J. Soc. Ouest Afr. Chim (2000) **009**, 99 - 106

SYNTHESE ET ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE, MÖSSBAUER ET RMN DE COMPLEXES DE SnPh3X (X=Cl, Br) AVEC DES HALOGENURES OU PSEUDO-HALOGENURES DE TETRAALKYLAMMONIUM ET DE TETRAPHENYLPHOSPHONIUM.

Cheikh Abdoul Khadr Diop[(1)], Libasse Diop*[(1)] et Bernard Mahieu[(2)]

(1)Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA),
Faculté des Sciences et Techniques
Université Cheikh Anta Diop -Dakar - Fann Sénégal.
(2) Laboratoire département de Chimie, CPMC, Place L. Pasteur,
B - 1348 Louvain la-Neuve, Belgique.

(Reçue le 25 février 1999 - Révisé le 07 décembre 1999)

Summary : seven new triphenyltin(IV) halides adducts have been synthesized and discrete structures suggested on the basis of their infrared, Mössbauer and NMR data, the environment around the tin center being trigonal bipyramidal.

Key-words : Infrared, Mössbauer and NMR spectroscopies, trigonal bipyramidal environment.

I - INTRODUCTION

Les interactions entre les bases de Lewis surtout celles qui sont N- ou O-donneurs avec le chlorure de triphénylétain ont été beaucoup étudiées[1]. Ce travail qui s'inscrit dans le cadre de notre programme de recherche sur les composés contenant le groupement SnPh3[2] a trait à l'étude des interactions entre les halogénures de tétraalkylammonium ou de tétraphénylphosphonium de type R_4ZX' (R=Me, Et, Ph ; Z=N, P; X'=Cl, Br, CN, SCN) avec le chlorure et le bromure de triphénylétain. Les complexes obtenus seront étudiés par spectroscopie infrarouge, Mössbauer et RMN. La structure des complexes à l'état solide sera déterminée en utilisant la spectroscopie Mössbauer et leur comportement en solution sera étudié par RMN.

II - PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les produits chimiques utilisés sauf $SnPh_3Br$ sont d'origine Merck et n'ont subi aucune autre forme de purification ; $SnPh_3Br$ a été synthétisé suivant la méthode décrite dans [3]. La réaction entre des halogénures de triphénylétain dissous dans l'éthanol ($SnPh_3Cl$) ou dans l'éther ($SnPh_3Br$) et les halogénures de tétraalkylammonium ou de tétraphénylphosphonium de type R_4ZX' (R=Me, Et, Bu, Ph ; Z=N, P ; X'=Cl, Br, CN, SCN) dissous dans l'éthanol ou le dichlorométhane (Et_4NCN) conduit aux complexes suivants : $Et_4NSCNSnPh_3Cl$ **A**, $Me_4NSCNSnPh_3Cl$ **B**, $Et_4NCN.2SnPh_3Cl$ **C**, $Et_4NCNSnPh_3Br$ **D**, $Bu_4NBrSnPh_3Cl$ **E**, $Ph_4PBrSnPh_3Cl$ **F** et $Ph_4PClSnPh_3Cl$ **G**.

Les analyses élémentaires ainsi que les rapports stoechiométriques dans lesquels les halogénures de tétraalkylammonium ou de tétraphénylphosphonium et les halogénures de triphénylétain ont été mélangés sont reportés ci-dessous (% calculé (%experience)) :

Analyses élémentaires

$Et_4NSCNSnPh_3Cl$ A : (1:2) %C 56,52(56,47) %H 6,10(6,25) %N 4,88(4,89) %Cl 6,18(6,29) %Sn 20,68(20,87); **$Me_4NSCNSnPh_3Cl$ B : (1:2)** %C 53,31(53,22) %H 5,22(5,15) %N 5,41(5,43) %Cl 6,86(6,83) %Sn 22,93(22,59) ; **$Et_4NCN.2SnPh_3Cl$ C : (1:2)** %C58,24(57,94) %H 5,39(5,50) %N 3,01(3,09) %Cl 7,65(7,45) %Sn25,60(25,82); **$Et_4NCNSnPh_3Br$ D : (1:2)**%C 55,29(55,83) %H 5,97(5,63) %N 4,77(4,69) %Br 13,65(13,79)%Sn20,25(20,35) ; **$Bu_4NBrSnPh_3Cl$ E : (2:1)** %C 57,67(57,39)%H 7,20(7,33) %N 1,97(1,88) %Cl5,01(4,88) %Br 11,30(11,34)%Sn 16,77(16,66) ; **$Ph_4PBrSnPh_3Cl$ F (1:1)** %C62,65(62,56) %H 4,35(4,55) %Cl 4,71(4,58) %Br9,94(10,03) %Sn 14,75(14,89). **$Ph_4PClSnPh_3Cl$ G : (1:1)** %C66,34(66,41) %H 4,60(4,64) %Cl 9,34(9,38) %Sn15,62(15,70).

