



Comparaison de l'Indium (III) et du Thallium (III) dans les métalloporphyrines à liaison σ métal-métal

Abderrahim HABBOU^{1*} et Claude LECOMTE²

¹Laboratoire de physique des matériaux et applications des énergies renouvelables FST de Mohammedia BP 146, 20630 Mohammedia, Maroc

²Laboratoire de minéralogie cristallographie et physique infrarouge URA CNRS n°809, Université de Nancy I, Faculté des sciences, BP 23954506 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France

(Reçu le 10 Novembre 2006, accepté le 17 Avril 2007)

* Correspondance, courriel : habbouabder@yahoo.fr

Résumé

Cet article est consacré à la comparaison du caractère covalent de l'atome Indium et de l'atome de Thallium dans le complexe porphyrinique qui est l'octa (2,3,7,8,12,13,17,18) éthylporphyrine-molybdène-tricarbonyl-cyclopentadienyle : noté métal (OEP)Mo(CO)₃Cp.

Mots-clés : *Porphyrine, indium, thallium, polyèdre de coordination, rayon covalent Pauling, liaison σ métal-métal, caractère covalent*

Abstract

Comparison of the Indium (III) and the Thallium (III) in metalloporphyrins with metal-metal σ bond

This article is dedicated in comparison with the covalent character of the atom Indium and the atom of Thallium in the porphyrin complex which is the tricarbonyl(cyclopentadienyl (2,3,7,8,12,13,17,18) octaethylporphinato-molybdenum: noted metal (OEP)Mo(CO)₃Cp.

Keywords : *Porphyrin, indium, thallium, coordination polyhedron, Pauling covalent beam, metal-metal σ bond, covalent character*

1. Introduction

La complexation d'un cation métallique M^{n+} par les quatre atomes d'azote pyrroliques conduit, après élimination des deux atomes d'hydrogène à une métalloporphyrine. Dans notre cas, le cation métallique a un degré d'oxydation III. La chimie des métalloporphyrines connaît un essor remarquable et a suscité un nombre considérable de travaux [1]. Ces travaux s'inscrivaient principalement dans une démarche générale visant à élucider les fonctions de dérivées biologiques dont le site actif est l'hème, de plus certaines d'entre elles peuvent présenter des propriétés électroniques de basse dimension.

2. Conditions expérimentales et traitement des données

Nous avons déterminé les structures cristallines de deux composés métalloporphyriniques à liaison σ métal-métal [2,3] : In (OEP)Mo(CO)₃Cp et Tl (OEP)Mo(CO)₃Cp. L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué sur diffractomètre automatique à quatre cercles (CAD4-ENRAF-NONIUS), en utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du molybdène, à la température (100K) à l'aide du système à azote liquide ENRAF-NONIUS pour le composé d'indium et à la température ambiante pour le composé de Thallium. Le traitement des mesures des intensités diffractées (analyse de profil, limite du pic, centre du pic, largeur de raie, correction de Lorentz-polarisation, remise à l'échelle des intensités diffractées et analyse de variance) a été fait à l'aide de la chaîne de programmes SDP [4].

Les structures ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd, puisque les composés possèdent un atome métallique de numéro atomique Z nettement plus grand que ceux des atomes de carbone, azote ou oxygène.

La fonction de Patterson, dans la méthode de l'atome lourd, est la transformé de Fourier inverse de l'intensité diffractée. Une fois la position des atomes lourds connue, le reste de la molécule est déterminé sur les sections de séries de Fourier obtenus à partir des facteurs de structures observées, affectés de la phase calculée avec les atomes lourds pour seule contribution au facteur de structure. A la fin nous avons affiné les structures par la méthode des moindres carrés à l'aide de logiciel SHELX [5].

3. Comparaison des deux composés

Les deux composés cristallisent dans le même groupe spatial $P\bar{1}$ avec des paramètres structuraux sensiblement égaux.

