

Received: November 25, 1975

REACTIONS DE REDISTRIBUTION AVEC DES MOLECULES DINUCLEAIRES  
FLUOREES ET CHLOREES.

MISE EN EVIDENCE D'UN HETEROCOMPLEXE CONTENANT DU MOLYBDENE  
ET DU TUNGSTENE EN EQUILIBRE AVEC LES MOLECULES DINUCLEAIRES  
SYMETRIQUES

J.Y. CALVES et J.E. GUERCHAI

Laboratoire de chimie moléculaire inorganique, UER Sciences,  
6, Av. Le Gorgeu, 29283 BREST-Cedex (France)

S U M M A R Y

Redistribution reactions have been undertaken in dinuclear ions with  $\mu$ -oxalato group. The fluoro-chloro species appear in solution.

The accumulation of fluorine on tungsten atoms is always favored, whereas chlorine redistributes essentially on molybdenum, there is a preferential affinity of fluorine for tungsten.

In solution a slow dynamic exchange is observed to occur between the two symmetrical fluorospecies, the formation of the  $\{F_2O_2W(C_2O_4)MoO_2F_2\}^{2-}$  heterofluoroanion is reported.

R E S U M E

On a réalisé des réactions de redistribution. Des espèces dinucléaires avec les ions  $\{X_2O_2M(C_2O_4)MO_2X_2\}^{2-}$  ( $X = F$  et  $Cl$ ,  $M = Mo$  ou  $W$ ) sont mises en évidence. L'affinité préférentielle du fluor pour le tungstène par rapport au molybdène est confirmée. En solution, il apparaît un hétérofluoroanion  $\{F_2O_2Mo(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$  en équilibre dynamique lent avec les deux espèces symétriques.

I N T R O D U C T I O N

En choisissant de faire réagir l'acide oxalique sur l'ion  $\{WO_2F_3(H_2O)\}^-$ , on a entrepris de substituer une partie des atomes de fluor par le coordinat oxalato, et de déterminer le mode de complexation sur l'ion métallique. La même synthèse a été réalisée avec le composé chloré du tungstène, et les produits homologues du molybdène. Afin de mieux

préciser la stéréochimie et de montrer que la mise en solution ne s'accompagne pas d'une rupture du pont oxalate, des réactions de redistribution ont été envisagées.

## R E S U L T A T S et D I S C U S S I O N

### 1. Description des complexes

Alors que Buslaev et coll. [1] ont suggéré l'existence en solution d'un oxalatocomplexe monofluoré monomère  $\{\text{MoO}_2\text{F}(\text{C}_2\text{O}_4)\}^-$ , les résultats de l'analyse centésimale des solides cristallins que nous avons isolés révèlent la présence d'un groupement oxalate pour deux atomes de métal. Ces composés peuvent être formulés  $(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{M}_2\text{O}_4\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ ;  $\text{X} = \text{F}$  ou  $\text{Cl}$ ).

Les valeurs trouvées pour la conductivité molaire, de l'ordre de  $350 \Omega^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \text{cm}^2$  ( $t = 20^\circ\text{C}$ ;  $10^{-3} \text{M}$ ) sont compatibles avec la présence d'électrolytes 1:2 en solution dans l'acétonitrile.

L'apparition sur les spectres infrarouges de deux bandes intenses et bien séparées, situées entre 900 et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique d'un groupement  $\text{WO}_2$  de symétrie locale  $\text{C}_{2v}$ . Tenant compte de la position *cis* des atomes d'oxygène par rapport à l'ion métallique, et de la formule globale, plusieurs hypothèses concernant la stéréochimie peuvent être proposées [2].

On observe peu de bandes attribuables à l'anion lui-même, sur les spectres infrarouges. Aucune vibration de liaison due à des ponts  $\text{M-O-M}$  n'a été décelée. Le nombre de pics assignables à l'oxalate est restreint, et la similitude du point de vue de la symétrie avec le spectre d'un groupement ionique est remarquable.

