

PREPARATION ET CARACTERISATION DE COMPLEXES [*cis*-4,4'-dinitrodibenzo-18-couronne-6, LnCl₃, 3CH₃CN]

A. Thabet, L. Dogguy et F. Megannem

Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna, Tunisie

(Reçu le 24 Février 1997)

Abstract

Some new complexes between the *cis*-4,4'-dinitrodibenzo-18-crown-6 and rare earth chlorides LnCl₃ (Ln=Nd, Gd, Yb) were synthesized in acetonitrile. Ligand *cis*-4,4'-dinitrodibenzo-18-crown-6 and its complexes were identified by infrared spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis (TG and DTA). A *cis-trans* isomerisation of the complexed ligand is observed about 148°C when heating the rare earth complex.

Keywords: *cis-trans* isomerization, new complexes

Introduction

Depuis les travaux de Pedersen publiés à partir de 1967 [1–3], la chimie des éthers couronnes a connu une évolution importante. Certaines études trouvent des applications en industrie d'extraction et de purification [2, 5, 8, 9, 10–13]. Les recherches actuelles se sont étendues aux domaines pharmaceutique, de l'environnement et de la chimie biomimétique.

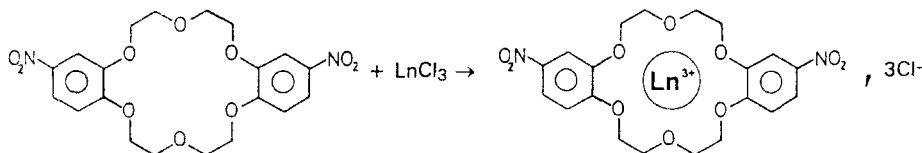


Fig. 1 Shéma de la complexation

La complexation par les éthers couronnes a lieu lorsque le cation est piégé dans la cavité nucléophile du ligand (fig. 1). La taille et la forme géométrique de la couronne, ainsi que le nombre d'hétéroatomes de la cavité, agissent d'une part sur la sélectivité du ligand et d'autre part sur la stoechiométrie et la stabilité du complexe [2, 5, 8–14, 17].

Dans ce travail, les complexes préparés entre la *cis*-dinitrodibenzo-18-couronne-6 et des chlorures de terres rares, ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, par diffraction aux rayons X et par analyse thermique ATD-ATG.

Partie expérimentale

Préparation

La 4,4'-dinitrodibenzo-18-couronne-6 (DNDB18-C-6) est obtenue par nitration de la dibenzo-18-couronne-6 (Aldrich) dans le chloroforme selon la méthode décrite par Feigenbaum et Michel [4]. Les deux isomères *cis* et *trans* sont séparés par des recristallisations répétées dans le diméthylformamide (DMF).

Les complexes sont préparés sous agitation et chauffage au reflux pendant 10 minutes d'un mélange du ligand et de chlorure de terre rare $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$) dans de l'acétonitrile. Par filtration à chaud de la solution obtenue, l'excès de ligand est éliminé. Le filtrat est rapidement transvasé dans un flacon recouvert de parafilm. Des cristaux jaunes transparents de forme prismatique sont récupérés après quelques jours. Ces cristaux s'altèrent par l'humidité, la chaleur et aux longues expositions à la lumière.

Caractérisation

Les spectres infrarouge des complexes préparés ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 783. Le diffractomètre à quatre cercles utilisé pour relever la collecte d'un monocristal de complexe, est un appareil CAD4 Enraf Nonius. Les diffractogrammes de poudre ont été obtenus sur un appareil Philips PW 1729 et un appareil Siemens D500. Les courbes d'analyse thermique ATD et ATG ont été effectuées, respectivement, à l'aide d'un analyseur Rigaku PTC-10A et d'une thermobalance Sétaram B70.

