*J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2001) ; 011*

# SYNTHESE ET ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE, RAMAN, MÖSSBAUER ET R.M.N. DE COMPLEXES DE TETRAHALOGENURES D'ETAIN ET DU CHLORURE DE TRIPHENYLETAIN

Aminata DIASSE-SARR et Libasse DIOP*

*Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA) Département de Chimie-Faculté des Sciences et Techniques- Université Cheikh Anta DIOP -Dakar- SENEGAL*

(Reçu le 30 - 12 - 1998 - accepté le - 28 - 05 - 1999)

**Summary** : Three triphenyltin chloride adducts and three tin (IV) tetrahalide adducts have been synthesized and their elemental analyses performed. From i.r., Raman, Mössbauer and N.M.R. data, a tridimensional structure containing tridentate oxyanions and cis coordinated $SnX_4$ (X= Cl, Br) is suggested for tin (IV) tetrahalide adducts ; discrete structures with mono- or bicoordinating anions, the environment around the tin centers being trigonal bipyramidal have been suggested for the triphenyltin chloride adducts.

**Key word** : Tripbenyltin Chloride Infra red, Raman, Mössbauer, N.M.R., monodentate, bi ou tridentate, oxoanions, trigonal bipyramidal.

## I - INTRODUCTION

Les complexes du type $SnX_4$ .2L ont fait l'objet de plusieurs études tant spectroscopiques que cristallographiques [1-9]. Plusieurs études ont été initiées dans notre laboratoire sur la nature coordinante des oxoanions [10-19]. Ces études ont permis avec le chlorure de triphénylétain d'obtenir des complexes d'addition du types $(R_4N)_2AO_n.mSnPh_3Cl$ [20-22]. Peu d'études spectroscopiques sur les composés contenant des anions fluoro ont été publiées [23-24]. Dans ce présent travail nous reportons d'une part l'étude des interactions du sulfate et de l'hydrogénosulfate avec le tétrahalogénure d'étain $SnX_4$ (X= Cl, Br) et d'autre part celles des anions dihydrogénophosphate, tétrafluoroborate et fluo-

rure avec le chlorure de triphénylétain. Les complexes obtenus sont étudiés par spectroscopie infrarouge, Raman, Mössbauer et RMN et des structures seront proposées sur la base des données spectroscopiques.

## II - PARTIE EXPERIMENTALE

**Synthèse des ligandes**

Les sels $(Et_4N)_2SO_4.9/2H_2O$ et $Me_4NH_2PO_4.H_2O$ sont obtenus en mélangeant dans la stéochiométrie 2:1ou 1:1 une solution aqueuse à 25% de $R_4NOH$(R=Me,Et) avec de l'acide sulfurique (98%) ou de l'acide phosphorique (85%).

La solution obtenue, mise à l'étuve à 60°C pendant plusieurs jours donne une poudre blanche, recristallisée dans l'éthanol et séchée sur $P_2O_5$.

$Et_4NF.3H_2O$ résulte du mélange dans la stéochiométrie 1:1 de solutions aqueuses de HF (40%) et de $Et_4NOH$(25%) ; $Bu_4NHSO_4$ et $Et_4NBF_4$ sont des produits commerciaux Merck utilisés tel quel.

**Synthèse des complexes**

Des solutions éthanoliques de $(Et_4N)_2SO_4.9/2H_2O$, $Bu_4NHSO_4$, $Me_4NH_2PO_4.H_2O$, $Et_4NBF_4$ ou $Et_4NF.3H_2O$, ont été mélangées à température ambiante avec une solution de $SnX_4$ (X= Cl, Br) dans le benzène ou une solution de $SnPh_3Cl$ dans l'acétonitrile. On obtient un précipité blanc qui, agité pendant une heure est récupéré par filtration et lavé avec de l'éthanol à chaud.

Les analyses élémentaires effectuées au Service Centrale d'Analyses C.N.R.S. Vernaison -France sont reportées sur le tableau 1 avec les différentes stéochiométries de mélange.

