

## SYNTHÈSE ET ANALYSE STRUCTURALE PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION INFRA-ROUGE ET RAMAN D'UN NOUVEAU COMPLEXE PERCHLORATO : $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$

M. FOURATI et M. CHAABOUNI

*Laboratoire de chimie-physique et ionorganique, École Nationale d'ingénieurs de Sfax, 3038 Sfax, Tunisie*

**RÉSUMÉ :** La synthèse de  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$  a pu être effectuée par décomposition thermique sous vide du sel de chloryle  $(\text{ClO}_2)_2\text{Sn}(\text{ClO}_4)_6$  obtenu par action de  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  sur  $\text{SnCl}_4$ . Des cristaux incolores de  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$  sous forme de batonnets ont été isolés. L'analyse structurale par spectroscopie de vibration infra-rouge et Raman a permis de mettre en évidence la coexistence de groupements  $\text{ClO}_4$  monodentés et bidentés pontants fortement liés au métal. Ces données spectroscopiques sont compatibles avec une structure polymère en chaîne où l'atome d'étain est hexacoordiné.

### I. Introduction.

La synthèse des complexes perchlorato anhydres a connu un regain d'intérêt à partir de 1975 grâce d'une part à l'utilisation de deux agents perchloratants efficaces  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  et  $\text{HClO}_4$  anhydres et d'autre part au développement des domaines d'application des complexes obtenus. Actuellement leurs essais comme catalyseurs sélectifs dans les réactions de polymérisation ont rejoint leur utilisation classique comme explosifs ou propergols solides. Récemment Collomb [1] a montré que la famille des composés  $\text{M}(\text{ClO}_4)_n$  tels que  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ ;  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ;  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ... constitue une nouvelle classe d'amorceurs en polymérisation cationique au même titre que les halogénures métalliques de Friedel et Crafts bien connus  $\text{MCl}_n$  tels que  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,...

Les propriétés catalytiques importantes de  $\text{SnCl}_4$  dans les réactions de polymérisation sont connues depuis très longtemps. Il a ainsi été utilisé dans la réaction de polymérisation du styrène depuis 1939 [2]. Ceci nous a conduit à envisager la synthèse et la caractérisation du complexe perchlorato correspondant :  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$ , jamais préparé à notre connaissance jusqu'à ce jour, afin de tester ultérieurement ses propriétés d'amorceur dans quelques réactions de polymérisation classique.

De plus la préparation, l'étude de la réactivité et l'analyse structurale de nouveaux complexes perchlorato s'intègrent dans le cadre des recherches systématiques que nous avons entreprises sur le ligand  $\text{ClO}_4$  [3, 4, 5, 6] afin d'établir les lois qui régissent ses modes de coordination comme cela a été fait pour de nombreux groupements oxyanions tels que  $\text{NO}_3$  par Addison [7, 8] et Hester [9],  $\text{SO}_4$  par Nakamoto [10] et  $\text{CO}_3$  par Sastry [11]. Les tentatives de préparation de  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$  sont ainsi dictées par notre souci de vouloir combler d'une façon systématique les lacunes présentes dans les synthèses de cette famille de composés. En effet dans le groupe IV de la classification périodique, seuls les éléments de transition ont permis d'obtenir les complexes  $\text{M}(\text{ClO}_4)_4$  ( $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$  [4];  $\text{Zr}(\text{ClO}_4)_4$  [12] et  $\text{Hf}(\text{ClO}_4)_4$  [13]) alors que ceux correspondant à C, Si, Ge, Sn et Pb restent encore inaccessibles.

Ce travail est consacré à la synthèse et à l'analyse structurale par spectroscopie de vibration infra-rouge et Raman de  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$ .

### II. Techniques expérimentales.

#### 1. Méthode de préparation :

$\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$  est préparé par décomposition thermique de  $(\text{ClO}_2)_2\text{Sn}(\text{ClO}_4)_6$  obtenu par action d'un

excès de  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  sur  $\text{SnCl}_4$ . La préparation et la purification de  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  ont déjà été décrites [14].  $\text{SnCl}_4$  (Merck pour analyse) est distillé avant utilisation.

