent perchloratant. Il ne faut pas non plus oublier la remarquable série de perchlorates d'halogène obtenus par Christe et coll. (25).

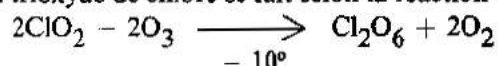
La spectroscopie de vibration reste une méthode de choix pour étudier la structure des perchlorates synthétisés. Notre travail a permis d'avoir à notre connaissance la première structure cristalline d'un perchlorate covalent inorganique (11).

Nous allons développer dans cette première partie* la synthèse et l'analyse chimique de ces perchlorates en utilisant l'action de Cl₂O₆ sur les chlorures anhydres.

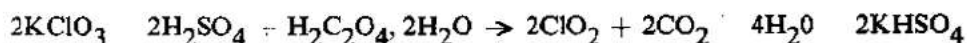
II - SYNTHÈSE DES PERCHLORATES ANHYDRES

II - 1 - Synthèse du trioxyde de chlore Cl₂O₆

La synthèse du trioxyde de chlore se fait selon la réaction :



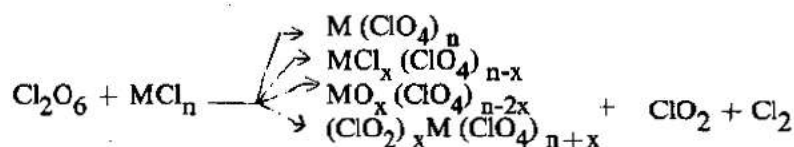
Le dioxyde de chlore est préparé par réduction du chlorate de potassium par l'acide oxalique :



L'ozone est obtenue en faisant passer un courant d'oxygène entre deux tubes concentriques à parois minces entre lesquelles est créée une effluve électrique (15000 V, 1500 HZ, 1 m A).

II - 2 - Synthèse des perchlorates anhydres

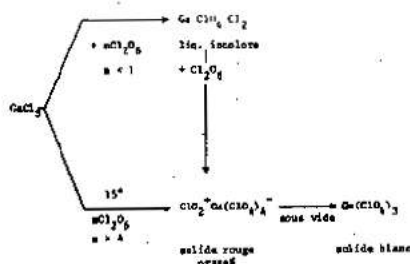
La synthèse des perchlorates anhydres se fait par action de Cl₂O₆ sur un chlorure anhydre selon la réaction :



Pour éviter tout risque de contamination par hydratation, la réaction se fait sur le même montage que celui de la préparation de Cl₂O₆ (figure 1).

II - 3 - Exemples

II - 3 - 1 - Perchlorates de Gallium (6)



* La deuxième partie sera publiée dans le prochain numéro de la même revue.