Les complexes **D**, **F** et **G** sont obtenus sous la forme d'un précipité blanc agité pendant plusieurs heures, lavé à l'éther (**D**) ou à l'éthanol à chaud (**F** et **G**). Les autres complexes (**A**, **B**, **C** et **E**) sont obtenus

sous la forme de poudre par évaporation lente suivie d'une recristallisation dans l'éthanol.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sous forme de poudre en suspension dans le nujol, au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer 580 dans la region s'étendant de 4000 à 200 cm^{-1} et d'un spectromètre FTIR-NICOLET (650-50cm^{-1}). Les faces utilisées sont en iodure de césium ou en polyéthylène. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés dans les conditions décrites dans [4]. Les spectres RMN ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Brucker 300 MHz dans le méthanol, le chloroforme ou le dichlorométhane. Les analyses élémentaires ont été effectuées au "Service Central d'Analyses" C.N.R.S. - Vernaison-France.

RMN ^1H : Les spectres RMN des complexes **A**, **B** et **D** sont pris dans le méthanol, ceux de **F** et **G** dans le chloroforme et celui de **C** dans le dichlorométhane.

A : δ(Ph) : [7,4-8 (m) (15 H)] ; δ(CH_2) : 3,30 (m) 8H ; δ (CH_3) : 1,27 (m) 12H; **B** : δ(Ph) : [7,3-8 ppm (m) (15 H)]; δ(CH_3) : 3,1 ppm (s) 12H ; **C** : δ(Ph) : [7,1-8.1 (m) (15 H)] ; δ(CH_2) : 2,83 (q) 8H; δ (CH_3) : 0,97 (m) 12H ; **D** : δ(Ph) : [7,2-7,8 (m) (15 H)]; δ(CH_2) : 2,83 (q) 8H ; δ (CH_3) : 0,97 (m) 12H ; **E** : δ(Ph) : [7,42-8,00 ppm (m) (15 H)]; δ (CH_2) : 3,17 (m) 8H, 1,61 (m) 8H, 1,36 (m) 8H ; δ (CH_3) : 1,27 (m) 12H ; **F** : δ(Ph) : [7,2-7,9 ppm (m)]; **G** : δ(Ph) : [7,2-7,9 ppm (m)]

abréviations : (m) multiplet; (s) singulet; (q) quadruplet; dans le cas des protons phényliques (m)= multiplet complexe se situant dans l'intervalle de déplacement chimique donné.

III - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Etude par spectroscopie infrarouge

Les attributions des principales bandes des spectres i.r de ces complexes sont représentées sur le tableau 1 et sont basées en ce qui concerne les halogénures de triphénylétain ($SnPh_3X$ (X=Cl, Br)), sur celles de Wharf et col.[5].

Sur les spectres basses fréquences de tous les spectres i.r des complexes de $SnPh_3Cl$, on note l'absence d'une bande localisée à 335 cm^{-1} attribuée à $\nu SnCl$ par Wharf et col.[5]. Rappelons que cette bande apparaît à 335 cm^{-1} sur le spectres i.r de $SnPh_3Cl$ non coordiné et que le glissement de cette bande vers les basses fréquences est une preuve de la complexation de $SnPh_3Cl$. La bande faible qui apparaît à 2145 cm^{-1} sur les spectres de $Et_4NCN.2SnPh_3Cl$ et $Et_4NCNSnPh_3Br$ est due à la vibration νCN. Dans les complexes du thiocyanate (**A** et **B**), νCN apparaît sous forme d'une bande forte à 2065 cm^{-1} et à 2075 cm^{-1} respectivement (on note un glissement de νCN vers les basses fréquences dû à la complexation puisque sur les spectres i.r des ligandes de type R_4NSCN (R=Me, Et) νCN apparaît à 2085 cm^{-1}[6].