En se référant aux seules bandes d'absorption dues aux vibrations des groupements carbonyles, il semble possible d'éliminer certains modes de complexation du coordinat oxalato. En particulier, la forme chélatée lui confère la symétrie  $\text{C}_{2v}$ , pour laquelle quatre pics sont attendus entre  $1200$  et  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , contre deux seulement si l'oxalate est bis-bidenté. L'apposition d'une seule bande intense, attribuable à la liaison métal-halogène, permet de suggérer un groupement  $\text{MX}_2$  linéaire.

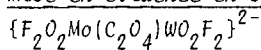
L'étude des fluoromolybdate et tungstate en solution dans l'acétonitrile ou le chloroacétonitrile, par RMN  $^{19}\text{F}$ , semble confirmer les

résultats infrarouges. En effet, la présence d'un seul signal bien résolu, même à basse température, est compatible avec une forme contenant quatre "fluor"équivalents |2|. Par comparaison aux résultats obtenus auparavant |3| |4| |5|, les déplacements chimiques des signaux (-9,8 et -21,9 ppm par rapport à  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ , respectivement pour les composés du tungstène et du molybdène en solution dans le chloroacétonitrile à  $-20^\circ\text{C}$ ) et la valeur de la constante de couplage tungstène-fluor (105 Hz), sont en accord avec une géométrie *cis*-dioxo *trans*-difluoro.

Cependant, afin de mieux préciser la structure et vérifier qu'il n'y a pas de rupture du pont oxalate à la mise en solution, nous avons examiné des réactions de redistribution, de l'oxalate entre les composés fluorés du molybdène et du tungstène, puis celles des halogènes sur un même métal, et enfin, la superposition des deux types de réactions.

## 2. Réactions de redistribution

### a) mise en évidence en solution d'un hétérotétrafluoroanion



Nous avons examiné par RMN  $^{19}\text{F}$  la constitution moléculaire de divers mélanges des homotétrafluoromolybdate et tungstate, dissous en proportions variables dans l'acétonitrile ou le chloroacétonitrile.

La figure 1 représente le spectre d'une solution définie par le rapport molaire  $\frac{\text{W}}{\text{MO}} = \frac{1}{2}$ . Il apparaît essentiellement quatre pics. Les deux transitions situées à champ fort sont attribuées à des fluors liés au tungstène, de par la présence de pics satellites dus au couplage avec l'isotope  $^{183}\text{W}$ , de spin nucléaire 1/2 et d'abondance relative 14,28 %. Les deux autres sont assignés à des "fluor" liés au molybdène. Les satellites de couplage ne sont pas décelés dans ce cas à cause d'une relaxation électrique résultant de l'interaction des moments quadropolaires ( $I^{95}\text{Mo} = I^{97}\text{Mo} = \frac{5}{2}$ ; abondance naturelle : 15,78 et 9,60%) avec les gradients de champ électrique, étant donné la dissymétrie autour du métal.

Les deux résonances supplémentaires sont attribuables à la formation de l'hétérotétrafluoroanion  $\{\text{F}_2\text{O}_2\text{Mo}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{WO}_2\text{F}_2\}^{2-}$ , selon l'équilibre (I). Cette espèce mixte est en équilibre dynamique lent (même à  $+80^\circ\text{C}$ ), à l'échelle de temps de la RMN, avec les deux homotétrafluoroanions qui lui ont donné naissance.

TABLEAU I

RMN  $^{19}\text{F}$  d'un mélange des complexes  $(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{W}_2\text{O}_4\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}$  et  $(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}$ ;  $t = 25^\circ\text{C}$ ; solvant :  $\text{CH}_2\text{ClCN}$ ; référence externe :  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

| Ions   | F sur W  | F sur Mo |
|--|--|----------|
| $\{\text{O}_2\text{F}_2\text{W}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{WF}_2\text{O}_2\}^{2-}$   | - 9,0<br>( $J_{\text{W-F}} = 105 \text{ Hz}$ ) |          |
| $\{\text{O}_2\text{F}_2\text{Mo}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{MoF}_2\text{O}_2\}^{2-}$ |  | - 21,5   |
| $\{\text{O}_2\text{F}_2\text{Mo}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{WF}_2\text{O}_2\}^{2-}$  | - 8,1<br>( $J_{\text{W-F}} = 105 \text{ Hz}$ ) | - 22,9   |