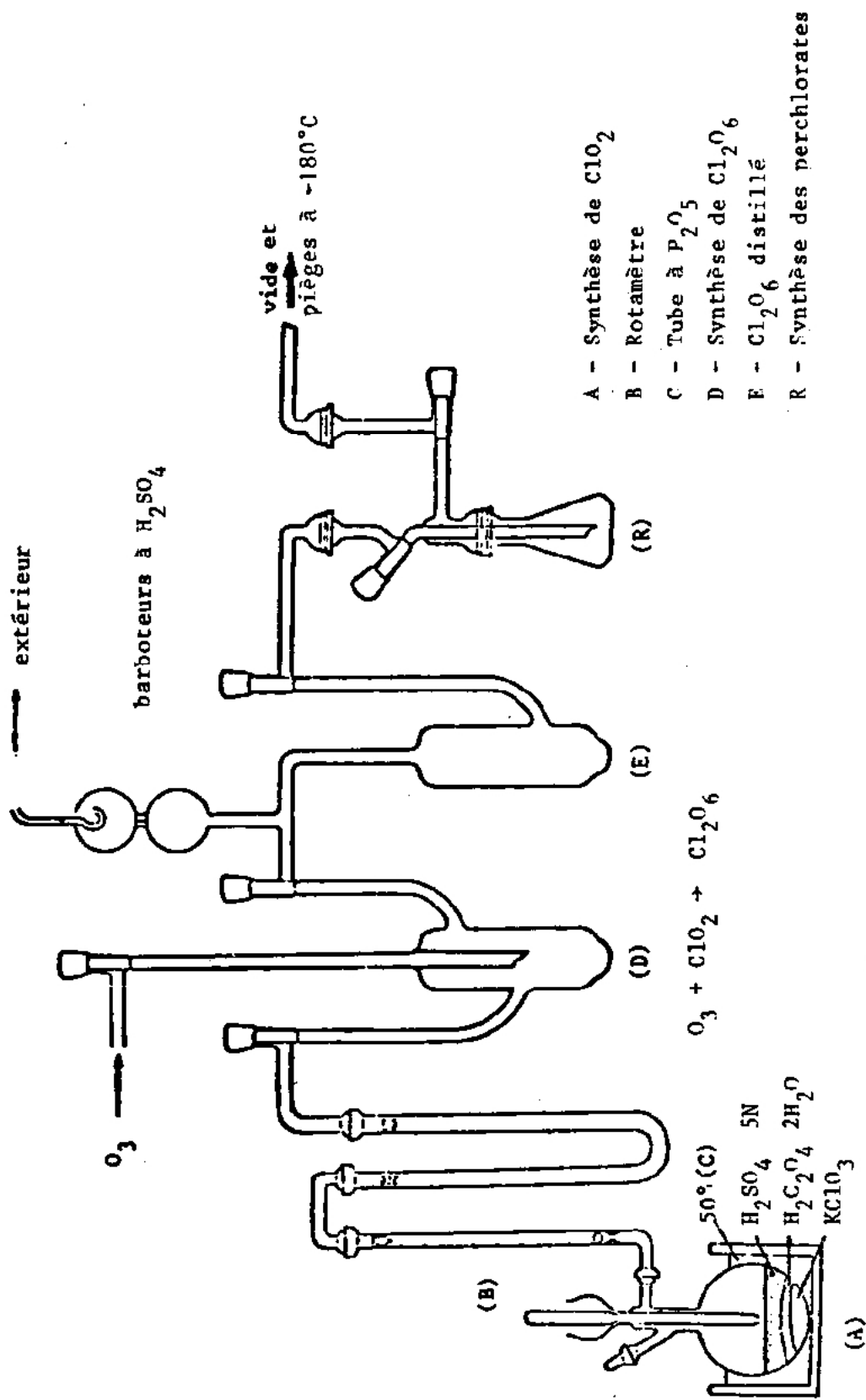


Figure - 1 : Montage de synthèse de Cl_2O_6 et des perchlorates anhydres

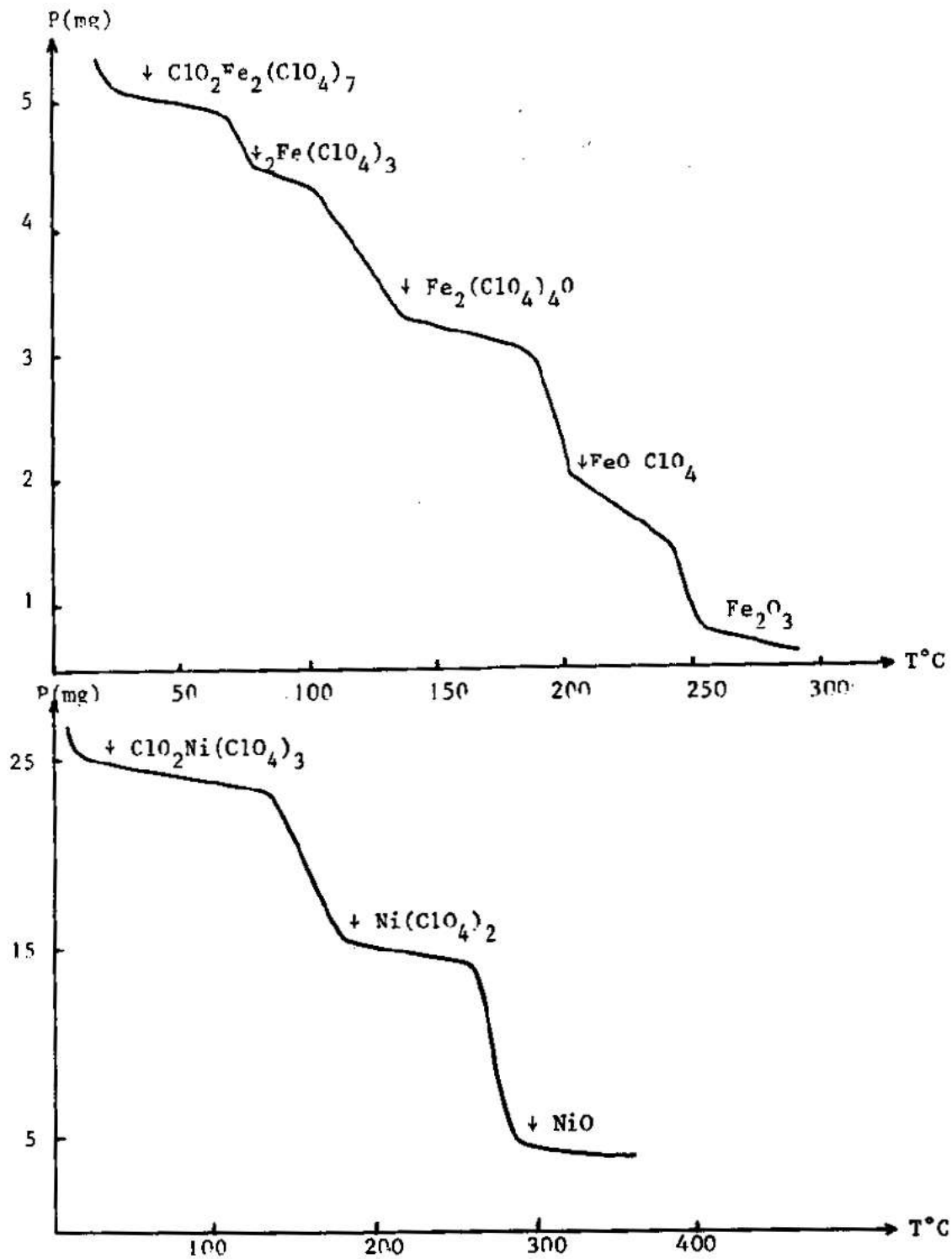


Figure - 2 : Thermogrammes des perchlorates de Fe et Ni.

de chloryle. Ce n'est que par dégradation thermique que les degrés de coordination inférieurs et les oxoperchlorates sont obtenus. Sur la figure (2) sont donnés les thermogrammes de deux séries de préparations : perchlorates de fer et perchlorates de nickel.

CONCLUSION

L'étude de la réactivité chimique de Cl_2O_6 s'est révélée d'une grande richesse*. Il est apparu que le perchlorate de chloryle est un excellent agent perchloratant vis à vis des chlorures puisqu'il est possible, malgré la faible basicité de ClO_4 , d'obtenir des perchloratométallates de chloryle. Les succès rencontrés dans ce travail pour l'obtention des perchlorates anhydres laissent présager d'autres synthèses aussi exaltantes, cependant, de nombreux obstacles restent à surmonter.

La méthode développée ici n'a pas permis en particulier de synthétiser le perchlorate de rhodium, le tris-perchlorato-chrome III des perchlorates de molybdène purs et a conduit à une perchloratation partielle de ZnCl_2 . Il faut donc pour continuer à développer cette chimie, rechercher des composés métalliques (oxydes, métaux carbonyles autres halogénures...) plus aptes à réagir avec Cl_2O_6 . Ceci n'est pas étonnant si l'on se réfère aux différentes voies retenues par Addison (28) pour obtenir les nitrates anhydres.