*Remarque* : le trioxyde de chlore ( $\text{Cl}_2\text{O}_6$ ) et les perchlorates anhydres sont des composés très réactifs, particulièrement au contact des matières organiques ou sous les chocs. Les réactions doivent être surveillées attentivement. Les complexes sont extrêmement hygroscopiques ; ils sont manipulés sur une ligne de vide en verre Pyrex ou dans une boîte à gant sous atmosphère d'azote très sec.

### 2. Analyses chimiques :

Les ions  $\text{ClO}_4^-$  sont dosés par potentiométrie à l'aide d'une électrode spécifique à perchlorate Orion [15]. Les ions  $\text{ClO}_2^+$  (qui s'hydrolysent en solution aqueuse pour donner  $\text{ClO}_3^-$ ) sont réduits en  $\text{Cl}^-$  par  $\text{Fe}^{2+}$  en milieu acide ; l'excès de  $\text{Fe}^{2+}$  est dosé par  $\text{KMnO}_4$ . L'étain IV est dosé par absorption atomique.

### 3. Analyses spectroscopiques :

**Spectroscopie de vibration Raman** : l'appareil est un spectromètre Dilor couplé à un analyseur multicanaux Tracor, TN 1710 (Northern Instrument). Les échantillons sont excités grâce à un Laser à argon ionisé Spectra Physics. La puissance du Laser ne doit pas dépasser 140 mW pour éviter la destruction du produit. L'échantillon, scellé sous vide dans un tube en Pyrex de diamètre 5 mm, est refroidi à  $-180^\circ\text{C}$ .

**Spectroscopie de vibration infra-rouge** : l'appareil est un Perkin Elmer 180. Les échantillons sont placés sous forme de poudre fine sans adjonction de Nujol entre deux faces de silicium d'épaisseur 1 mm (Merck) placées dans un porte échantillon en laiton. L'étanchéité est assurée en utilisant des joints toriques.

## III. Résultats et discussions.

### 1. Synthèse de $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$

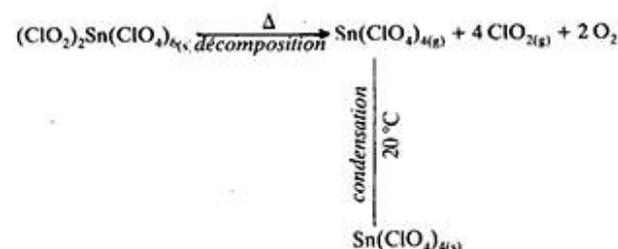
$\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$  est préparé par décomposition thermique sous vide du sel de chloryle  $(\text{ClO}_2)_2\text{Sn}(\text{ClO}_4)_6$  sur  $\text{SnCl}_4$  suivie de l'élimination sous vide des gaz de décomposition et de l'excès de réactif. Le produit obtenu est une poudre homogène de couleur jaune-orange dont l'analyse chimique est en accord avec la stoichimétrie attendue.

La décomposition thermique du sel de chloryle est réalisée dans un tube allongé de diamètre 12 mm et dont le fond est constitué par un erlenmeyer de 100 ml. Pour ce faire, le réacteur contenant environ 150 mg de  $(\text{ClO}_2)_2\text{Sn}(\text{ClO}_4)_6$  fraîchement préparé est connecté à la rampe à vide puis plongé à moitié dans un bain d'huile thermostaté. En élevant progressivement la température, la jauge de Pirani indique que la décomposition du produit devient appréciable à par-

tir de  $90^\circ\text{C}$ . Si la température est maintenue à  $95^\circ\text{C}$  et la pression à 0,3 torr par introduction d'azote sec, des cristaux incolores brillants en forme de batonnets apparaissent sur les parois froides du réacteur. Un chauffage prolongé augmente le rendement en cristaux mais diminue leur qualité suite à leur enrobage par un film d'un produit de couleur jaune pâle. Ces cristaux ne sont pas très stables ; ils se décomposent progressivement à température ambiante au bout de 2 à 3 jours, mais se conservent bien à  $-10^\circ\text{C}$ . L'analyse chimique des cristaux fraîchement préparés est en accord avec la formule  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$  :

