SYNTHESE ET ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE, RAMAN ET MÖSSBAUER DE DERIVES DU TYPE SnR₂A ET (SnR₂Cl) ₂A (R=Me, Bu; A=SeO₃, CH₃PO₃, CO₂CH₂PO₃H, HPO₄)

Aminata DIASSE-SARR et Libasse DIOP *

Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique Département de Chimie Faculté des Sciences et Techniques Université Cheikh Anta Diop de Dakar Sénégal

(Reçu le 14 octobre 1998 - Révisé le 07 décembre 1999)

Abstract: Synthesis, infrared, Raman and Mössbauer data of eight derivatives of general formulae SnR₂A and (SnR₂Cl)₂A (R=Me, Bu: A=SeO₃, CH₃PO₃, CO₂CH₂PO₃H, HPO₄) have been reported. On the basis of these spectroscopic data polymeric structures containing trans coordinated SnR₂ residue have been suggested, the oxyanions behaving as bichelatant ligands.

Mots clés: diorganostannique, oxoanions, Infratouge, Raman, Mössbauer, polychélatant

I - INTRODUCTION

Si les oxoanions tétraèdriques tels que le sulfate, le perchlorate et le seleniate ont été largement étudiés^[1], peu de travaux ont été effectués sur les oxoanions pyramidaux tels que le sélénite, l'iodate, le phosphite, les phosphinates, etc. Les dérivés diorganostanniques sont connus pour leur activé biologique et ont suscité beaucoup de recherches ces dernières années^[2-6].

Dans la continuité de nos travaux réalisés sur les oxoanions^[7-14]et sur les composés organostanniques^[15-19], nous reportons ici la synthèse et l'étude par spectroscopie infrarouge, Raman et Mössbauer de nouveaux dérivés diorganostanniques de formule générale SnR₂A et (SnR₂Cl)₂A.

II - PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse des ligandes

Les sels L₁=(Me4N)₂SeO₃.1/2H₂O; L₂= (Me₄N)HO₃PMe.7/2H₂O; L₃=(Me₄N)HO₃PCH₂CO₂H.₂H₂O, L4= (Me₄N)H₂PO₄.H₂O ont été obtenus en mélangeant dans la stéochiométrie 2:1 ou 1:1 une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium Me₄NOH (20%) avec les acides H₂SeO₃, H₂O₃PMe, H₂O₃PCH₂CO₂H ou H₃PO₄ (d'origine Merck). La solution obtenue, agitée pendant plusieurs heures est mise à l'étuve à 60°C. La poudre blanche récupérée est recristallisée dans l'éthanol absolu puis séchée sur P₂O₅.

Synthèse des dérivés:

Le mélange de solutions éthanoliques de ces sels (L_1-L_4) avec une solution alcoolique de $SnR_2Cl_2(R=Me,Bu)$ dans la stéochiométrie 1:1, 2:1 ou 1:2, donne un précipité blanc qui, agité pendant une heure est récupéré par filtration et lavé à l'éthanol à chaud.

Les analyses élémentaires effectuées au "Service Central d'Analyses", C.N.R.S., Vernaison France sont reportées sur le tableau I.

Derivés stéochiométrie lig	g./metal	%C	%Н	%N ou %Cl	%Sn
(Me ₄ N) ₂ SeO ₃ .1/2H ₂ O	(L1)	34,69(34,50)	9,17(9,00)	9,52(9,65)	
(Me4N)HO3PCH3.7/2H	20 (L ₂)	25,86(25,85)	9,91(9,65)	6,03(6,24)	
(Me ₄ N)HO ₃ PCR ₂ CO2	H.2H ₂ O(L3)	28,91(28,60)	8,03(8,08)	5,62(5,48)	•
(Mc4N)H2PO4.H2O	(LA)	25,29(25,10)	8,46(8,35)	7,40(7,30)	-
SnMe ₂ SeO ₃	(1:1) (1)	08,70(08,89)	2,17(2,07)	-	43,05(43,24)
SnBu ₂ SeO ₃	(1:1) (II)	26,69(26,96)	5,00(5,07))		30,07(30,43)
SnMe22CH3PO3	(2:1) (111)	14,83(14,92)	3,70(3,81)		48,90(48,67)
SaBu ₂ CH ₃ PO ₃	(2:1) (IV)	33,05(33,15)	6,42(6,58)		36,33(36,20
SnMe ₂ HO ₃ PCH ₂ CO ₂	(1:1) (V)	16,74(16,85)	3,13(3,20)		41,40(40,99)
SnBu ₂ HO ₃ PCH ₂ CO ₂	(1:I) (VI)	32,37(32,56)	5,66(5,82)	-	32,01(32,12)
(SnBu ₂ Cl) ₂ SeO ₃	(1:2) (VU)	28.94(28.96)	5,42(5,47)	10,70(10,56)	35,78(35,63)
(SnMc2Cl)2HPO4	(1:2) (VIII)	(0,34(10,34)	2,80(2,95)	15,28(15,30)	51,11(51,20)