I = $2(Et_4N)_2SO_4.3SnCl_4$

II = $2(Et_4N)_2SO_4.3SnBr_4$

III = $2Bu_4NHSO_4.3SnCl_4$

IV = $Me_4NH_2PO_4.SnPh_3Cl$

V = $Et_4NBF_4.SnPh_3Cl$

VI = $Et_4NSnPh_3F_2.2SnPh_3Cl$

TABLEAU I

| N° | Ratio | %C | %H | %N | %Cl ou Br | %F | %Sn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 1:2 | 25,70(25,69) | 5,35(5,39) | 3,74(3,73) | 28,51(29,20) | - | 23,83 (23,81) |
| II | 1:2 | 18,93(18,76) | 3,94(4,06) | 2,76(2,71) | 47,33(47,07 | - | 17,55(18,01) |
| III | 1:2 | 26,30(26,60) | 5,06(5,12) | 1,91(2,04) | 47,33(47,07) | - | 24,38(24,21) |
| IV | 1:1 | 47,44(47,45) | 5,21(5,18) | 2,51(2,68) | 6,37(6,47) | - | 21,33(21,53) |
| V | 1:1 | 51,80(51,86) | 5,81(5,84) | 2,32(2,39) | 5,89(5,70) | 12,61(12,48) | 19,70(19,30) |
| VI | 1:2 | 57,76(57,15) | 5,04(5,42) | 1,13(1,08) | 5,51(5,42) | 2,95(2,90) | 27,62(28,20) |

% calculé (% expérimental)

Les spectres infrarouge ont été enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre P.E. 580 (4000-200cm$^{-1}$) ou d'un spectrophotomètre 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'Universitéde Paris VII à l'aide d'un spectrophotomètre Dilor Omars 89.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés en utilisant une source de $Ca^{119}SnO_3$ en accélération constante (15mCi, New England Nuclear) ; l'échantillon est maintenu entre 80 et 100K. Un programme adéquat basé sur la méthode des moindres carrés et déjà utilisé dans [25] permet de retrouver par le calcul le spectre expérimental et de déduire les paramètres DEq (éclatement quadripolaire) et δ (déplacement isomérique).

Les spectres R.M.N. ont été enregistrés dans le méthanol à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker 300 au Centre National des Mesures Physiques de l'Ouest de Rennes (France).

## III - RESULTATS ET DISCUSSION

Les données infrarouge sont reportées sur le tableau 2.

TABLEAU 2 : ***Attributions des principales bandes***

| | vAY4. A=S,P,B : Y=O,F | δAY4 A=S,P,B ; Y=O,F | $v_{as}SnPh_3$ | $v_sSnPh_3$ | vSn-X X=Cl, Br | vSn-Z Z=F,O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 970tF($v_s$)<br>1150tF($v_{as}$)<br>1265tF($v_{as}$) | 470m($\delta_s$)<br>650m($\delta_{as}$)<br>620m($\delta_{as}$) | - | - | 320ép<br>300tF<br>(347tF,310tF) | - |
| II | 970tF(vs)<br>1150tF($v_{as}$)<br>1265tF($v_{as}$) | 474m($\delta_s$)<br>650m($\delta_{as}$)<br>620m($\delta_{as}$) | - | - | 208tF<br>(199tF,155tF) | 280m |
| III | 975tF($v_s$-OH)<br>1040tF($v_sSO_3$)<br>1120tF($v_{as}SO_3$) | 485m<br>650m<br>590m | - | - | 320tF<br>(324F,304F) | - |
| IV | 1105tF<br>1018m<br>997m | 518m<br>617f | 271tF | 213ép | - | 237m |
| V | 1105tF<br>1060F | 520m | 279tF | 220ép | 257m | 364m |
| VI | - | - | 278tF | 231ép | 257m | 365F |

tF = très forte ; F = Forte ; m = moyenne ; ép = épaulement

vOH et δOH sont localisées à (2400cm$^{-1}$, 2361cm$^{-1}$) et 1649cm$^{-1}$ pour le composé IV.

Les fréquences entre parenthèses sont des fréquences Raman.