Spectroscopie IR

Le spectre d'absorption infrarouge du ligand libre (fig. 2a) présente des bandes caractéristiques des éther-couronnes $\nu(\text{Ar}-\text{O}-\text{R})$ à 1257, 1243, 1232 et 1217 cm^{-1} et $\nu(\text{R}-\text{O}-\text{R})$ à 1133 et 1097 cm^{-1} [2, 6, 7, 16]. La bande située à 1582 cm^{-1} caractérise les vibrations des liaisons π aromatiques conjuguées. Les fréquences des vibrations symétrique et antisymétrique $\nu_s(\text{NO}_2)$ et $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ des groupements nitro sont respectivement situées à 1507 et 1350 cm^{-1} . Notons enfin, la présence de bandes de déformation des atomes d'hydrogène des cycles aromatiques $\delta(\text{CH})$ à 897 et à 864 cm^{-1} correspondant à un atome d'hydrogène sans adjacent semblable et $\delta(\text{CH})$ à 850, 816 et 802 cm^{-1} attribuées à deux atomes d'hydrogène aromatiques adjacents. De ces vibrations de déformation, nous

déduisons que les deux groupements nitro sont fixés chacun sur un des deux cycles aromatiques et ont comme proches voisins, d'un côté, un atome d'hydrogène et de l'autre côté, deux atomes d'hydrogène.

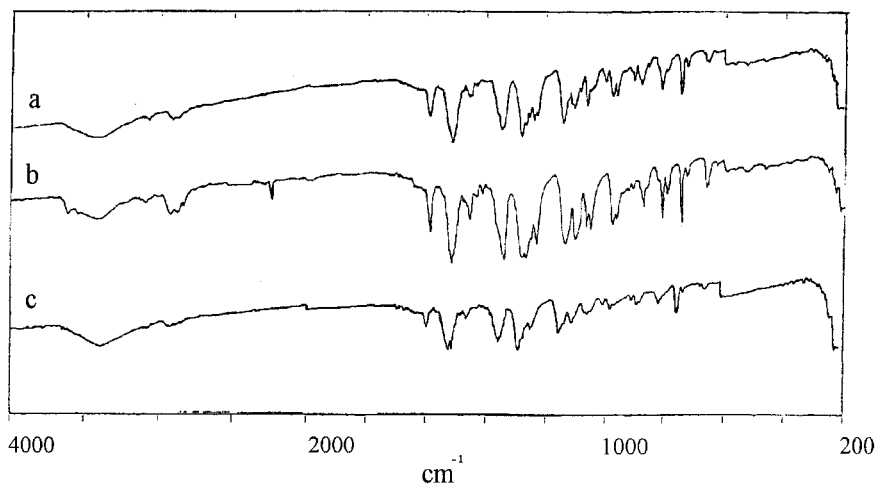


Fig. 2 Spectres d'absorption infrarouge du ligand *cis* et du complexe au néodyme: a – ligand libre; b – complexe à température ambiante; c – complexe à 105°C

Les spectres d'absorption infrarouge des différents complexes préparés présentent peu de différences entre eux. Nous avons reporté uniquement le spectre du complexe au néodyme (fig. 2b). Il diffère peu de celui du ligand libre. Cependant, l'effet de la complexation est marqué par:

- un déplacement de la bande située à 1133 cm^{-1} d'environ 5 cm^{-1} vers les petits nombres d'onde;
- un déplacement de la bande située à 1053 cm^{-1} d'environ 5 cm^{-1} dans le sens inverse;
- l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 1223 et 1043 cm^{-1} ;
- la disparition de la bande d'absorption à 990 cm^{-1} ;
- l'apparition de la bande de vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ à 2235 cm^{-1} qui indique la présence d'acétonitrile dans la structure;
- l'absence d'absorption au voisinage de 380 cm^{-1} montrant que l'ion métallique n'est pas directement lié aux atomes d'oxygène de la couronne [14, 15].

Diffraction des rayons X

Un monocristal du complexe au néodyme a été isolé. Une collecte des intensités a été réalisée sur un diffractomètre à quatre cercles (CAD4 Enraf Nonius). Cette collecte d'intensités n'a pas permis d'entamer l'étude structurale car le cristal s'est détérioré durant l'exposition aux rayons X (sigma instabilité = 0.156).