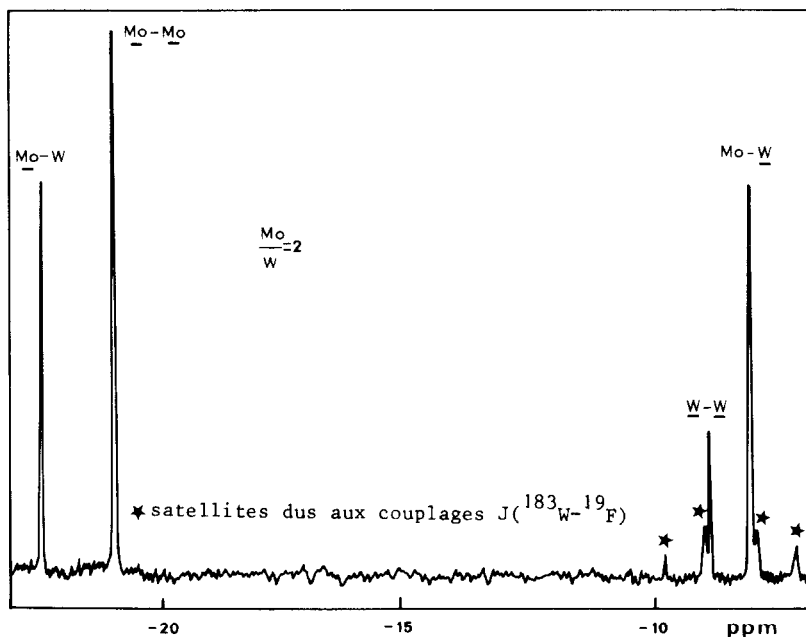


Figure 1 - Spectre RMN  $^{19}\text{F}$ , enregistré à la température ambiante sur une solution dans le chloroacétonitrile d'un mélange équilibré des complexes  $(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}$  et  $(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{W}_2\text{O}_4\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}$  dans le rapport 2. Référence :  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

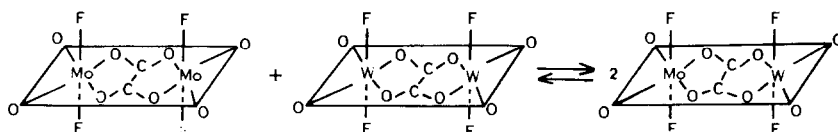


Schéma I

Cette assignation est corroborée par les observations suivantes :

- l'un des pics supplémentaires est dû à des "fluor" liés au molybdène, l'autre à des "fluor" liés au tungstène;
- les écarts de déplacements chimiques, par rapport aux signaux des ions complexes de départ, traduisent une faible modification de structure;
- la variation des proportions relatives des homofluoroanions montre que les surfaces des nouveaux pics restent dans un rapport constant;
- la proportion d'hétérofluoroanion dépend des concentrations relatives des ingrédients;
- l'intégration des signaux des "fluor", liés au molybdène d'une part, et de ceux liés au tungstène d'autre part, permet de retrouver le rapport molaire W/Mo résultant de la pesée des réactifs, et ceci quelle que soit sa valeur.

L'équilibre (I) de formation de l'hétérofluoroanion peut être décrit par la constante :

$$K = \frac{|(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{W}_2\text{O}_4\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}| |(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}|}{|(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{WMO}_4\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}|^2}$$

Les concentrations des trois espèces en équilibre ont été déterminées par pesée de photocopies des spectres enregistrés à température ambiante sur des solutions des complexes dans le chloroacétonitrile. L'intégration électronique n'est pas suffisamment précise pour les atomes de fluor liés au tungstène à cause de l'interférence de chaque résonance principale avec le pic satellite de l'autre (figure 1). Les satellites des "fluor" liés au tungstène n'ont pas été pesés; pour avoir la totalité du fluor, il est donc nécessaire de multiplier la masse de papier par le rapport  $\frac{100}{100-14,28}$ . De même, bien que n'apparaissant pas, les satellites des "fluor" liés au molybdène doivent être pris en compte. Dans ce cas, il faut donc multiplier la masse par  $\frac{100}{100-(15,78 + 9,60)}$ .