[%] Calculé(% expérimental)

Les spectres infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 580 (4000-200cm⁻¹) ou d'un spectromètre F.T.I.R. Nicolet 5300 (600-50cm⁻¹), en utilisant des fenêtres en iodure de césium ou en polyéthylène. Les spectres Raman ont été enrégistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Dilor Omars 89.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à l'Université Catholique de Louvain la Neuve (Belgique) et à l'Université de Padova (Italie) en utilisant une source de $Ca^{119}SnO_3$ en accélération constante (15mCi, New England Nuclear) ; la source est maintenue entre 80 et 100K. En utilisant un programme adéquat le spectre expérimental est calculé et les paramètres ΔEq (éclatement quadripolaire) et δ (déplacement isomérique) sont déterminés.

III - RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les données infrarouge et Raman sont reportées sur le tableau 2. *Etude par spectroscopie infrarouge*

L'éclatement de v3 et v4 en deux composantes sur les spectres infrarouge des dérivés SnR₂SeO₃ (R=Me, Bu) et (SnBu₂Cl)₂SeO₃ indique une symétrie Cs ou C1 du sélénite.

L'apparition d'une bande de faible intensité correspondant à vs SnC₂ sur le spectre infrarouge de SnBu₂SeO₃ est une indication de la présence d'un groupement SnC₂ linéaire (symétrie Dh) alors que l'apparition de vs SnC₂ sous forme de bande moyenne ou intense sur le spectre infrarouge des autres dérivés indique un groupement SnC₂ non linéaire (symétrie C₂v). L'attribution des bandes d'absorption infrarouge est confirmée par les raies des spectres Raman. Par exemple, la vibration vs SnC₂ apparaît sous forme de raie très intense sur le spectre Raman alors que la vibration vas SnC₂ apparaît très faible; si on considère le composé II la bande très faible en infrarouge dûe à vs SnC₂ correspond à une raie intense en Raman (la bande moyenne à 551 cm-1 n'a pas de correspondant sur le spectre Raman et ne peut être attribuée à vs SnC₂).

Les vibrations relatives aux groupements SnR₂ sont localisées à partir des spectres des composés SnR₂Cl₂.(27)

	1	π	נמ	IV	V	ΥÜ	VII	VW
νOH	-	-"-	÷		27271	26541	-	3255I 2361 (
vC02	-	•			1701F 1555tF	1741u ^c 1560m	-	-
SOH	-				1300F	1250ép		-
v XO 3	847m 738tF 700tF	830F 760UF 6601F	11356p 1105u? 1040uF 1030uF	1105tF 1080ép 1060ép 1025ép	1209tF 1130tF 1034F	1273tF 1126tF 1016F	840m 750นF 700นF	1128iP 1062F 1026F
∨РОН	•	-	-	-	929m 900m	879m		883m
δРОН	-	-			445m	43700		445m
vPC	•	-	890m	885m 875m	858m	812f		-
δхоз	5051F 432m 3751F	551m 474F 361tF	560m 470F 370m	560m 520m 490m 470m 445m	555m 480m	557m	495F 475m 382m	510F 419m 372m
vasSnC2	582m (577f)	630m (625m)	585m (582m)	680m (675m)	588m (580m)	628m (616f)	630m (626m)	588m (587f)
∨sSnC2	530m (527F)	590rf (592F)	520F (532F)	620F (615F)	526m (523m)	600m (601m)	600m (604m)	545m (540tF)
vSnQ	229m	289та	300m 240m	281m	230m	229то	230ср	230m

l= large tF= très forte F=Forte m=moyenne ép=épaulement f=faible tf=très faible

Sur les spectres infrarouge des dérivés III et IV δPC +ρPO3 est localisée à 345cm⁻¹ et 350cm⁻¹, ρCH3 à (785cm⁻¹, 775cm⁻¹) et 780cm⁻¹ respectivement : pour les dérivés VII et VIII vSnCl est localisée à 264cm⁻¹ et 291cm⁻¹ respectivement.

Les valeurs entre parenthèses sont des fréquences Raman

III - 1. Etude par spectroscopie Mössbauer

Les résultats Mössbauer sont reportés sur le tableau 3.