Tableau 1 Diffractogramme de poudre du complexe au néodyme; $a=8.150(20)$ Å;
 $b=20.379(6)$ Å; $c=15.937(5)$ Å; $\beta=100.87(3)^\circ$

h	k	l	$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	$d_{\text{calc}}/\text{Å}$	III_{max}
0	2	1	8.53	8.54	22
0	0	2	7.81	7.83	50
1	0	1	6.64	6.64	11
-1	2	0	6.28	6.29	12
-1	2	2	5.30	5.30	4
-1	0	3	4.80	4.80	12
1	3	1	4.75	4.75	8
0	2	3	4.644	4.644	46
0	4	2	4.272	4.270	5
1	4	1	4.038	4.041	38
-1	3	3	3.922	3.923	34
-2	0	2	3.873	3.871	62
0	4	3	3.646	3.645	17
-1	2	4	3.569	3.569	1
-2	3	1	3.493	3.488	100
2	3	0	3.449	3.448	39
0	6	0	3.400	3.396	1
-2	3	2	3.366	3.363	10
0	6	1	3.318	3.319	27
2	3	1	3.260	3.258	43
2	4	0	3.144	3.147	54
-2	4	2	3.082	3.082	35
2	3	2	2.981	2.981	20
2	4	2	2.779	2.780	13
2	3	3	2.683	2.683	3
-2	2	5	2.633	2.635	3
-1	2	6	2.549	2.547	20
-1	3	6	2.453	2.453	1
-1	8	1	2.418	2.420	6
1	6	4	2.358	2.359	2
1	2	6	2.293	2.292	3
-1	9	3	2.049	2.048	3
-4	1	2	2.022	2.023	3

Tableau 2 Diffractogramme de poudre du complexe au gadolinium; $a=8.138(3)$ Å; $b=20.373(9)$ Å; $c=15.938(5)$ Å; $\beta=100.79(4)^\circ$

h	k	l	$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	$d_{\text{calc}}/\text{Å}$	I/I_{max}
0	2	1	8.52	8.54	27
0	0	2	7.82	7.83	100
1	0	1	6.62	6.63	15
-1	2	0	6.28	6.29	10
-1	2	2	5.29	5.30	8
0	1	3	5.05	5.05	2
-1	0	3	4.80	4.80	10
0	2	3	4.64	4.64	53
0	4	2	4.26	4.26	11
1	4	1	4.04	4.04	39
-2	1	1	3.99	3.98	7
-1	3	3	3.92	3.92	24
-2	0	2	3.86	3.86	39
0	4	3	3.65	3.64	42
-1	2	4	3.57	3.57	2
-2	3	1	3.486	3.484	95
2	3	0	3.448	3.444	35
-2	3	2	3.356	3.359	11
2	0	2	3.318	3.317	25
2	3	1	3.255	3.256	38
2	4	0	3.142	3.144	48
-2	4	2	3.079	3.079	27
0	2	5	2.992	2.993	8
-1	2	5	2.984	2.984	10
2	4	2	2.781	2.780	6
-1	6	3	2.774	2.772	6
-1	7	2	2.635	2.635	3
-1	2	6	2.548	2.547	15

Les paramètres radiocristallographiques mesurés et le groupe d'espace déterminé sont les suivants:

$$a=8.149(2) \text{ Å}; b=20.378(5) \text{ Å}; c=15.937(4) \text{ Å}; \beta=100.87(3)^\circ$$

Groupe d'espace: $P2_1$ ou $P2_1/m$

Tableau 3 Diffractogramme de poudre du complexe à l'ytterbium; $a=8.134(3)$ Å;
 $b=20.358(10)$ Å; $c=15.939(6)$ Å; $\beta=100.78(4)^\circ$

h	k	l	$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	$d_{\text{calc}}/\text{Å}$	I/I_{max}
0	2	1	8.51	8.53	23
0	0	2	7.82	7.83	74
1	0	1	6.63	6.63	11
1	2	0	6.29	6.29	14
-1	2	2	5.29	5.30	6
-1	0	3	4.80	4.80	9
0	2	3	4.64	4.64	51
1	4	1	4.04	4.04	41
-2	1	1	3.99	3.98	2
-1	3	3	3.92	3.92	18
-2	0	2	3.86	3.86	48
-2	1	2	3.79	3.80	2
0	4	3	3.65	3.64	17
-1	2	4	3.56	3.57	3
-2	3	1	3.485	3.482	100
2	3	0	3.445	3.443	35
-2	3	2	3.357	3.357	16
0	6	1	3.316	3.316	39
2	3	1	3.256	3.254	50
-2	4	0	3.138	3.143	53
1	2	4	3.123	3.123	58
-2	4	2	3.079	3.077	37
-1	2	5	2.982	2.984	21
2	4	2	2.778	2.779	11
-1	2	6	2.548	2.547	28
1	6	4	2.358	2.359	2
2	4	4	2.290	2.292	3
0	4	7	2.049	2.048	5
-4	1	1	2.020	2.020	2
-1	8	5	1.972	1.972	4

Le diffractogramme de poudre a été indexé dans la maille sus-mentionnée. La liste des réflexions est consignée dans le tableau 1. Les diffractogrammes relatifs aux autres complexes (tableaux 2 et 3) ont été indexés par isotypie.