La constante d'équilibre a ainsi été déterminée pour dix valeurs du rapport molaire W/Mo allant de 0,25 à 4. Celle-ci demeure raisonnablement constante, comme le montre la valeur de l'écart moyen.

$$\bar{K} = 0,164 \pm 0,008 \quad (\text{solvant : CH}_2\text{ClCN ; t = 25}^\circ\text{C}).$$

Remarquons que, dans ces conditions, la concentration relative en hétérofluoroanion est supérieure à celle qui résulterait d'une redistribution statistique ( $K = 0,25$ ).

Nous avons essayé d'isoler l'hétérofluorocomplexe, par refroidissement ou évaporation lente des solutions précédentes. Cependant, les spectres RMN des solutions des poudres cristallines ainsi obtenues n'étant pas superposables à ceux résultant de mélanges 1:1 des homofluoroanions, nous avons conclu à la présence de mélanges dans les solides isolés.

### b) réactions de redistribution des halogènes

Dans ce paragraphe, nous donnerons uniquement des résultats qualitatifs, compte tenu de la faible solubilité des composés chlorés.

Nous venons de voir que les complexes fluorés demeuraient sous forme dimère en solution. Il nous a semblé intéressant d'étudier les réactions de redistribution des halogènes (F/Cl) entre les dimères chlorés et fluorés d'une part du molybdène, d'autre part du tungstène et enfin, de ses deux ions métalliques simultanément.

La figure 2 représente les spectres RMN de mélanges des complexes  $(Et_4N)_2\{Mo_2O_4F_4(C_2O_4)\}$  et  $(Et_4N)_2\{Mo_2O_4Cl_4(C_2O_4)\}$ , en solution dans le chloroacétonitrile. Les enregistrements effectués à partir des produits homologues du tungstène sont donnés dans la figure 3. La similitude de ces spectres permet de penser que les halogénures mixtes formés auront la même géométrie avec des deux ions métalliques. Une attribution des signaux est proposée dans le tableau II.

Quel que soit l'ion métallique, il apparaît deux groupes de transitions : (abc) et (defg). Nous avons vu que la substitution d'un fluor par un chlore entraînait un déplacement du signal correspondant vers les champs faibles. En conséquence, nous attribuerons le groupe de signaux pointé à champ fort (a,b,c,) à des "fluor" placés en *trans* l'un de l'autre, et ceux à champ faible (d,e,f,g,) à des "fluor" situés en *trans* d'un chlore.

La variation des proportions relatives des constituants permet d'assigner, sans ambiguïté, le singulet au tétrafluorocomplexe. Les pics e et b, dont le rapport des surfaces semble demeurer égal à 1/2, augmentent avec la proportion de composé fluoré de départ. Ils doivent donc résulter de l'espèce mixte la plus riche en fluor :

$[F_2O_2M(C_2O_4)MO_2FCl]^{2-}$  (II.2). Le dédoublement du signal b, très apparent

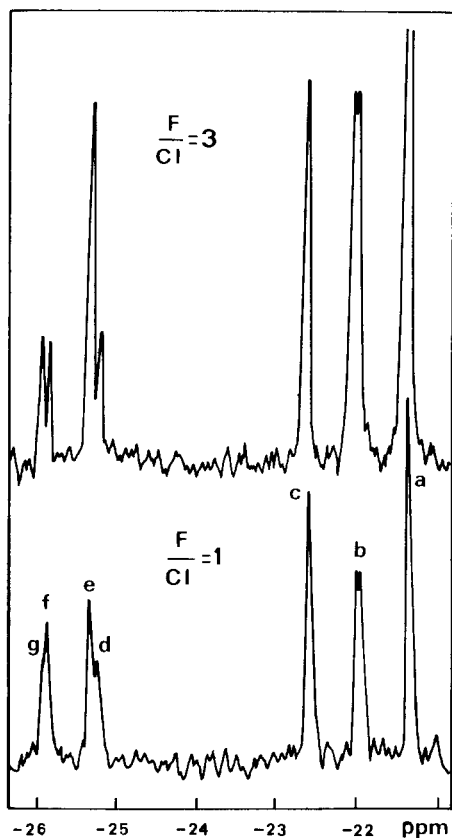


Figure 2 - Spectres RMN  $^{19}\text{F}$ , enregistrés à la température ambiante sur des solutions dans le chloroacétonitrile de mélanges équilibrés des complexes  $(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}$  et  $(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}$   
Référence :  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

