

Spectres de vibration de composés $M^{II}Mo_6X_{14}$

A. ZELVERTE, S. MANCOUR et P. CAILLET*

Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique moléculaire, associé au C.N.R.S. (U.A. No. 254), Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cédex, France

(Received 17 December 1985; in final form 8 February 1986; accepted 11 February 1986)

Abstract—Infrared and Raman spectra of compounds $M^{II}Mo_6X_{14}$ with $M^{II} = Fe, Cd, Pb$ and $X = Cl$ or Br were recorded in the solid state and interpreted. It was shown that if the highest infrared frequency depends only of the nature of X , the other vibrations, especially for the three lower, are complex modes, the frequencies of which vary both with the nature of X and M^{II} . Despite this, the Raman frequencies are unaffected by the nature of M^{II} and the A_{1g} mode of the $Mo-Mo$ vibration is situated at $104 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ for all the compounds.

INTRODUCTION

Les halogénures ternaires de molybdène de type $M^{II}Mo_6X_{14}$ ($M =$ alcalino-terreux, métal de transition; $X = Cl, Br$) sont constitués de clusters octaédriques Mo_6 et d'ions M^{II} noyés dans une matrice ionocovalente d'halogènes. Différents auteurs [1-6] ont essayé de caractériser la liaison métal-métal par sa fréquence de vibration repérée dans les spectres de vibration de divers composés comportant le groupement Mo_6 ; les conclusions sont contradictoires.

Nous présentons ici les spectres d'absorption i.r. et de diffusion Raman entre 40 et 400 cm^{-1} des composés $M^{II}Mo_6X_{14}$ pour $M^{II} = Fe, Cd$ ou Pb et $X = Cl$ ou Br .

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Préparation des composés

1a. *Produits de départ.* Le chlorure $MoCl_3$ est préparé par chauffage à 400°C , pendant 24 h, d'un mélange stoechiométrique: $3 MoCl_3$ (Merck, Lab.) + $2 Mo$ (Climax Molybdenum Corp. 99,98 %) placé en tube de Pyrex scellé sous vide de 10^{-2} torr. Le chlorure $MoCl_2$ est obtenu par dismutation de $MoCl_3$ entre 550 et 700°C .

Le bromure de molybdène $MoBr_2$ est produit par action directe des vapeurs de brome (Merck, *Pro Analysis*) entraînés par un courant d'azote sur du molybdène à 670°C .

Les halogénures métalliques (Merck, *Pro Analysis*) sont déshydratés: les chlorures sous courant de HCl à 180°C , les bromures sous atmosphère inerte à 130°C .

1b. *Halogénures $M^{II}Mo_6X_{14}$.* Ces composés déjà décrits par POTEL [7] sont préparés selon la technique décrite par VON SCHNERING pour $HgMo_6Cl_{14}$ [8].

Les halogénures de cadmium et de plomb sont préparés à partir des mélanges $6 MoX_2 + M^{II}X_2$ ($M^{II} = Cd, Pb$; $X = Cl$ ou Br) qui sont broyés, pastillés, puis introduits dans des tubes de silice scellés sous vide dynamique de 10^{-2} torr. Les tubes scellés sont ensuite chauffés à des températures de $850-1000^\circ\text{C}$, suivant les mélanges, pendant 24-48 h. Les composés du fer sont obtenus dans les mêmes conditions à partir de mélanges $Mo + 11 MoX_2 + 2 FeX_3$.

Les composés obtenus sont caractérisés par leurs diagrammes de diffraction X: ils sont conservés en atmosphère sèche.

2. Appareils et techniques expérimentales

Les spectres i.r. ont été enregistrés sur un interféromètre de type Michelson RIIC. Les composés étudiés sont finement

broyés et additionnés à 60 mg de polyéthylène (Merck, pour spectroscopie); l'ensemble est pastillé sous atmosphère inerte à 300 kg/cm^2 . La résolution finale obtenue est de 3 cm^{-1} . Les spectres Raman ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Dilor RTI 30 à triple monochromateur couplé avec un micro-ordinateur Apple II. L'échantillon, placé dans un capillaire de 1 mm de diamètre, est éclairé par un laser Spectra-Physics, soit à argon ionisé utilisé à une puissance de 50 mW, soit à hélium-néon utilisé à 20 mW. Nous avons utilisé la technique "rétro-Raman" car la majorité des composés sont colorés et relativement absorbants. La précision est de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