Analyse thermique du complexe au néodyme

Analyse thermogravimétrique

La courbe thermogravimétrique (fig. 3a) est réalisée à une vitesse de chauffe de $4,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Elle présente une seule variation entre 60 et 100°C attribuée à une perte de masse relative à un départ de trois molécules d'acétonitrile. Son allure est de pente curviligne au début et raide à la fin.

Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle a été réalisée à une vitesse de chauffe de $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$. On relève successivement sur la courbe (fig. 3b):

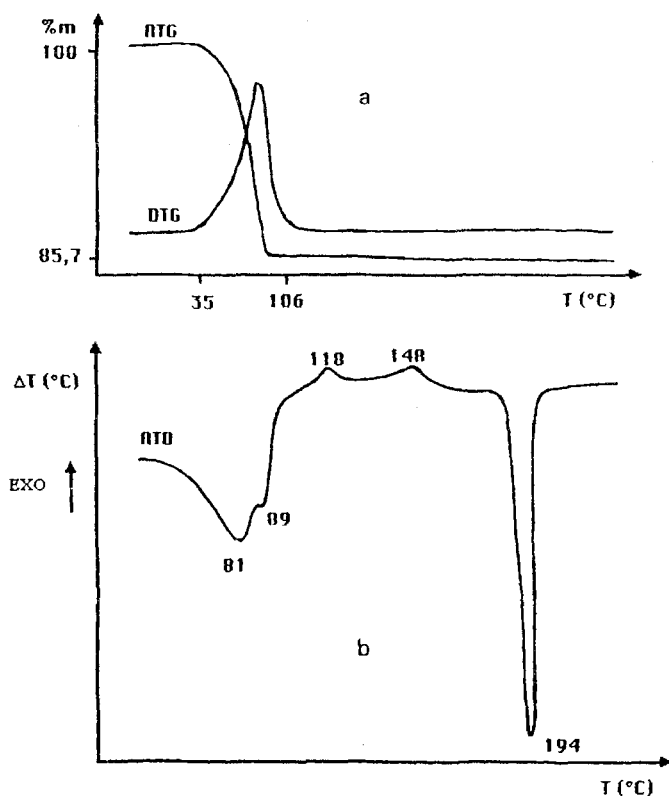


Fig. 3 Courbes thermiques du complexe au néodyme: a – ATG et DTG; b – ATD

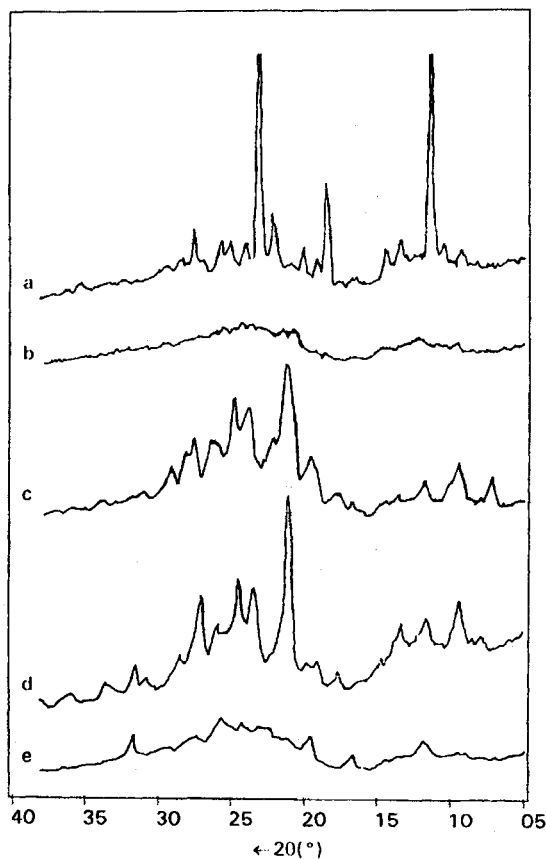


Fig. 4 DRX du complexe au néodyme traité à différentes températures: a – complexe *cis* à température ambiante; b – complexe *cis* à 105°C; c – complexe *cis* à 135°C; d – complexe *cis* à 160°C; e – complexe *trans* à 160°C