L'éclatement de $vasSO_4$ en deux composantes et l'apparition de $vsSO_4$ sur les spectres infrarouge des complexes sulfato permettent de conclure à un sulfate de symétrie $C_{3v}$ [26] puisque, $vasSO_4$ la vibration de valence antisymétrique qui est une vibration triplement dégénérée d'espèce $F_2$ quand le sulfate est libre et de groupe ponctuel Td, éclate en deux composantes d'espèce $A_1$ et E toutes actives en infrarouge quand le sulfate est tricoordiné et de groupe ponctuel $C_{3v}$ (cette vibration aurait éclaté en trois composantes si le sulfate était bidentate et de groupe ponctuel $C_{2v}$).

Rappelons que la corrélation entre la géométrie et le nombre de bandes en infrarouge n'est possible qu' avec les oxoanions non substitués [26].

La vibration νSn-X en infrarouge ne nous permet pas de nous prononcer clairement sur la symétrie de de $SnX_4$ puisque dans tous les cas on observe une bande forte plus ou moins large. La présence de deux raies très intenses de même intensité à 347cm$^{-1}$ et 310cm$^{-1}$, 199cm$^{-1}$et 155cm$^{-1}$ et 324cm$^{-1}$ et 304cm$^{-1}$ respectivement sur les spectres Raman des complexes I, II et III, permet de conclure à un groupement $SnX_4$ trans coordiné (de groupe ponctuel $D_{4h}$) ; en effet, quand $SnX_4$ est trans coordiné (de groupe ponctuel $D_{4h}$) les vibrations de valence symétrique d'espèce $A_{1g}$ et $B_{1g}$ apparaissent sous forme de deux raies de même intensité en Raman [26] alors qu'une cis coordination aurait fait apparaitre en Raman une seule raie intense due à $\nu sSnX_4$.

L'absence sur les spectres infrarouge de tous les complexes du chlorure de triphénylétain de la bande localisée à 338cm$^{-1}$ sur le spectre infrarouge de $SnPh_3Cl$ et attribuée à νSnCl par Tudela et Calleja [27] est une preuve de la coordination de ce dernier : la disparition de cette bande a déjà été utilisée dans[22] pour confirmer la présence de $SnPh_3Cl$ coordiné. Cette vibration νSnCl est localisée à 257cm$^{-1}$ sur les spectres infrarouge des complexes V et VI (cette bande est absente sur le spectre infrarouge de $SnPh_3F$[28]).

Les bandes à 365cm$^{-1}$ et 364cm$^{-1}$ sur les spectres infrarouge des complexes V et VI sont attribuées à nSn-F (dans $SnPh_3F$, nSnF est localisé à 375cm$^{-1}$ [28]) : la présence de ces bandes confirme la coordination métal ligande.

Les valeurs du déplacement isomérique (δ) de tous les complexes de tétrahalogénures d'étain sont compatibles avec celles prévues par Tudela et Coll.[29] pour les complexes contenant des groupements $O_2SnX_4$. L'augmentation des valeurs de l'éclatement quadripolaire (DEq) et du déplacement isomérique (δ)(Tableau 2) par rapport à celle de $SnPh_3Cl$(δ =1,24mm/s ; DEq =2,54mm/s (30)) est la preuve d'une coordination supplémentaire autour de l'étain de $SnPh_3Cl$(la valeur de DEq supérieure à 3mm/s dans les composés contenant le résidu $SnPh_3$ est caractéristique d'une transcoordination de ce résidu).

TABLEAU 3 : ***Données Mössbauer***

| | δ mm/s | ΔEq mm/s | Γ mm/s |
|---|---|---|---|
| **I** | 0,48 | 0,30 | 0,88 |
| **II** | 0,72 | 0,43 | 0,94 |
| **III** | 0,57 | 0,53 | 0,90 |
| **IV** | 1,25 | 3,23 | 0,83 |
| **V** | 1,28 | 3,30 | 0,90 |
| **VI** | 1,35 | 3,16 | 0,89 |

Γ est la largeur de la bande à mi hauteur ; elle est intérieure à 1mm/s quand le spectre est bien résolu.