-
- * Cette nouvelle chimie des perchlorates se révèle une très fructueuse mine aux deux sens du terme :
- synthèse de 25 composés nouveaux.
 - une dizaine d'explosions.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - B. J. HATHAWAY et A. E. UNDERHILL, J. Chem. Soc., 1961, 3091.
- (2) - M. R. ROSENTHAL, J. Chem. Ed. 1973, 50, 331.
- (3) - M. SCHMEISSER et K. BRANDLE, Advances in Inorganic chemistry and radiochemistry, 1963, 5, 41.
- (4) - A. C. PAVIA, J. L. PASCAL et A. POTIER, C. R. Acad. Sci., Paris 1971, 272 C, 1495.
- (5) - M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL, A. C. PAVIA, J. POTIER et A. POTIER, Journal de chimie physique, 1977, 74 (10), 1083.
- (6) - M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL, A. C. PAVIA, J. POTIER et A. POTIER J. Chem. Res. 1977, 3, 80.
- (7) - M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL, A. C. PAVIA, P. POTIER et A. POTIER, C. R. Acad. Sci., Paris, 1978, t. 287, C. 419.

- (8) - M. CHAABOUNI, Thèse, Montpellier 1979.
- (9) - J. L. PASCAL, Thèse Montpellier 1978.
- (10) - M. CHAABOUNI, T. CHAUSSE, J. L. PASCAL et J. POTIER, J. Chem. Res. (S) 1980, 72.
- (11) - C. BELIN, M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL, J. POTIER et J. ROZIERE, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1980, 105.
- (12) - M. CHAABOUNI, J. L. PACAL et J. POTIER, C. R. Acad. Sci., Paris, 1980, t 291, 125.
- (13) - M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL et J. POTIER, XXI International conférence on coordination chemistry. Toulouse - France, Juillet 1980.
- (14) - M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL et J. POTIER, à paraître.
- (15) - R. A. MOSHER, E. K. IVES et E. F. MORELLO, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 3037.
- (16) - Z. NIKITINA, A. I. KARELIN et V. YA ROSOLOVSKU, Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., 1973, 22, 705.
- (17) - T. CHAUSSE, A. POTIER et J. POTIER, J. Chem. Res. (S), 1980, 316 3958.
- (18) - Z. NIKITINA, V. YA ROSOLOVSKU, Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., 1975, 24, 1079.
- (19) - V. P. BABAIEVA et V. YA ROSOLOVSKU, Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., 1975, 24, 2278.
- (20) - C. J. SCHACK, D. PILIPOVICH et K. O. CHRISTE, J. Inorg. Nucl. Chem. Supp. 1976, 207.
- (21) - V. P. BABAIEVA et V. YA ROSOLOVSKU, Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., 1977, 26, 445.
- (22) - V. P. BABAIEVA et V. YA ROSOLOVSKU, Russ. J. Inorg. Chem., 1979, 24, 206.
- (23) - S.V. LOGINOV, Z. K. NIKITINA et V. YA ROSOLOVSKU, Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., 1977, 26, 1351.
- (24) - N. BARTLETT, M. WECHSBERG, F. O. SLADKY, P. A. BOLLINER, G. R. JONES et R. D. BURBANK, Chem. Comm. 1969, 703.
- (25) - K. O. CHRISTE, C. J. SCHACK, E. CURTIS, Inorg. Chem. 1971, 10, 1589.
- (26) - R. J. BACZUK et R. J. DUBOIS, Anal. Chem., 1968, 40, 687.
- (27) - Méthodes d'analyses complexométriques par le tritriplex, Merck, Darmstad, R. F. A.
- (28) - C. C. ADDISON, N. LOGAN, S. C. WALLWORK et C. D. GARNER, the Chem. Soc. London, Quaterly Reviews. 1971, 25, 2, 289.