% calc. :	$\text{ClO}_4^-$ :	77,01	;	$\text{Sn}^{4+}$ :	22,99
% exp. :	$\text{ClO}_4^-$ :	77,57	;	$\text{Sn}^{4+}$ :	22,43

Dans ces conditions, la préparation de  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$  peut être schématisée comme suit :



### 2. Analyse spectroscopique :

En égard à la rareté des données radiocristallographiques relatives aux complexes perchlorato -dont cinq structures seulement sont connues- nous avons été conduits à développer pour cette famille de composés des études rationnelles portant sur le mode de coordination et ce par spectroscopie de vibration infra-rouge et Raman [3, 6, 17]. Cette technique, donnant accès aux perturbations subies par le groupement  $\text{ClO}_4^-$  après coordination, permet de déduire le mode de liaison métal-ligand et d'accéder ainsi à la structure moléculaire des complexes synthétisés. En effet la coordination du groupement  $\text{ClO}_4^-$  entraîne un abaissement de sa symétrie  $T_d$  en  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$  ou  $C_1$ , cela se traduit par des levées de dégénérescence des modes de vibration d'espèce E et F et des levées d'exclusion i.r.  $\leftrightarrow$  Raman. Ces phénomènes s'accompagnent aussi d'un déplacement important des fréquences. L'examen des spectres infra-rouge et Raman dans le domaine des vibrations du groupement  $\text{ClO}_4^-$  ( $1350\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) permet donc de distinguer les différents modes de coordination : monodenté, bidenté pontant, bidenté chélatant et tridenté.

Par ailleurs, les données spectroscopiques et radiocristallographiques connues pour les complexes perchlorato :  $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$  [4],  $\text{Zr}(\text{ClO}_4)_4$  [12],  $\text{Hf}(\text{ClO}_4)_4$