RESULTATS

1. Structure cristalline et dénombrement des vibrations

Tous ces composés $M^{II}Mo_6X_{14}$ cristallisent dans le système cubique, groupe d'espace $Pn\bar{3}-T_h^2$, avec quatre molécules par maille primitive [7]. Ils sont constitués d'un cluster octaédrique Mo_6 entouré par huit ligandes "internes" X^i qui coiffent chaque face de l'octaèdre Mo_6 et qui conduisent au "cube-octaèdre" $[Mo_6X_8^i]$. Les six ligandes X^a ($a =$ apical) se positionnent sur les axes quaternaires de l'octaèdre; un motif $[Mo_6X_8^i]X_6^a$ est représenté sur la Fig. 1. Dans le cristal ces motifs possèdent la symétrie S_6 , mais la déformation par rapport à la symétrie maximale O_h est très faible [7]. Le métal divalent est entouré octaédriquement par six halogènes X^a appartenant à six motifs $[Mo_6X_8^i]X_6^a$ différents. Cet octaèdre $M^{II}X_6$ possède également, dans le cristal, une symétrie S_6 très proche

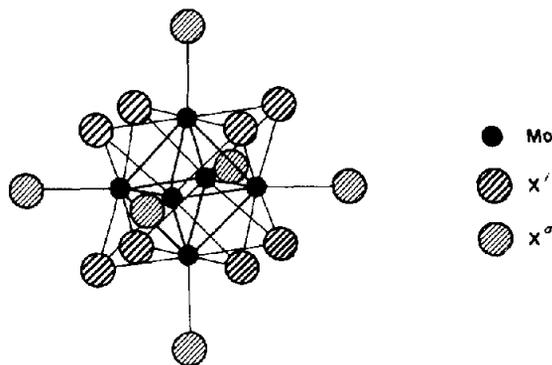


Fig. 1. Motif $[Mo_6X_8^i]X_6^a$ de symétrie O_h .

*Auteur à qui toute documentation doit être adressée.

de O_h . On voit donc que les halogènes X^a sont, dans le cristal, liés aussi bien au molybdène qu'au métal M^{II} .

Le dénombrement des vibrations pour quatre "molécules" $M^{II}Mo_6X_{14}$ dans la maille primitive conduit, dans le groupe facteur T_h , à la représentation suivante:

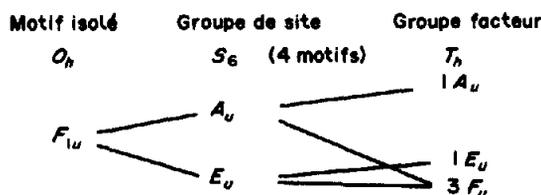
$$\Gamma = 10 A_g + 10 E_g + 30 F_g + 11 A_u + 11 E_u + 32 F_u.$$

Les cinquante vibrations de type g sont actives en Raman tandis que les 32 F_u sont actives en i.r.

Pour pouvoir interpréter complètement les spectres, ces vibrations doivent être corrélées aux vibrations internes des motifs présents dans le cristal; or il n'existe pas de "molécule" $M^{II}Mo_6X_{14}$ isolée. Les vibrations du cristal seront donc reliées à celles d'un motif $|Mo_6X_8|X_6^a$ et du métal M^{II} . Il faut noter, d'une part, que les vibrations $Mo-X^a$ sont également des vibrations $M^{II}-X^a$ puisque les X^a sont liés à la fois à Mo et M^{II} , et, d'autre part, que les vibrations du métal M^{II} sont des mouvements par rapport aux X^a , donc des vibrations $M^{II}-X^a$, et aussi $Mo-X^a$ comme nous venons de le voir.

La table de corrélation des vibrations des motifs $|Mo_6X_8|X_6^a$ est donné dans le Tableau 1.