La valeur de l'éclatement quadripolaire ΔEq supérieure à 4mm/s dans le dérivé SnBu₂SeO₃ (II) indique une trans coordination du groupement SnR₂ et un environnement octaèdrique autour de l'étain comme dans SnBu₂SO₄ [ΔEq=4,78mm/s^[19]]. Les valeurs des éclatements quadripolaires des dérivés I, V et VIII sont similaires à celles de SnMe₂(NCS)₂ [ΔEq= 3.87mm/s^[20]] et sont supérieures à celle de

SnMe₂Cl₂[Δ Eq=3.55mm/s^[21]], dérivés dans lesquels l'environnement autour de l'étain est octaèdrique et les groupements SnMe₂ non symétriquement trans coordinés et non linéaires.

Les éclatements quadripolaires du dérivé III d'une part, des dérivés IV et V d'autre part sont respectivement légèrement supérieurs à celui de SnMe₂Cl₂^[21] et SnBu₂Cl₂[ΔEq.=3.40mm/s^[22]]; SnMe₂Cl₂, SnBu₂Cl₂ ont une structure polymère avec une trans coordination dissymétrique des groupements SnR₂. Les valeurs relativement faibles des éclatements quadripolaires de ces dérivés [quand même supérieures à 2,4mm/s limite supérieure des résidus SnR₂ tétraèdriques^[23]] sont surement dues à la présence de groupements SnC₂ coudés comme dans SnMe₂(ONMeCOMe)₂ [ΔEq.=3.31mm/s^[24]], composé dans lequel l'angle SnC₂ est égal à 146°.

La valeur de l'éclatement quadripolaire du dérivé VII [ΔEq=3.85mm/s] est supérieure à celle de SnBu₂Cl₂⁽²²⁾ et à celle de SnBu₂ClMe₂AsO₂[ΔEq=3.33mm/s^[18]] qui ont une structure polymère avec des étains à environnement octaèdrique, une trans coordination dissymétrique du groupement SnBu₂ avec deux distances SnO différentes et deux distances SnCl différentes

Derivatives	δ.(mm/s)	ΔEq(mm/s)	Ĺ
SnMe ₂ SeO ₃ (I)	1,27	3,70	0,95
$SnBu_2SeO_3$ (II)	1,48	4,18	1,01
SnMe ₂ CH ₃ PO ₃ (III)	1,08	3,33	0,89
$SnBu_2CH_3PO_3$ (IV)	1,37	3,29	0,89
SnMe ₂ HO ₃ PCH ₂ CO ₂ (V)	1,22	3,83	1,02
SnBu ₂ HO ₃ PCH ₂ CO ₂ (VI)	1,21	3,38	0,91
(SnBu ₂ Cl) ₂ SeO ₃ (VII)	1,61	3,85	0,97
$(SaMe_2Cl)_2HPO_4$ (VII)	1,18	3,64	0,88

Les données infrarouge, Raman et Mössbauer permettent de conclure à une structure de type infini avec des oxoanions bichélatants, des groupements SnR₂ trans coordinés pour les dérivés SnR₂A, l'environnement autour de l'étain étant un octaèdre régulier pour le dérivé II et un octaèdre déformé pour les autres dérivés (Figures 1 et 2- nous avons représenté sur la figure 1 le cas de l'octaèdre déformé).

Dans les dérivés V et VI la bichélation fait intervenir les oxygènes chargés liés au phosphore et les oxygènes du groupement acétyl [compte tenu de la force des acidités, le proton restant est porté par l'oxygène lié au phosphore comme reporté dans Ca HO₃PCH₂CHOH-CO₂.4H₂O[²⁵].

Pour les dérivés VII et VIII, le groupement SnR₂ est dissymétriquement trans coordiné d'une part par les oxoanions bichélatants et d'autre part par les chlorures pontants (Figures 3a et 3b) comme dans SnBu₂ClMe₂AsO₂ [18].

Nous n'avons pas considéré un environnement pentagonal autour de l'étain dans tous ces dérivés parce que toutes les valeurs de éclatements quadripolaires sont supérieures à celles reportées pour des composés contenant des étains à environnement pentagonal [entre 3,02mm/s et 3,24mm/s[²⁶]].

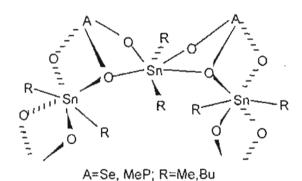


Figure 1

Figure 2

Figure 3a

Figure 3b

IV - CONCLUSION

Dans tous ces dérivés, les oxoanions se comportent comme polychélatant donnant des structures polymères contenant des étains à environnement octaèdrique.