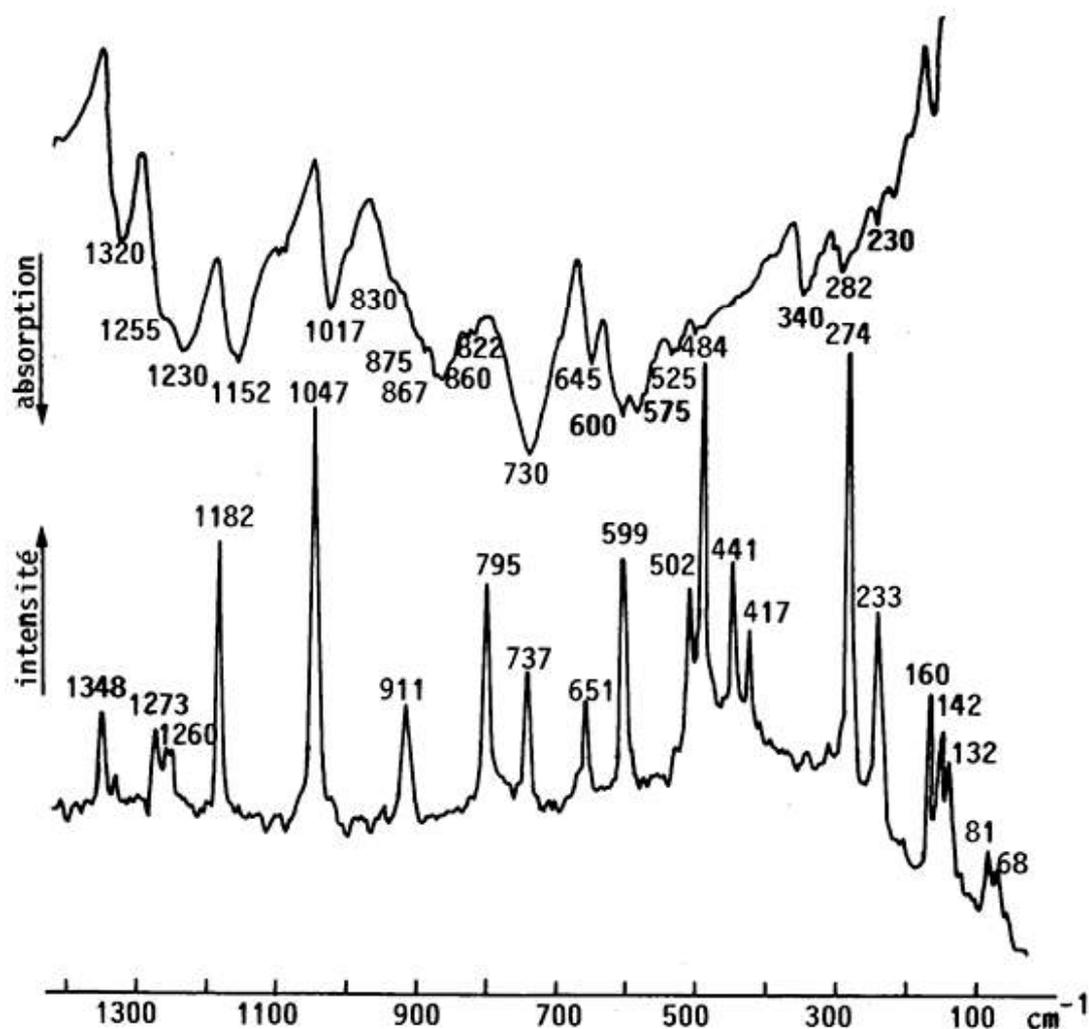


Fig. 1 - Spectres infra-rouge et Raman de  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$ .

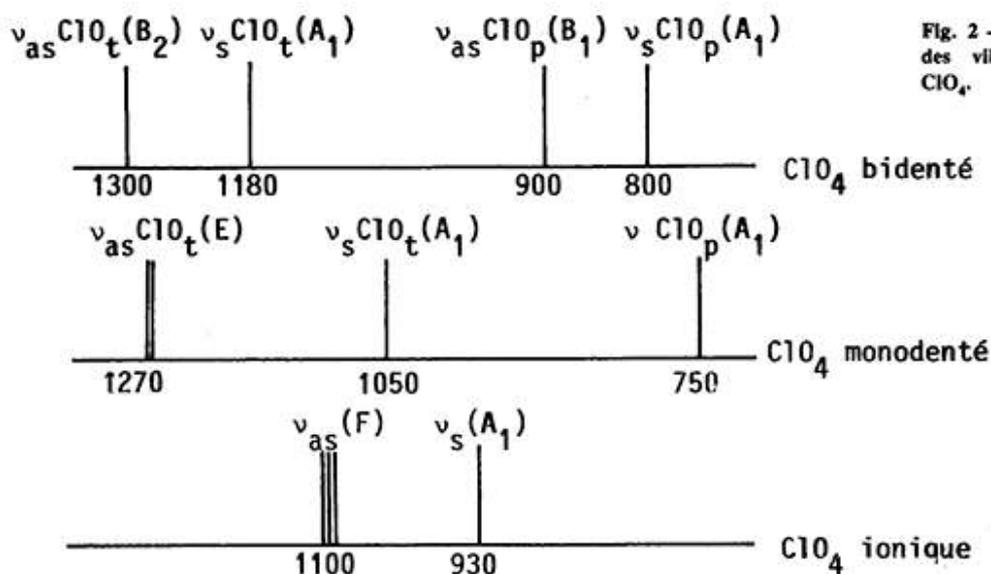
[13],  $\text{Sn}_6\text{O}_4\text{Cl}_8$  ( $\text{ClO}_4$ )<sub>8</sub> [18] et  $\text{Sb}_2\text{O}(\text{OH})\text{Cl}_6\text{ClO}_4$  [19] ont permis l'établissement de nombreuses corrélations entre les longueurs ou angles des liaisons et les fréquences de vibration.