Un ion M^{II} isolé possède trois degrés de liberté correspondant aux trois translations, ce qui, en symétrie cubique O_h , correspond à F_{1u} . Dans le solide, ces translations conduisent à une vibration pour laquelle nous avons la table de corrélation:



L'addition des vibrations internes de $|Mo_6X_8|X_6^a$, de M^{II} et des vibrations externes est bien identique à la représentation Γ .

En conclusion, pour une "molécule" isolée $M^{II}Mo_6X_{14}$, on attend avec la symétrie maximale O_h :

$$3 A_{1g} (R) + 3 E_g (R) + 2 F_{1g} + 4 F_{2g} (R) + 1 A_{2u} + 1 E_u + 6 F_{1u} (i.r.) + 3 F_{2u},$$

ce qui correspond bien aux $3N-6 = 57$ degrés de liberté de ce groupement. On doit donc observer dans les spectres dix raies Raman correspondant toutes à $|Mo_6X_8|X_6^a$ et six bandes i.r. dont cinq correspondent à $|Mo_6X_8|X_6^a$ et une à $M^{II}(-X^a)$. Des dédoublements, dus à l'abaissement de la symétrie $O_h \rightarrow S_6$, pourront apparaître pour les vibrations de type F et des vibrations inactives pourront devenir actives, tandis que la symétrie cristalline devrait amener une multiplication de toutes les raies et bandes observées.

2. Spectres d'absorption infrarouge

Les six vibrations actives en i.r. peuvent, en première approximation, être interprétées comme: cinq vibrations d'élongation: $\nu Mo-Mo$, $\nu Mo-X^i$, $\nu' Mo-X^i$, $\nu Mo-X^a (+ \nu M^{II}-X^a)$ et $\nu M^{II}-X^a (+ \nu Mo-X^a)$ et une vibration de déformation $\delta MoX^a (-M^{II})$; ces vibrations doivent correspondre aux absorptions les plus intenses observées dans le spectra, et peuvent être dédoublées.

Les fréquences et les intensités relatives des bandes i.r. observées sont données dans le Tableau 2 qui précise également les attributions.

Vers les plus hautes fréquences, on observe tout d'abord une bande intense, large, et présentant un dédoublement pour les trois bromures; elle est située vers 320 cm^{-1} pour les chlorures et 240 cm^{-1} pour les bromures et n'est pas modifiée par la nature du métal M^{II} , cette bande est donc attribuée sans ambiguïté à $\nu Mo-X^i$.

Deux autres bandes intenses apparaissent vers $220-270 \text{ cm}^{-1}$ pour les chlorures et $150-170 \text{ cm}^{-1}$ pour les bromures. Les fréquences en sont légèrement diminuées lorsque la masse de l'élément M est augmentée. Si l'une peut être attribuée à $\nu Mo-X^a (+ \nu M^{II}-X^a)$, l'autre ne saurait être $\nu' MoX^i$, pourtant attendue dans cette zone spectrale, puisque la fréquence varie avec la nature de M^{II} . On doit donc considérer qu'il existe un couplage entre ces deux vibreurs et que chaque mode normal à 260 cm^{-1} (170 cm^{-1} pour les bromures) aussi bien qu'à 230 cm^{-1} (140 cm^{-1} pour les bromures) fait intervenir à la fois $\nu' Mo-X^i$ et νMoX^a .

Dans le domaine spectral qui s'étend à des fréquences plus basses, on remarque que toutes les fréquences

Tableau 1. Corrélation des vibrations d'un groupement $|Mo_6X_8|X_6^a$

Motif isolé	Groupe de site	Groupe facteur
O_h	S_6	T_h (4 motifs par maille)
$3 A_{1g}$	$9 A_g$	$9 A_g$
$3 E_g$	$9 E_g$	$9 E_g$
$2 F_{1g}$	$9 E_g$	$27 F_g$
$4 F_{2g}$	$9 E_g$	$27 F_g$
$1 A_{2u}$	$9 A_u$	$9 A_u$
$1 E_u$	$9 A_u$	$9 E_u$
$5 F_{1u}$	$9 E_u$	$27 F_u$
$3 F_{2u}$	$9 E_u$	$27 F_u$