Le spectre R.M.N. $^{119}$Sn du composé IV révèle un seul type d'étain de déplacement chimique -222ppm.

Cette valeur du déplacement chimique couplée à celle de la constante de couplage $^{1}$JSnC égale à 784Hz est caractéristique d' une molécule de $SnPh_3Cl$ monocoordiné avec une trans coordination du résidue $SnPh_3$ d'après Holecek et Coll.[31][$^{1}$JSnC>750Hz].

TABLEAU 4 : ***Données R.M.N du complexe IV***

| $\delta^{119}$Sn ppm | $\delta^{1}$H(Me) ppm | $\delta^{1}$H(Ph) ppm | $\delta^{13}$C(Me) ppm | $\delta^{31}$P ppm | $\delta^{13}$C(Ph) ppm | $^{n}$J(SnC) Hz |
|---|---|---|---|---|---|---|
| -222(s) | 3.18(s) | 7,39;7.89(m) | 55,88(t) | -1,08(s) | Cm:127,98<br>Cp:128.62<br>Co:136.24<br>Ci:144,59 | $^{1}$J=784<br>$^{2}$J=47.1<br>$^{3}$J=70.9<br>$^{4}$J=14.3 |

*s = singulet , m = multiplet ; t = triplet*

*La non solubilité des autres complexes du chlorure de triphenylétain dans les solvants usuels nous a empêché de faire leur étude R.M.N.*

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons :

**a/** compte tenu du fait que le sulfate est de symétrie $C_{3v}$ (donc tridentate) et que le $SnX_4$ est plan (parceque trans coordiné) dans les complexes I, II et III, une structure tridimensionelle avec un sulfate ou un hydrogénosulfate tridentate et des groupements SnX4 trans coordinés, l'environnement autour de l'étain étant octaèdrique (Figure 1).

**b/** compte tenu de la trans coordination du résidu $SnPh_3$, une structure discrète avec un dihydrogéno-phosphate ou un tétrafluoroborate monodentate (Figures 2 et 3) pour les complexes IV et V ou un anion $SnPh_3F_2$- transcoordiné et bidentate (Figure 4) pour le complexe VI, l'environnement autour de l'étain étant pentagonal, les fluors servant de ponts.

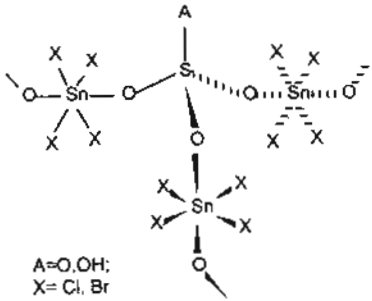


Figure 1

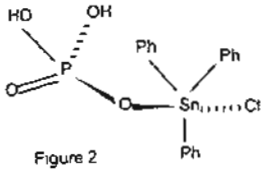


Figure 2

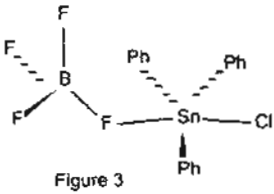


Figure 3

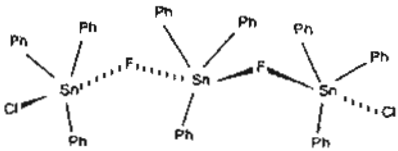


Figure 4

## CONCLUSION

Les structures de ces complexes sont discrètes(complexes du chlorure de triphénylétain) ou de type infini (complexes de tétrahalogénures d'étain), les anions se comportant comme mono-, bi- ou tridentates, l'environnement autour de l'étain étant bipyramidal trigonal ou octaèdrique.