Dans la pratique, la nature de l'engagement du ligand est discuté essentiellement sur la base des modes de vibration de valence des liaisons  $\text{Cl-O}_p$  ( $\text{O}_p$  : oxygène pontant) et  $\text{Cl-O}_t$  ( $\text{O}_t$  : oxygène terminal) pour lesquels les levées de dégénérescence sont plus importantes et les couplages ligand-squelette  $\text{MO}_x$  sont faibles voire inexistantes.

Les spectres de vibration infra-rouge et Raman de  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$  sont représentés sur la figure 1. Nous avons déjà montré [20, 4] que l'éclatement de la vibration de valence antisymétrique, triplement dégénérée,  $\nu_{as}$  et le déplacement de la vibration de valence symétrique  $\nu_s$  de l'ion libre  $\text{ClO}_4^-$  -suite à l'abaissement de la symétrie  $T_d$  en  $C_{3v}$  (monodenté)

ou  $C_{2v}$  (bidenté)- peuvent être représentés par le diagramme de fréquences de la figure 2.

Dans ces conditions, compte tenu du nombre et de la position des groupes de bandes ou raies observées dans le domaine des vibrations de valence du ligand  $\text{ClO}_4$  ( $1350\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ), nous pouvons conclure à la coexistence de groupements  $\text{ClO}_4$  bidentés et monodentés. En effet on peut attribuer les raies relevées à  $1348\text{-}1332$ ,  $1182$ ,  $911$  et  $795\text{ cm}^{-1}$  respectivement aux vibrations de valence  $\nu_{as}\text{ Cl-O}_t$ ,  $\nu_{as}\text{ Cl-O}_p$  et  $\nu_s\text{ Cl-O}_p$  des groupements  $\text{ClO}_4$  bidentés. Les autres raies relevées à  $1273\text{-}1251$ ,  $1047$  et  $737\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement à  $\nu_{as}\text{ Cl-O}_t$ ,  $\nu_s\text{ Cl-O}_t$  et  $\nu\text{ Cl-O}_p$  des groupements  $\text{ClO}_4$  monodentés. Notons que la même séquence de raies a été observée dans le cas de  $\text{Sn}_6\text{O}_4\text{Cl}_8$  ( $\text{ClO}_4$ )<sub>8</sub> [18] dont la structure cristalline établie par R.X. montre la coexistence des deux types de coordination du ligand  $\text{ClO}_4$ .



IR	Raman	Attributions
1320	1348 1332	$\nu_{\text{as}} \text{ClO}_t(b)$
1255-1230 1217 (ep)	1273-1260	$\nu_{\text{as}} \text{ClO}_t(m)$
1160-1152 1112-1097-1082	1182	$\nu_s \text{ClO}_t(b)$
1017-992 930-875 857-810	1047 911 795	$\nu_s \text{ClO}_t(m)$ $\nu_s, \nu_{\text{as}} \text{ClO}_p(b)$
730 710 (ep)	737 -	$\nu_{\text{as}} \text{ClO}_p(m)$
645 600 575	651 599 -	$\rho_r, \rho_{\omega}(b)$ $\delta_{\text{as}} \text{ClO}_t(m)$ , $\delta_{\text{as}} \text{ClO}_{2t}(b)$
525 515 495	523 502 484	$\delta_s \text{ClO}_3(m)$ $\rho_t$
440 425 340 325	441 417 337 305	$\delta_{\text{as}} \text{ClO}_{2p}(b)$ $\nu_{\text{as}} \text{SnO}_6$
295-282 230-210	274 233 160-142-132 81-68	$\nu_s \text{SnO}_6$ $\rho_t(m)$ $\delta_{\text{as}}, \delta_s \text{SnO}_6$ Réseau

b : bidenté ; m : monodenté

TABLEAU I : Attribution des fréquences de vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$ .

