

Received: February 19, 1979

SHORT COMMUNICATION

Préparation et caractérisation des composés dans les systèmes binaires SbF₃-RF (R = pyridinium, 2-chloropyridinium, 3-chloropyridinium, 2-bromopyridinium, and 3-bromopyridinium).

M. BOURGAULT, D. TICHIT, R. FOURCADE et G. MASCHERPA

Laboratoire de Chimie Minérale D, L.A. 79, Acides Minéraux
U.S.T.L. Place Eugène Bataillon - 34060 Montpellier Cédex FRANCE

Le trifluorure d'antimoine est couramment utilisé en chimie organique comme agent de fluoration ou de polymérisation. Malgré la présence d'une paire électronique libre sur la couche de valence de l'antimoine III, il a des propriétés acide importantes et son rôle d'accepteur vis-à-vis de donneurs comme F⁻, Cl⁻ ou Br⁻ a été très étudié [1 et références citées, 2 à 7]. Paradoxalement, sa réactivité vis-à-vis de ligands organiques neutres ou l'association d'anions fluorés de l'antimoine III avec des cations organiques sont très peu étudiés. Chronologiquement, on relève une étude structurale sur SbF₃(Ph₃PO)₂ [8] qui intervient dans la préparation des phthalates d'éthylène utilisés comme thermoplastiques dans les films ou les fibres ; puis une étude sur les complexes de type SbF₃L₂ ou SbF₃L'H₂O [9] L et L' étant des ligands organiques neutres azotés ou oxygénés, suivie de la description de la structure de SbF₃(C₆H₇NO₂)₂H₂O [10].

Pour notre part, nous avons récemment décrit les structures de Na₂C₂O₄(SbF₃)₂ [11] et de (NH₂)₂CSSbF₃ [12]. C'est dans ce contexte qu'il nous a paru utile d'étudier une nouvelle série de sels associant des anions fluorés de Sb^{III} et des cations organiques tels le pyridinium ou les monohalogéno 2 ou 3 pyridinium.

Dans cette note préliminaire, les préparations et les caractéristiques radiocristallographiques X des différents sels étudiés sont données.

Dans le prochain mémoire seront décrites leurs structures cristallines et moléculaires afin d'étudier les interactions paire libre E de l'antimoine et paire π plus ou moins basique du cation.

PREPARATIONS

Les composés sont obtenus dans tous les cas par action de Sb_2O_3 en milieu HF, H_2O (concentré à 40 % en HF) sur la pyridine, la chloro-2 pyridine, la chloro-3 pyridine, la bromo-2 pyridine et la bromo-3 pyridine. Après évaporation lente des solutions, des monocristaux incolores apparaissent. Les binaires ont été explorés par l'analyse des diffractogrammes de poudre correspondants à des mélanges dont les compositions molaires variaient de 5 % en 5 % ; des sels correspondants aux stoechiométries 1:1, 2:1 et 3:1 ont été isolés. Nous les avons rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Inventaire des sels isolés

	$C_5H_6N^+$	$Cl-2C_5H_5N^+$	$Cl-3C_5H_5N^+$	$Br-2C_5H_5N^+$	$Br-3C_5H_5N^+$
SbF_4^-	+		+		+
$Sb_2F_7^-$	+		+	+	+
$Sb_3F_{10}^-$	+	+			

Des dosages de l'antimoine et du fluor ont permis de confirmer la composition des composés isolés. Parmi ceux-ci, certains, trop hygroscopiques n'ont pas fait l'objet d'étude sur monocristal. Ce sont $C_5H_6N SbF_4$, $Cl-3 C_5H_5N Sb_2F_7$ et $Br-3 C_5H_5N SbF_4$; tous les autres composés ont pu être étudiés par diffraction des rayons X.

DETERMINATION ET AFFINEMENT DES PARAMETRES DE MAILLE

Les études ont été effectuées sur monocristal à l'aide d'une chambre de Weissenberg utilisant le rayonnement K_α du cuivre. Les valeurs des paramètres de maille obtenues ont été affinées par le calcul en utilisant les données des diffractogrammes de poudre. Les masses volumiques ont été déterminées à 20°C par pycnométrie avec immersion dans le tétrachlorure de carbone. Nous avons rassemblé dans le tableau II les constantes de maille, groupe d'espace, masse volumique et nombre de motifs par maille pour chacun des sels étudiés et les trois réflexions les plus intenses.