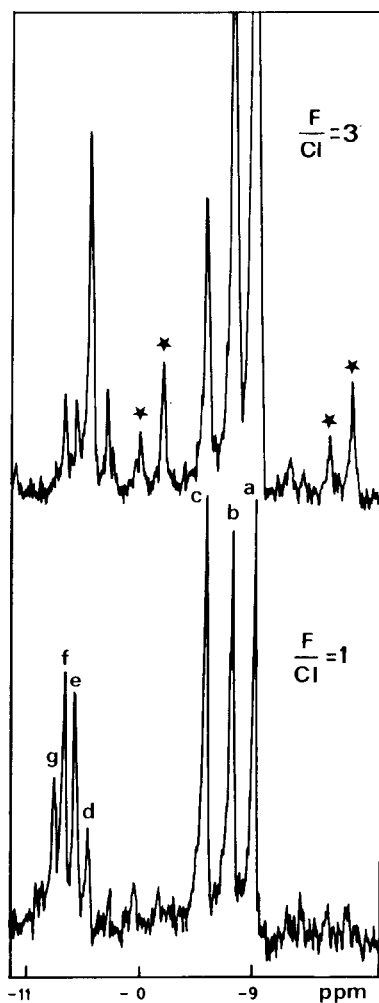


Figure 3 - Spectres RMN  $^{19}\text{F}$ , enregistrés à la température ambiante sur des solutions dans le chloroacétonitrile de mélanges équilibrés des complexes  $(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{W}_2\text{O}_4\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}$  et  $(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{W}_2\text{O}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}$ .  
Référence :  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

★satellites dus aux couplages W-F

pour les produits du molybdène, est vraisemblablement dû à un système de deux noyaux très fortement couplés. Le singulet c peut être assigné au dernier isomère II.3 contenant un groupement *trans*-difluoro.





Considérons maintenant les mélanges, soit de fluoromolybdate et chlorotungstate, soit de chloromolybdate et fluorotungstate.

Le spectre RMN d'une solution des ions complexes  $\{F_2O_2W(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$  et  $\{Cl_2O_2Mo(C_2O_4)MoO_2Cl_2\}^{2-}$  ne présente que deux singulets (-9,0 et -8,9 ppm), alors qu'on aurait pu prévoir une augmentation du nombre de pics, par rapport au cas précédent. Il n'apparaît pas, dans ce cas de signaux dans la zone de déplacements chimiques attendue pour les "fluor" liés au molybdène. Le même type de spectre (2 singulets à -9,0 et -8,9 ppm) est obtenu à partir d'un mélange des ions complexes  $\{Cl_2O_2W(C_2O_4)WO_2Cl_2\}^{2-}$  et  $\{F_2O_2Mo(C_2O_4)MoO_2F_2\}^{2-}$  si la concentration en tungstène est supérieure à celle en molybdène.

Ces deux singulets sont attribuables aux espèces  $\{F_2O_2W(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$  et  $\{Cl_2O_2Mo(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$ . Ceci montre bien l'affinité préférentielle du fluor pour le tungstène.

Ces constatations peuvent être rapprochées des faits expérimentaux suivants : pour la synthèse du complexe  $Et_4N\{MoO_2F_3(H_2O)\}$ , à partir d'anhydride molybdique dans l'acide fluorhydrique, il est nécessaire d'apporter le cation sous forme de fluorure de tétraéthylammonium. Par contre, la préparation du composé homologue du tungstène, peut être faite à partir de chlorure de tétraéthylammonium, bien moins onéreux.