Remerciements: Nous remercions les Professeurs M. Vidali et U.

Russo (Université de Padova-Italie), A. Sanchez-Diaz (Université de Santiago de Compostela-Espagne), B. Mahieu (Université Catholique de Louvain la Neuve-Belgique) pour leur soutien matériel et l'Académie des Sciences du Tiers Monde (TWAS)(Trieste-Italie) pour soutien financier (Grant Number 93318RG/AF/AC).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. J. HATHAWAY, "Comprehensive Coordination Chemistry", Pergamon Press 1st ed., 413 (1980)
- [2]-S.J.BLUNDEN, P.A.CUSACK ET R.HILL, The Industrial Use of Tin Chemicals, Royal Society of Chemistry, London, 1985
- [3]-C.J.EVANS ET S.KARPEL, J. Organomet. Chem.Library, 16, "Organotin compounds in Modern Technology", Elsevier, Amsterdam, 1985
- [4]-M.GIELEN, in Tin as Vital Nutrient: Implications in cancer prophylaxis and other physiological processes, Anutumour Active Tin Compounds, N.F. Cardarelli(Ed.), CRC Press, Chapiter 13(1986)
- [5]- I OMAE, J. Organomet. Chem. Library, 21, Organotin Chemistry, Elsevier, Amsterdam, (1989)
- [6]- I. HAIDUC ET C.SILVESTRU, Main Group Metal Compounds, Organometallics in Cancer Chemiotherapy, Vol.1, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1989).
 - [7]-O.SARR ET L.DIOP, Bull. Chem. Soc. Ethiop., 4,137(1990)
 - [8]-A.S.SALL ET L.DIOP, Inorg. Chim. Acta, 171, 53(1990)
 - [9]-O.SARR ET L.DIOP, Spectrochim. Acta, 46A,8,1239(1990)
- [10]-A.S.SALL, A.DIASSÉ, O.SARR ET L.DIOP, Main Group Met.Chem., 15,6,265(1992)
- [11]-O.Guèye, H.Qamar, O.Sarr et L.Diop, C.A.Diop et U.Russo, Polyhedron 12,10,1245 (1993)

- [12]-D.DE BARROS, A.S.SALL, O.GUÈYE ET L.DIOP, Bull. Chem. Ethiop., 7(2), 113(1993)
 - [13]-A.DIASSÉ-SARR ET L.DIOP, J.S.O.A. Chim., 001, 85(1996)
 - [14]-M.SIDIBÉ ET L.DIOP J.S.O.A. Chim., 003,21(1997)
- [15]-C.A.K.DIOP, M.LAHLOU, L.DIOP, B.MAHIEU ET U.RUSSO, Main Group Met. Chem. 20,10 (1997)
- [16]-A.Diassé-Sarr, L.Diop, M.F.Mahon et K.C.Mollloy, Main Group Mel.Chem., 20,4,223 (1997)
- [17]- L.Diop, M.F.Mahon, K.C.Mollloy et M.Sdibé, Main Group Met. Chem., 20, 10, 649 (1997)
- [18]-M.Sidibé, M.Lahlou, L.Diop et M.Mahieu, *Main Group Met.Chem.*, 21,10,605 (1998)
- [19]-G. M. BANCROFT ET R. H. PLATT, "Mössbauer spectra of inorganic compounds: Structure and Bonding" dans "Advanced Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol 15, Edited by H. J. Emelus and A. G. Sharpe, Academic Press, New york, 141(1972)
 - [20]-B.GASSENHEIMER ET R.H. HERBER, Inorg. Chem., 8,1120(1969)
 - [21]-R. V.Parish ET R.H.Platt, Inorg. Chim. Acta, 4,65(1970)
 - [22]-P.J.SMITH, Organometal. Chem. Rev. Sect. A5,373(1970)
- [23]- R.V. Parish, "Structure and Bonding in Tin Compounds", in "Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry"ed. G. L. Long, Plenum Press, New york, 527(1984)
 - [24]-T. K. SHAM ET G. BANCROFT, Inorg. Chem., 14, 2281(1975)
 - [25]-B.LUJAN, B.JERZYKJEWICZ ET T.LIS, Acta cryst., C23,1249(1997)
- [26] J.S.Casas, A.Casteneiras, M.D.Couce, N.Playa, U.Russo, A.Sanchez, J.Sordo et J.M.Varela, J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1513(1998)
- [27]- K. NAKAMOTO" Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds", John Wiley and sons ,4th ed., (1986).