– deux premiers pics endothermiques apparaissant respectivement à 81 et à 89°C dus aux départs successifs de deux molécules d'acétonitrile par évaporation ($d\theta_{eb}(\text{CH}_3\text{CN}) = 81^\circ\text{C}$), puis d'une troisième molécule plus retenue. Ces départs successifs justifient l'allure des pentes curviligne et raide observée sur la courbe thermogravimétrique. La disparition de la bande $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ à 2235 cm^{-1} sur le spectre d'absorption infrarouge du complexe chauffé à 105°C confirme l'attribution de ces deux pics;

– un pic exothermique situé à 118°C attribué à une recristallisation du complexe. En effet le diffractogramme de poudre du complexe recuit à 105°C (fig. 4b) montre que le produit obtenu a une structure amorphe;

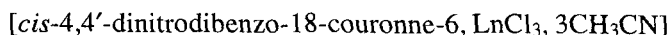
– vers 148°C, on trouve un autre pic exothermique. Il accompagne un phénomène d'isomérisation partielle *cis-trans* du ligand dans le complexe. La

mise en évidence de ce phénomène a été possible en comparant les diffractogrammes de poudre des deux complexes au néodyme recuits à 160°C, obtenus respectivement avec le ligand *cis* (fig. 4d) et avec le ligand *trans* (fig. 4e);

– un dernier pic endothermique intense à 194°C correspondant à la fusion du complexe.

Discussion

La relative instabilité, notamment à l'humidité, à la chaleur et à la lumière, des complexes préparés pourrait provenir de la différence importante de taille entre celle de la cavité de la couronne et celle de l'ion lanthanide (resp. 6 Å et 2 Å environ). Les spectres IR des complexes, peu différents de celui du ligand libre, montrent que les ions lanthanides ne se trouvent pas dans le voisinage immédiat des atomes d'oxygène de la couronne. L'ensemble des résultats obtenus par les différentes techniques expérimentales mises en oeuvre, montre que les complexes préparés sont ternaires et permet de leur attribuer la formule:



D'autre part, l'étude thermique du complexe au néodyme nous a permis de mettre en évidence l'isomérisation du ligand *cis* en *trans* vers 148°C lorsqu'il est complexé par le chlorure de terre rare. En effet, la courbe d'ATD du ligand libre (*cis*), réalisée dans les mêmes conditions, montre un seul pic (vers 192°C) attribué à la fusion du produit. La présence de l'ion de terre rare dans le complexe semble contribuer à faciliter cette transformation dont le mécanisme reste à déterminer.

Bibliographie

- 1 C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 2495.
- 2 C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017.
- 3 C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 386.
- 4 W. M. Feigenbaum et R. H. Michel, J. Polymer Sci., Part A1, 9 (1970) 817.
- 5 J. J. Christensen, D. J. Eatough et R. M. Izatt, Chem. Reviews, 74 (1974) 351.
- 6 R. B. King et P. R. Heckley, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 3118.
- 7 A. Seminara, G. Siracusa et A. Cassol, Inorg. Chem. Acta, 20 (1976) 105.
- 8 R. M. Izatt, J. D. Lamb, J. J. Christensen et B. L. Haymore, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 8344.
- 9 J. H. Burns et C. F. Baes, J. Inorg. Chem., 20 (1981) 616.
- 10 J. Massaux et J. F. Desreux, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 2967.
- 11 M. C. Almasio, F. Arnaud-Neu et M. J. Schwing-Weill, Helvetica Chimica Acta, 66 fasc. 4 (1983) 1296.
- 12 P. D. Grootenhius et P. A. Kollman, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 2152.
- 13 R. D. Hancock, J. Chem. Education, 69 (1992) 615.
- 14 N. W. Alcock, M. Ravindran et G. R. Willey, Acta Cryst., B49 (1993) 507.
- 15 T. Lu, X. Gan et M. Tan, Polyhedron, 12 (1993) 621.
- 16 T. Lu, X. Wang, M. Tan, Y. Liu, Y. Inoue et T. Hakushi, Helvetica Chimica Acta, 76 (1993) 241.
- 17 K. Hori, Y. Haruna, A. Kamimura, H. Tsukube et T. Inoue, Tetrahedron, 49 (1993) 3959.