La présence d'une bande faible ou moyenne due à $\nu sSnC_3$ entre 215 et 208 cm^{-1} sur les spectres i.r montre que les groupements SnC_3 sont dissymétriquement trans coordinés : quand la trans coordination est symétrique, le groupement SnC_3 est plan (symétrie D_{3h}) et la vibration $\nu sSnC_3$ d'espece A_1 est interdite alors que lorsque la trans coordination est dissymétrique le groupement SnC_3 reste pyramidal et de symétrie C_3v (dans ce groupe ponctuel la vibration de valence symétrique $\nu sSnC_3$ d'espèce A_1 est permise). $\nu SnBr$ apparaît à 135 cm^{-1} sur les spectres i.r de **D** et **E** et 136 cm^{-1} sur celui de **F**.

att	νCN	$\delta asSnC_3$	$\nu sSnC_3$	$\nu SnCl$	$\nu SnX'$ (X' = Br,N)	$\delta sSnC_3$
A	2065 tF	221 F	208 m	190 ép	236 F	168 ép
B	2075 tF	220ép	208 tF		238 ép	173 ép
C	2145 f	230 ép	215 m	197 F	238 ép	180 F
D	2145 f	223 ép	-		229 F	
E		222 F	208 m	190 ép	135	180 F
F		221 m	208 f	190 F	135 m	187 m
G		225 m	214 tr	190 F	136 m	187 m

Tableau 1 : *Attribution des principales bandes des spectres i.r des complexes A - G.*

abréviations : F *forte*, tF *très forte*, m *moyenne*, f *faible*, tr *trace*, ép *épaulement*

Etude par spectroscopie Mössbauer

Les principaux paramètres Mössbauer sont reportés sur le tableau 2.

Complexes	IS	QS	Γ	A %
A	1,25	3,01	0,95	100
B	1,29	3,05	0,84	100
C	1,29	3,11	0,94	100
D	1,45	2,90	1,09	100
E	1,59	2,95	0,86	100
F	1,35	3,16	0,89	100
G	1,28	3,30	0,90	100

Tableau 2 : *Principaux paramètres Mössbauer des complexes A - G.*

Les spectres Mössbauer de tous les complexes présentent un doublet symétrique avec des valeurs de déplacement isomérique (IS) caractéristiques d'un étain (IV) organométallique et des largeurs de raie à mi-hauteur (G) confirmant la présence d'un seul type d'étain. Les valeurs du déplacement isomérique dans les complexes **A** et **B** sont de l'ordre de celles des complexes de type L.$SnPh_3Cl$ (1,25, 1,24, 1,23 et 1,35 pour L= piperidine, 2γ-picoline, 2β-picoline et isoquinoline respectivement)[7] et puisque tous ces ligandes sont N-donneurs on peut dire que le thiocyanate est N-donneur (d'après Tudela[8] un atome moins électronégatif en l'occurence le soufre aurait donné une valeur de déplacement isomérique plus grande). Les valeurs de l'éclatement quadripolaire de tous ces complexes de $SnPh_3X$ (X=Cl, Br) sont supérieures à celles de $SnPh_3Cl$ et $SnPh_3Br$ non coordinés (2,56 et 2,48 mm/s respectivement)[9], ce qui permet de dire que les halogénures de triphénylétain ($SnPh_3X$ X=Cl, Br) sont coordinés à l'halogénure dans le sel de tétraalkylammonium ou de tétraphénylphosphonium[10]. Dans les cas des complexes de type L.$SnPh_3Cl$ (L= piperidine, 2γ-picoline,

2β-picoline et isoquinoline)les éclatements quadripolaires sont dans l'intervalle 2,67 - 2,95 mm/s[7]. Nous proposons pour l'ensemble de ces complexes, une structure discrète à l'état solide contenant un étain ayant un environnement bipyramidal trigonal.

Etude par spectroscpie RMN

Les attributions des principaux pics des spectres RMN ^{13}C et ^{119}Sn sont reportées sur le Tableau 3.

Complexes	$\delta(^{119}Sn)$	Ci	Co	Cp	Cm	^2J	^3J	^4J
A	- 186,8	142,6	137,2	130,5	129,6	46,8	70,1	14.7
D	- 236,9	143,1	137,4	129,4	128,2	47,1	68,9	14.2
E	- 179	142.8	137.3	130.5	129.7	47.1	68.6	14.3
F	- 108.8	140.5	136.5	130.5	129.7	49.5	66 4	13.9
G	- 176	140.3	136.6	130.7	129.4	48.8	66.3	14

Tableau 4 : *Constantes de couplages $^nJ(^{119}Sn-^{13}C)$ et attributions des pincipaux pics des spectres RMN ^{13}C, ^{119}Sn.*