	Composé d'Indium	Composé de Thallium
Formule	C ₄₄ N ₄ H ₄₉ O ₃ InMo	C ₄₄ N ₄ H ₄₉ O ₃ TlMo
a (Å)	12.679 (5)	12.883 (2)
b (Å)	13.895 (5)	14.021 (2)
c (Å)	15.239 (8)	15.350 (2)
α (°)	58.81 (4)	59.40 (1)
β (°)	59.46 (4)	59.98 (1)
γ (°)	67.85 (4)	67.61 (1)
V (Å ³)	1954.5	2036.6
R (F)	0.0302	0.0214
R _w (F)	0.0249	0.0254
G.O.F	1.258	0.464

Ces deux composés à liaison métal-métal présentent le même polyèdre de coordination à savoir une pyramide à base carrée. Pour chacun de ces composés, l'atome métallique M est pentacoordonné par les quatre atomes d'azote de la porphyrine et un deuxième atome métallique M'. **Les Figures 1 et 2** présentent les distances et angles des polyèdres de coordination des deux structures.

Dans la porphyrine d'indium les distances indium-azote sont sensiblement égales ($\langle \text{In-N} \rangle = 2.201 (2) \text{ \AA}$) et l'écart de l'atome d'indium au plan des quatre atomes d'azote est $\Delta 4\text{N} = 0.791 (1) \text{ \AA}$; il en est de même dans la porphyrine de thallium où les distances thallium-azote et $\Delta 4\text{N}$ valent respectivement $2.294 (5) \text{ \AA}$ et $1.000(1) \text{ \AA}$.

De plus les distances métal M' groupement carbonyle sont indépendantes de la nature du métal M coordonné au reste porphyrinique; en effet les distances molybdène-groupement carbonyle sont identiques dans In (OEP)Mo(CO)₃Cp ($\langle \text{Mo-CO} \rangle = 1.972(1) \text{ \AA}$) et dans Tl (OEP)Mo(CO)₃Cp ($\langle \text{Mo-CO} \rangle = 1.973(6) \text{ \AA}$).

Dans le cas de la porphyrine d'indium l'écart du métal M au plan des quatre atomes d'azote ($0.791(1) \text{ \AA}$), est inférieur à celui observé pour la porphyrine de thallium ($1.000 (1) \text{ \AA}$); ceci peut s'expliquer par le fait que le rayon covalent de l'indium est plus petit que celui du thallium.

Il est surprenant de constater que la liaison In-Mo ($2.890 (1) \text{ \AA}$) est plus longue que Tl-Mo ($2.829 (1) \text{ \AA}$). Cette observation indique que la liaison Tl-Mo présente un caractère plus covalent que la liaison In-Mo, cette hypothèse est corroborée par le fait que l'atome de

thallium se trouve plus éloigné du plan porphyrinique que l'atome d'indium impliquant une participation plus importante de ce dernier aux liaisons métal-porphyrine.

Pauling [6] a publié une table de rayons covalents. Ces rayons ont été obtenus en faisant une correction des longueurs de liaisons inter-atomiques observées dans les métaux, tenant compte de l'énergie de résonance et du degré de liaison n défini par le rapport V/L où V et L sont respectivement la valence de l'atome et le nombre de coordination. A la position proche de l'équilibre l'amplitude de l'énergie de résonance augmente entraînant une diminution de la distance inter-atomique. Cette diminution peut être exprimée par l'approximation suivante :

$$D(n) = D(1) - A \log \{ n [1 + B (V - 1)] \}$$

Où A et B sont des constantes égales respectivement à 0.7 et 0.064.