## C O N C L U S I O N

La présence d'un seul signal sur les spectres RMN  $^{19}F$  des homofluoroanions ne permettant pas en toute rigueur de prouver l'existence d'une structure dimère en solution, nous avons réalisé des réactions de redistribution de l'oxalate entre les composés fluorés du molybdène et du tungstène. Il se forme en solution un hétérofluoroanion  $\{F_2O_2W(C_2O_4)MoO_2F_2\}^{2-}$ .

Des réactions de redistribution des halogènes entre les produits chlorés et fluorés d'un même métal ont été également entreprises. Tous les dimères mixtes intermédiaires semblent pouvoir être identifiés.

Cependant un mélange en quantités équimolaires du dimère fluoré du molybdène et du dimère chloré du tungstène, ou l'inverse, fait apparaître, uniquement en RMN, des noyaux de fluor liés au tungstène, que nous attribuons aux espèces  $\{F_2O_2W(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$  et  $\{Cl_2O_2Mo(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$ , ce qui montre l'affinité préférentielle du fluor pour le tungstène.

## PARTIE EXPERIMENTALE

A une solution chaude de dioxotri-fluoro-aquamétallate de tétraéthyl-ammonium, on ajoute une quantité équimolaire d'acide oxalique, également dissous dans l'éthanol. Les solides cristallins blancs précipitent par refroidissement.

Le composé chloré du molybdène a été synthétisé de la même manière [6] à partir du complexe  $\text{Et}_4\text{N}\{\text{MoO}_2\text{Cl}_3(\text{OH}_2)\}$ . Le produit homologue du tungstène  $(\text{Et}_4\text{N})_2\{\text{W}_2\text{O}_4\text{F}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\}$  est préparé par addition d'un excès d'acide oxalique à une solution dans l'acétonitrile de la poudre verdâtre obtenue par action de chlorure de tétraéthylammonium sur  $\text{WCl}_6$ , dans le chloroforme. Cette solution laisse déposer au bout de quelques jours de belles aiguilles blanches. Analyses : Trouvé : C 23,57; H 4,31; N 3,09; Cl 15,38; W 40,13. Calculé : C 23,46; H 4,34; N 3,04; Cl 15,39; W 39,90. Bandes d'absorption dans l'infrarouge et attributions en  $\text{cm}^{-1}$  : 1665 TF ( $\nu_{\text{as}} \text{C-O}$ ); 1304 m  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O}) + \delta(\text{O-C-O})$ ; 968 TF  $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_t)$ ; 921 TF  $\nu_{\text{s}}(\text{M-O}_+)$ ; 803 F  $\delta(\text{O-C-O})$ ; 470 m cycle +  $\delta(\text{O-C-O})$ ; 370 f  $\delta(\text{cis MO}_2)$ ; 335 F  $\nu_{\text{M-Cl}}$ ; 250 TF  $\delta(\text{O-M-F})$ .

Les échantillons ont été préparés par pesée des réactifs directement dans les tubes RMN (appareil JEOL C60HL, enregistrements à 56,4 MHz pour le fluor) et addition de chloroacétonitrile sec. Les réactions sont effectuées à température ambiante et l'équilibre est atteint au bout de trois heures pour tous les échantillons. Des enregistrements réalisés sur des solutions conservées six mois à température ambiante (et à l'abri de la lumière afin d'éviter la réduction de l'ion métallique) ne font pas apparaître de variations des concentrations relatives des espèces.

## R E F E R E N C E S

- 1 Y. Buslaev, S.P. Petrosyants, Russ.J.Inorg.Chem.,16(1971),702.
- 2 J.Y. Calvès et J.E. Guerchais, C.R.Acad.Sci.Paris, C,275(1972)1423.
- 3 R. Kergoat, J.M. Mauguén et J.E. Guerchais, J.Inorg.nucl.Chem.,35(1973) 3970.
- 4 J.Y. Calvès et J.E. Guerchais (en préparation).
- 5 J.Y. Calvès et J.E. Guerchais, Bull.Soc.chim.France(1973)1222.
- 6 R. Kergoat et J.E. Guerchais, Z.Anorg.Chem.,416(1975)2,174.