Les valeurs des fréquences de vibration des liaisons  $\text{Cl-O}_t$  sont relativement élevées (la raie à  $1348 \text{ cm}^{-1}$  est la plus élevée jamais rencontrée), celles des liaisons  $\text{Cl-O}_p$  sont basses (dans  $\text{HClO}_4$ , le perchlorate monodenté le plus fort,  $\nu \text{Cl-O}_p$  est à  $730 \text{ cm}^{-1}$ ). Ceci traduit une forte interaction métal-ligand.

En ce qui concerne les déformations du ligand  $\text{ClO}_4$  ( $700\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ ), on attend cinq vibrations pour les groupements  $\text{ClO}_4$  bidentés ( $\rho_r, \rho_{\omega}, \delta \text{ClO}_{2t}, \rho_t, \delta \text{ClO}_{2p}$ ) et trois pour les groupes monodentés ( $\delta_{\text{as}} \text{ClO}_{3t}, \delta_s \text{ClO}_{3t}, \rho_t$ ) en ne tenant pas compte de l'effet de multiplicité. L'attribution des fréquences relevées dans ce domaine est effectuée classiquement en tenant compte du classement énergétique des vibrations proposé par Pascal [21] sur la base d'un calcul de champ de force (tableau I).

par ailleurs les vibrations de valence des liaisons  $\text{Sn-O}$  sont caractérisées par la bande infra-rouge de moyenne intensité située à  $340 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{Sn-O}$ ) et la raie Raman intense à  $274 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s \text{Sn-O}$ ).

La coexistence de ligands  $\text{ClO}_4$  bidentés et monodentés dans  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$  permet de rejeter une structure analogue à celle de  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$  [22],  $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$  [4] et  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$  [23] où les quatre ligands sont bidentés chélatants assurant un environnement dodécaédrique autour du métal. Par contre une structure polymère en chaîne analogue à celle proposée par Yeats pour  $\text{Sn}(\text{SO}_3\text{F})_4$  [24] peut être retenue et ce en accord avec les données spectroscopiques de  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$ . En effet dans une structure de ce type, chaque atome d'étain possède un environnement octaédrique assuré par deux groupements  $\text{ClO}_4$  monodentés axiaux et quatre groupements  $\text{ClO}_4$  bidentés pontants équilatéraux (Fig. 3). Rappelons que la structure de

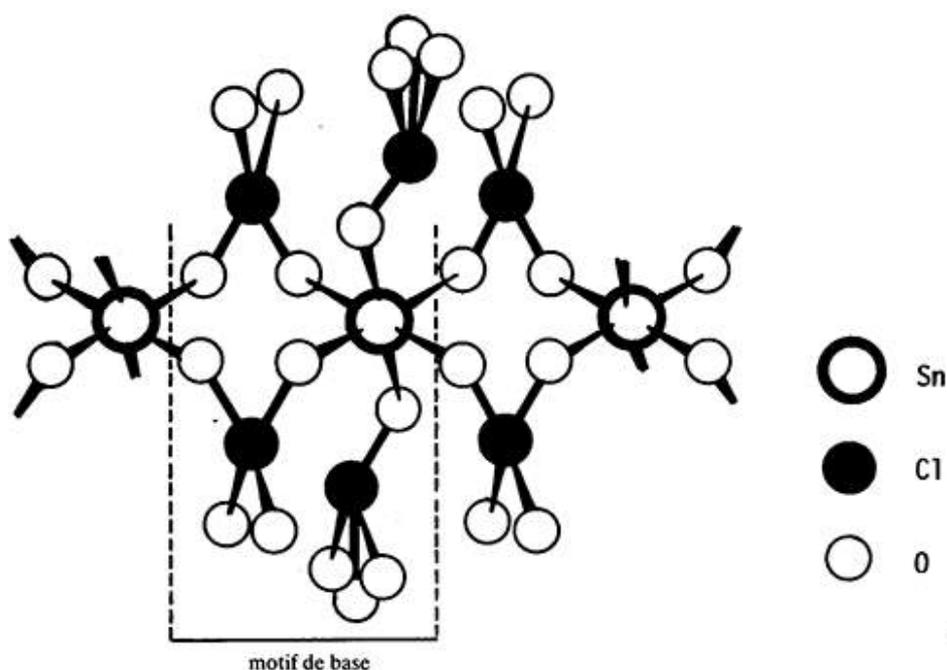


Fig. 3 - Structure de Sn (ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.