Tableau 2. Spectres d'absorption infrarouge de composés $M^{II}Mo_6X_{14}$ *

Attribution	$FeMo_6Cl_{14}$	$CdMo_6Cl_{14}$	$PbMo_6Cl_{14}$	$FeMo_6Br_{14}$	$CdMo_6Br_{14}$	$PbMo_6Br_{14}$	
$\nu Mo-X^i$	373 f 317 TF†	375 f 325 TF	375 f 325 TF	{ 246 TF 240 TF 200 tf	{ 247 TF 242 TF 200 ep	{ 244 TF 240 TF 198 tf	
$\nu Mo-X^a (+ \nu Mo-X^i)$	263 TF 245 F	259 F 253 F	249 F	174 m	171 F	164 m	
$\nu Mo-X^i (+ \nu Mo-X^a)$	225 F 205 tf	230 m 205 tf	225 F 205 tf	162 m	154 F	148 F	
Modes complexes	{ ($\delta Mo-X^a$) + ($\nu Mo-Mo$)	184 m	183 m	183 tf	134 F	124 m	95 F
		173 F	168 F	137 F	118 F	115 m	76 f
		163 ep	157 ep	125 ep			
				90 tf 76 tf			
	{ + ($\nu M^{II}-X^a$)	120 m	100 F	57 m	86 m	70 f	54 tf 46 f
Externe	111 m	77 F	53 m	76 tf	59 f	43 f	

* Les nombres d'onde des maxima d'absorption sont donnés en cm^{-1} .

†TF: très fort; F = fort; m = moyenne; f = faible; tf = très faible; ep: épaulement.

sont abaissées quand la masse de M^{II} est augmentée, nous en déduisons que tous ces modes de vibrations font intervenir M^{II} et/ou X^a auquel M^{II} est lié. Il n'existe donc pas de vibration F_{1u} $\nu MoMo$ caractéristique du cluster Mo_6 dans les composés $M^{II}Mo_6X_{14}$ vibration que COTTON *et al.* [2] avait située à $220 cm^{-1}$, MATTES [4] vers $100 cm^{-1}$ et FEDOROV et KIRIK [6] à $110 cm^{-1}$. En conséquence, les trois bandes intenses situées en-dessous de $200 cm^{-1}$ pour les chlorures, et de $140 cm^{-1}$ pour les bromures, sont attribuées respectivement à des modes complexes contenant $\nu Mo-Mo$, $\nu M^{II}-X^a$ et δMoX^a . Les bandes qui apparaissent aux plus basses fréquences correspondent à un mode externe.

Quelques autres bandes apparaissent dans le spectre toujours avec des intensités faibles, il s'agit vraisem-

blablement de fréquences A_{2u} , E_u ou F_{2u} devenues actives par abaissement de symétrie.

3. Spectres de diffusion Raman

Les fréquences des raies Raman observées pour les composés étudiés sont données dans le Tableau 3 ainsi que nos attributions. Ces dernières sont faites à partir des résultats obtenus sur des monocristaux de $CdMo_6Cl_{14}$ et $CdMo_6Br_{14}$ étudiés suivant diverses polarisations [9]. La vibration située à $106 cm^{-1}$ pour $PbMo_6Cl_{14}$ est attribuée à la fois aux modes F_{2g} $\delta Mo-Cl^a$ et A_{1g} $\nu Mo-Mo$. En effet, le premier mode qui passe de 124 à $114 cm^{-1}$ quand on remplace le fer par le cadmium doit, en toute logique, se retrouver pratiquement à la fréquence du second mode quand on aura substitué le cadmium par le plomb.