TABLEAU II

Données radiocristallographiques des composés étudiés

Composés	$C_5H_6N Sb_2F_7$	$C_5H_6N Sb_3F_{10}$				
Système cristallin	orthorhombique	monoclinique				
a	$10,02 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$8,84 \pm 0,01 \text{ \AA}$				
b	$8,60 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$18,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$				
c	$24,44 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$15,96 \pm 0,02 \text{ \AA}$				
β	-	$92,85 \pm 0,06^\circ$				
V	$2106,67 \text{ \AA}^3$	$2620,52 \text{ \AA}^3$				
$\rho_{\text{exp.}} (20^\circ\text{C})$	$2,85 \text{ g/cm}^3$	$3,27 \text{ g/cm}^3$				
$\rho_{\text{théo.}}$	$2,86 \text{ g/cm}^3$	$3,21 \text{ g/cm}^3$				
Z	8	8				
groupe d'espace	Pbca	$P2_1/n$				
M	454,5	633,25				
	h k l	d	Ir	h k l	d	Ir
	0 0 2	12,222	100	0 5 2	3,372	100
	2 0 4	3,875	95	0 1 1	12,104	75
	1 0 2	7,750	65	0 1 2	7,326	75

Composés	$C1-2C_5H_5N Sb_3F_{10}$	$C1-3C_5H_5N SbF_4$
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
a	$4,41 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$9,12 \pm 0,01 \text{ \AA}$
b	$19,88 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$12,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$
c	$15,31 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$7,78 \pm 0,01 \text{ \AA}$
β	$94,74 \pm 0,03^\circ$	$102,92 \pm 0,03^\circ$
V	$1339,40 \text{ \AA}^3$	$630,39 \text{ \AA}^3$
$\rho_{\text{exp.}} (20^\circ)$	$3,20 \text{ g/cm}^3$	$2,45 \text{ g/cm}^3$
$\rho_{\text{théo.}}$	$3,22 \text{ g/cm}^3$	$2,49 \text{ g/cm}^3$
Z	4	4
groupe d'espace	$P2_1/b$	$P2_1/c$
M	489	310,25

(continue à la page de droite)

Tableau II (suite).

	h k l	d	Ir	h k l	d	Ir
	0 4 3	3,555	100	-1 0 2	3,809	100
	0 5 2	3,526		2 1 0	4,170	65
	0 0 4	3,815	68	-1 3 1	3,413	50

Composé	Br-2C ₅ H ₅ N Sb ₂ F ₇			Br-3C ₅ H ₅ N Sb ₂ F ₇		
Système cristallin	triclinique			monoclinique		
a	8,79±0,01 Å			8,80±0,01 Å		
b	7,43±0,01 Å			13,70±0,02 Å		
c	9,33±0,01 Å			18,64±0,02 Å		
α	96,93±0,03°			-		
β	103,50±0,03°			91,10±0,03°		
γ	103,96±0,03°			-		
V	564,56 Å ³			2246,74 Å ³		
ρ _{exp.} (20°)	2,94 g/cm ³			3,15 g/cm ³		
ρ _{théo.}	3,14 g/cm ³			3,16 g/cm ³		
Z	2			8		
groupe d'espace	P ₁ ou P ₋₁			P2 ₁ /c		
M	533,4			533,4		
	h k l	d	Ir	h k l	d	Ir
	2 0 -2	3,537	100	0 0 2	9,318	100
	0 1 1	8,915	80	0 3 3	3,680	100
	1 0 1	5,350	35	0 1 5	3,597	82

Les diffractogrammes X de poudre et leurs indexations complètes peuvent être obtenus au laboratoire des Acides Minéraux, U.S.T.L. Montpellier.

REFERENCES

- 1 R. Fourcade et G. Mascherpa, Rev. Chim. Miné. 15, 1978, 295.
- 2 B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot et G. Mascherpa, Rev. Chim. Miné. 12, 1975, 485.

- 3 B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot et G. Mascherpa, Rev. Chim. Miné. 13, 1976, 433.
- 4 B. Ducourant, B. Bonnet, R. Fourcade et G. Mascherpa, Acta Cryst. B33, 1977, 3693.
- 5 B. Ducourant, R. Fourcade et G. Mascherpa, J. of Fluorine Chem. 11, 1978, 149.
- 6 B. Ducourant, J.C. Jumas, R. Fourcade et G. Mascherpa, Rev. Chim. Miné. 14, 1977, 76.
- 7 B. Ducourant, Thèse Montpellier (1978).
- 8 W. Hervertson, Ger. Offen. 1, 960, 1970, 732.
- 9 F. Petillon, J.E. Guerchais, J.C. Dewan et A.J. Edwards, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1976, 167.
- 10 J.C. Dewan, A.J. Edwards, J.E. Guerchais et F. Petillon, J.C.S. Dalton, 1975, 2295.
- 11 P. Escande, D. Tichit, B. Ducourant, R. Fourcade et G. Mascherpa, Ann. Chim. Fr. 3, 1978, 117.
- 12 M. Bourgault, R. Fourcade et G. Mascherpa, Rev. Chim. Miné. 15, 1978, 233.