Sn (SO<sub>3</sub>F)<sub>4</sub> [4] a été établie à partir des données de la spectroscopie de vibration infra-rouge et Raman en tenant compte de la similitude des données de la spectroscopie Mössbauer de Sn (SO<sub>3</sub>F)<sub>4</sub> et SnF<sub>4</sub>. La structure polymère en chaîne de ce dernier a été établie par diffraction des rayons X [25].

*Remerciements* : les auteurs remercient Madame J. Potier et J.L. Pascal Directeurs de Recherche au CNRS (Laboratoire des Agrégats moléculaires et matériaux inorganiques U.A. 79, USTL-France) pour leur soutien à ce travail.

soumis en décembre 1988  
accepté en février 1989

## RÉFÉRENCES

- Colomb J. - Thèse d'état, 1984, Grenoble.
- Deville M. - *Ann. Chem. Paris*, 1839, **66**, 75.
- Fourati M., Chaabouni M., Ayedi H.F., Pascal J.L. Potier J. - *Can. J. Chem.*, 1985, **63**, 3499.
- Fourati M., Chaabouni M., Belin C., Charbonnel M., Pascal, Potier J. - *Inorg. Chem.*, 1986, **25**.
- Fourati M., Chaabouni M., Pascal J.L., Potier J. - *J. Mol. Str.*, 1986, **143**, 147.
- Fourati M., Chaabouni M., Pascal J.L., Potier J. - *Can. J. Chem.*, 1987, **65**, 2783.
- Addison C.C. - *Chem. Rev.*, 1980, **80**, 21-39.
- Addison C.C., Logan N., Wallwork S.C. - *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1977, **25**, 289.
- Hester R.E., Grosmann W.E.L. - *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1308.
- Nakamoto K. - *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley interscience New-York, 1970.
- Krisnamurthy K.V., Hrris G.M., Sastry U.S. - *Chem. Rev.*, 1970, **70**, 171.
- Genkina E.A., Babaeva V.P., Rosolovskii V.Ya. - *Korrd. Khim.*, 1984, **10**, 1415.
- Genkina E.A., Babaeva V.P., Rosolovskii V. Ya. - *Korrd. Khim.*, 1985, **11** (9), 1221.
- Pavia A.C., Pascal J.L., Potier A. - *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C.*, 1971, **272**, 1495.
- Guide des méthodes analytiques, 9<sup>e</sup> éd. Orion Research, 1979.
- Schmeisser M., Brandle K. - *Advances In Inorganic Chemistry and Radio-chemistry*, 1963, **5**, 41.
- Pascal J.L., Potier J., Zhang C.S. - *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1985, 297.
- Belin C., Chaabouni M., Pascal J.L., Potier J., Rozière J. - *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1980, 105.
- Belin C., Chaabouni M., Pascal J.L., Potier J. - *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 3557.
- Chaabouni M., Pascal J.L., Pavia A.C., Potier J., Potier A. - *J. Chim. Phys.*, 1977, **74** (10), 1083.
- Pascal J.L. - Thèse Montpellier 1978.
- Garner C.D., Sutton D., Wallwork S.C. - *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 1949.
- Garner C.D., Wallwork S.C. - *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 1496.
- Potier J., Rozière J., Seigneurin A., Jones D.J., Pascal J.L. - *New. J. Chem.*, 1987, **11**, (8-9), 641.
- Hoppe R., Dahne W. - *Naturwiss.*, 1962, **49**, 254.