Tableau 3. Spectres de diffusion Raman de composés $M^{II}Mo_6X_{14}$ *

Attribution	Symmetric	$FeMo_6Cl_{14}$	$CdMo_6Cl_{14}$	$PbMo_6Cl_{14}$	$FeMo_6Br_{14}$	$CdMo_6Br_{14}$	$PbMo_6Br_{14}$
$\nu Mo-X^i$	A_{1g}	331 TF†	370 f 328 TF	367 tf 324 TF	216 TF 210 f	215 TF	215 TF
$\nu Mo-X^i$	E_g	302 m 277 ep	305 m 277 tf	310 m 275 tf			
$\nu Mo-X^i$	F_{2g}	{ 270 m 256 TF	{ 267 tf 255 TF	253 F	{ 180 F 175 m	{ 180 F 172 tf	{ 180 F 174 f
$\nu Mo-X^a$	A_{1g}	224 m	223 m	222 f	149 f	148 f	148 f
$\nu Mo-X^i$	F_{2g}	208 m	207 f	206 f	135 m	135 F	135 m
$\nu Mo-X^a$	E_g	202 f	200 f	200 tf	130 m	129 m	130 m
$\nu Mo-Mo$	E_g	190 tf	187 tf	191 tf			
$\nu Mo-Mo$	F_{2g}	157 F	{ 159 ep 150 m	143 m	99 tf	91 f	93 tf
$\delta Mo-X$	F_{2g}	124 TF	114 F		82 F	77 F	77 F
$\nu Mo-Mo$				106 m			
Modes externes	{ A_{1g} F_{2g} E_g A_{1g}	108 m	107 f		103 f	100 f	101 m
		88 m	88 m	86 m	59 f	58 m	59 m
		33 m	32 m	31 f	23 tf	23 m	23 tf

* Les nombres d'onde des raies de diffusion sont donnés en cm^{-1} .

†Voir Tableau 2.

Dans les spectres de diffusion Raman, on remarquera que, si les fréquences des différents modes de vibration sont très sensibles à la substitution du chlore par le brome, par opposition la nature du métal M^{II} n'a que peu d'influence sur les fréquences de vibration, contrairement à ce que l'on pouvait observer en i.r.. On notera même que la vibration A_{1g} ν Mo-Mo se produit à $104 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, quel que soit le composé étudié. On peut donc conclure que, d'une part le mode de vibration situé vers 104 cm^{-1} représente bien la vibration A_{1g} ν Mo-Mo, et que d'autre part ce mode est le seul qui puisse servir à tester la présence d'un cluster octaédrique Mo_6 dans les composés de ce type.

CONCLUSION

Nous avons déterminé, et totalement interprété, les spectres Raman et i.r. pour six composés de formule générale $M^{II}Mo_6X_{14}$ ($X = Cl, Br$). Les résultats s'expliquent par l'existence, dans le cristal, de groupements $[Mo_6X_8]X_6^2$ de symétrie S_6 proche de O_h —les X^a étant liés à la fois aux molybdènes et au métal M^{II} —et non pas à partir d'un réseau cristallin tridimensionnel. A l'exception du mode de vibration ν Mo- X^a F_{1u} situé à 320 cm^{-1} pour les chlorures et 240 cm^{-1} pour les

bromures, et du mode ν Mo-Mo A_{1g} situé à $104 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ pour tous les composés, tous les autres modes sont complexes et font intervenir les différents vibrateurs Mo-Mo, Mo- X^a , Mo- X^a et M^{II} - X^a .

Remerciements—Nous remercions très vivement Monsieur le Professeur NGUYEN QUY DAO qui nous a autorisés à utiliser le spectrophotomètre Raman de son laboratoire à l'Ecole Centrale, ainsi que Monsieur MICHEL JOUAN pour son aide très précieuse lors de la réalisation des spectres Raman.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. J. H. CLARK, D. L. KEPERT, R. S. NYHOLM et G. A. RODLEY, *Spectrochim. Acta* **22**, 1697 (1966).
- [2] F. A. COTTON, R. M. WING et R. A. ZIMMERMAN, *Inorg. Chem.* **6**, 11 (1967).
- [3] D. HARTLEY et M. J. WARE, *Chem. Commun.* 912 (1967).
- [4] R. MATTES, *Z. anorg. allgem. Chem.* **357**, 31 (1968).
- [5] H. SCHÄFER et H. PLAUTZ, *Z. anorg. allgem. Chem.* **389**, 57 (1972).
- [6] V. E. FEDOROV et S. D. KIRIK, *Zh. Strukt. Khim.* **17**, 1044 (1976).
- [7] M. POTEL, Thèse Doctorat d'Etat, Rennes (1981).
- [8] H. G. VON SCHNERING, *Z. anorg. allgem. Chem.* **385**, 75 (1971).
- [9] S. MANÇOUR, P. CAILLET, M. JOUAN et NGUYEN QUI DAO, *J. Raman Spectrosc.*, sous presse.