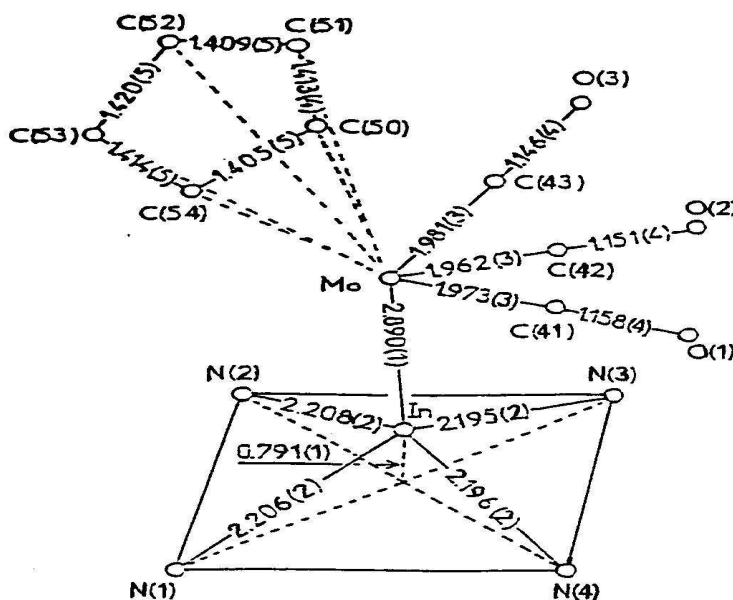


Figure 1 : Polyèdre de coordination de $In(OEP)Mo(CO)_3Cp$

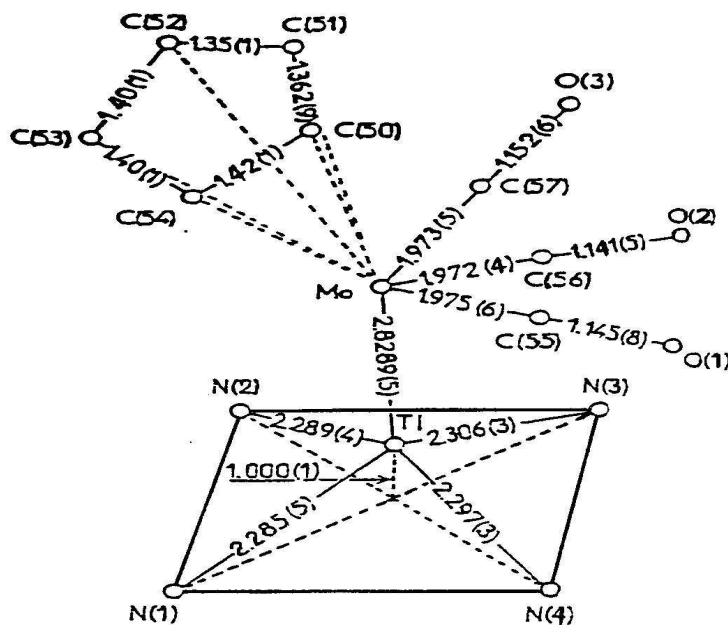


Figure 2 : Polyèdre de coordination de Tl(OEP)Mo(CO)₃Cp

Les rayons covalents de Pauling de l'indium, molybdène et du thallium sont respectivement 1.442Å, 1.371Å et 1.508Å. Comparons les distances observées aux distances calculées à l'aide de ces rayons covalents.

Métal M	Indium	Thallium
Métal M'	Molybdène	Molybdène
d _{observée}	2.890 (1) Å	2.829 (1) Å
d _{calculée}	2.813 Å	2.879 Å
d _{calc} -d _{obs}	-0.077 Å	0.050 Å

L'examen du tableau ci dessus montre que la distance observée In-Mo est supérieure à celle calculée à partir des rayons covalents de Pauling, tandis que la distance observée Tl-Mo est inférieure à celle calculée. Donc à partir des rayons covalents de Pauling, on remarque que l'atome de thallium présente dans les porphyrines un caractère plus covalent que celui de l'indium.

4. Conclusion

La comparaison des deux structures isotypes a permis d'établir que la liaison Tl-Mo a un caractère plus covalent que celle de type In-Mo. En effet la distance In-Mo est plus grande que celle de Tl-Mo, et l'atome de thallium est plus éloigné du plan porphyrinique que celui de l'indium. Ces deux observations impliquent une participation plus accentuée de l'atome d'indium au niveau des liaisons métal-porphyrine.

Références

- [1] - L. Michaudet, D. Fasseur, R. Guilard, Z. Ou, K. M. Kadish, S. Dahaoui and C. Lecomte, "Synthesis characterization and electrochemistry of bismuth porphyrins. X-ray Crystal structure of (OEP) Bi (SO₃ CF₃)", *J. Porph. Phtal.*, 3 (2000) 850-856.
- [2] - A. Habbou, C. Lecomte, P. Richard, A. Zrineh and R. Guilard, in "*Acta Cryst*", C45 (1989) 1224-1226
- [3] - A. Habbou, C. Lecomte, P. Mitaine, P. Richard, A. Zrineh and R. Guilard, "*Acta Cryst*", C45 (1989) 1226-1228
- [4] - "SDP Structure Determination Package"; Enraf-Nonius Delft, The Netherlands (1977)
- [5] - G. M Sheldrick, "SHELX76. Program for crystal structure determination", Univ of Göttingen, Federal Republic of Germany (1976)
- [6] - L. Pauling and B. Kamb, "Proc. Natl", *Acad. Sci, USA*, Vol 83 (1986) 3569-3571