**Remerciements**

Nous remercions le Professeur M.Vidali pour son soutien matériel, le Professeur U.Russo pour l'enrégistrement des spectres Mössbauer et l'Académie des Sciences du Tiers Monde (TWAS)(Trieste-Italie) pour son soutien financier (Grant Number 93318RG/AF/AC)

## BIBLIOGRAPHIE

[1] - I. R. BEATTIE et L. RULE, J. Chem. Soc., (1965) 2995

[2] - P. A. YEARTS, J. R. SAMS et F.AUBKE, Inorg. Chem., 9, 4, (1970) 740

[3] - P. G. HARRISON, B.C. LANE ET J. J.ZUCKERMAN, Inorg. Chem., 11, 7, (1972) 1537

[4] - N. OHKAKU et K. NAKAMOTO, Inorg. Chem., 12, 10, (1973) 2240

[5] - A. C. SKAPSKI, J. E GUERCHAIS et J. Y. CALVES, C.R. Acad. Sci., 278c, (1974) 1377

[6] - S. J. RUZJKA et A. E. MERBACH, Inorg. Chim. Acta, 60, (1976) 221

[7] - C. U. DAVANZO et Y. GUSHIKEM, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981) 843

[8] - C. U. DAVANZO et Y. GUSHIKEM, Inorg. Chim. Acta, 60, (1982) 219

[9] - J.PHILIP, M. A. MULLINS et C.CURANN, Inorg. Chem., (1986) 1895

[10] - O. SARR et L. DIOP, Spectrochim. Acta, , 46A, (1990)1239

[11] - O. SARR et L. DIOP BULL. Chem. Ethiop., 4, (1990) 137

[12] - M. LAHLOU et L. DIOP, Spectrochim. Acta, 47A, (1991)1775

[13] - A. S. SALL, A. DIASSÉ, O. SARR et L. DIOP, Main Group Met. Chem., 15, (1992)265

[14] - A. DIASSÉ-SARR et L. DIOP, J. Soc. Ouest. Afr. Chim., 001, (1996)80

[15] - L. DIOP, M. F. MAHON, K. C. MOLLOY et M. SIDIBÉ, Main Group Met. Chem., 20, (1997)649

[16] - C.A.K.DIOP, M.LAHLOU, L.DIOP, B.MAHIEU et U.RUSSO, Main Group Met.Chem. 20, 10,(1997)681

[17] - A.DIASSÉ-SARR, L.DIOP, M.F.MAHON et K.C.MOLLOY, Main Group Met.Chem., 20, 4, (1997)223

[18] - M SIDIBÉ et L. DIOP, J. Soc. Ouest. Afr. Chim., 003, (1997)21

[19] - M.SIDIBÉ, M.LAHLOU L.DIOP et M.MAHIEU, Main Group Met. Chem., 21, 10 (1997)605

[20] - A. S. SALL et L. DIOP, Inorg. Chim. Acta, 171, (1990)53

[21] - C.A.K.DIOP, H.QAMAR, I.CISSÉ, L.DIOP et U.RUSSO, Main Group Met.Chem.,22,1(1999)41

[22] - A.S.SALL ET L.DIOP, Main Group Met. Chem, 18,5,(1995)243

[23] - A.A.SAN, A.LOUIS et R.R. HOLMES, J. Organomet. Chem.,181(1980)197

[24] - D.DAKTERNIEKS et H.ZHU, Inorg.Chim.Acta, 196,(1992)19

[25] - O.GUÈYE, H.QAMAR, O.SARR, L.DIOP et U.RUSSO, Polyhedron, 12,10,(1993)1245

[26] - K NAKAMOTO, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons 3rded., 146(1978)

[27] - G.TUDELA et M.J. CALLEJA, Spectrochim. Acta, 49A, 7, (1993)1023

[28] - H BAI, R.K.HARRIS et H.REUTER, J. Organomet. Chem., 408,(1991)167

[29] - D.TUDELA, L.M. RODRIGUEZ-LORENZO, N MENENDEZ et J. J. TORNERO, Inorg. Chim. Acta, 206, (1993) 83

[30] - R V PARISH et R.H.PLATT, Inorg.Chim. Acta,, 4, (1970)65

[31] - J.HOLECEK, M.NADVORNICK, K.HANDLIR et A.LYCKA, J. Organomet. Chem.,241, (1983)17.