Les valeurs de $\delta(^{119}Sn)$ sur les spectres des complexes étudiés sont inférieures à celles de $SnPh_3Cl$ et $SnPh_3Br$ seul (-44,7 et -59.8 ppm respectivement dans le chloroforme). Les valeurs de $\delta(^{119}Sn)$ de $Ph_3AsO.SnPh_3Cl$, $Ph_3PO.SnPh_3Cl$, $SnPh_3Cl$.dmso et $SnPh_3Cl$.pyridyne sont -207, -75, -226.8 et -203.5 ppm respectivement[11]. Ces différentes valeurs s'expliquent par la différence de basicité des bases de Lewis. Les valeurs trouvées, dans ce travail, sont compatibles avec celles de la littérature et nous permettent de conclure à une monocoordination de $SnPh_3X$ (X=Cl, Br). La valeur du déplacement chimique du carbone ipso dans tous les cas supérieure à 140 ppm, comme dans les complexes de type $(R_4N)_2AO_4[SnPh_3X]$ (R=Me, Et ; A=Mo, Cr, S,

C_2; m=2,3 ; X=Cl, Br) (2.c), est aussi la preuve d'une coordination supplémentaire puisque le carbone ipso de $SnPh_3Cl$ seul apparaît à 136.5 ppm[11].

IV - CONCLUSION

Les structures des complexes étudiés sont discrétes et l'environnement autour de l'étain est dans tous les cas bipyramidal trigonal.

Remerciements

Le groupe de Dakar remercie le professeur M. VIDALI (Université de Padova - Italie) pour avoir permis l'enregistrement des spectres infrarouge basses fréquences lors de séjours en Italie.

BIBLIOGRAPHIE

[1] **a** - V.G. KUMAR DAS et W. KITCHING, *J. Organomet. Chem.*, (1968)13, 523.

b - R.W.J. WEDD et J.R. SAMS, *Can. J. Chem.*,(1970)48, 71.

c - R.V. PARISH et R.H. PLATT, *Inorg. Chim. Acta*, (1970)4,65.

d - R.W.J. WEDD et J.R. SAMS, *Can. J. Chem.*, (1970)48, 71.

e - B.A. GOODMAN, N.N. GREENWOOD, K.L. JAURA et K.K. SHARMA, *J. Chem. Soc.* (A), (1971)1866.

f - K.S. SIDDIQI, F.R. ZAIDI, N.S. NEELAM et S.A.A. ZAIDI, *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, (1982)12,1, 71.

g - J. HOLECEK, K. HANDLIR, V. CERNY, M. NADVORNIK et A. LYCKA, *Polyhedron*, (1987)6,5,1037;

h - H. FUN, S. TEO, S. TEOH et G. YEAP, *Acta Cryst.*, (1991)C47, 1824.

i - S. W. NG et V.G. KUMAR DAS, *Acta Cryst.*, (1992)C48, 1839.

j - T. S. BASU BAUL et A. LYCKA, *Polyhedron*, (1992)11,18,2423.

k - V. J. HALL et E.R.T. TIEKINK, *Aust. J. Chem.*, (1995)48, 1659.

[2] **a** - A. S. SALL et L. DIOP, *Inorg. Chim. Acta*, (1990)171 , 53.
b - A. S. SALL, L.DIOP et U. RUSSO, *Main Group Met. Chem.*, (1995)18,5, 243.
c - C. A. K. DIOP, H. QAMAR, I. CISSÉ, L. DIOP et U. RUSSO, *Main Group Met. Chem.*, (1999) 22, 1, 41.

[3] - R. F. CHAMBERS et P. C. SCHERER, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1926) 48, 1054.

[4] **a** - M. LAHLOU et L. DIOP, *Spectrochim. Acta*, (1991) 47A, 12,1775.
b - O. GUEYE, H. QAMAR, L. DIOP, C.A. DIOP et U. RUSSO, *Polyhedron*, (1992)12,10, 1245.
[5] - I. WHARP, *Spectrochim. Acta*, (1994)50A, 5, 903.

[6] - C.A.K. DIOP, *Thèse de Doctorat D'Etat es-Sciences Physique*, U.C.A.D., Dakar, (1998).
[7] - B. A. GOODMAN, N. N. GREENWOOD, K. L. JAURA et K. K. SHARMA, *J. Chem. Soc.*(A) (1971) p 865.

[8] - D. TUDELA, A. J. MARIA, D. CUNNINGHAM et B. TIMMINS, *Inorg. Chim. Acta*, (1995) 232, 195.
[9] - R. V. PARISH et R. H. PLATT, *Inorg. Chim. Acta* (1970) 4,1, p65.

[10] - L. E. KHOO, J. P. CHARLAND, E. J. GABE et F. E. SMITH, *Inorg. Chim. Acta*, (1987)128,139
[11] - J. HOLECEK, M. NADVORNIK, K. HANDLIR et A. LYCKA, *J. Organomet. Chem.*, (1983)241, 177.