

SYNTHESE ET ETUDE PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE, MÖSSBAUER ET RMN DE COMPLEXES BENZENESULFONATO AVEC ET DES BASES DE LEWIS DE TYPE OAPPh₃ (A=P, As) et Ph₄PX(X=Cl, Br)

Cheikh Abdoul Khadir Diop*, Libasse Diop* et Umberto Russo**

*Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA) ;
Faculté des Sciences et Techniques - Université Cheikh Anta Diop Dakar Fann Sénégal.

**Dipartimento di Chimica Inorganica Metallorganica ed Analitica - Via Loredan 4
Università degli studi di Padova. Padova - 35131 - ITALIE.

(Reçu le 22/02/2000 - Révisé le 27/12/2001)

Summary : Six triphenyltin complexes have been synthesized and studied by infrared, Mössbauer and NMR spectroscopies. The complexes have discrete structures, the environment around tin being bipyramidal trigonal in all complexes.

Key words : Triphenyltin complexes, infrared, NMR, Mössbauer spectroscopies, bipyramidal trigonal environment.

I - INTRODUCTION

Les dérivés organostanniques contenant le résidu SnPh₃ ont été beaucoup étudiés à cause de leurs multiples applications dans des domaines très variés comme fongicides, pesticides mais aussi grâce à leur activité antitumorale^[1]. Dans le cadre de nos travaux de recherche sur la chimie de l'étain nous avons montré que les dérivés organostanniques PhSO₃SnPh₃ et HPO₃(SnPh₃)₂ ont une structure en chaîne infinie^[2]. Nous avons en vain tenté de synthétiser des complexes de type (Me₄N)PhSO₃SnPh₃Cl par addition directe de SnPh₃Cl sur le sel (Me₄N)PhSO₃; dans ce présent article nous décrivons une méthode indirecte permettant d'obtenir de tels complexes de coordination. L'addition de bases de Lewis tel que Ph₃PO, Ph₃AsO, Ph₄ACl (A=P,

As) et Et_4NCl sur les dérivés $\text{PhSO}_3\text{SnPh}_3$ et $\text{HPO}_3(\text{SnPh}_3)_2$ conduit à des composés d'addition de type $(\text{Ph}_4\text{P})_n\text{PhSO}_3\text{SnPh}_3 \cdot \text{L}$ ($n=0, 1$; $\text{L}=\text{Cl, Br, OPPh}_3$) et $(\text{R}_4\text{Z})_n \cdot \text{HPO}_3 \cdot \text{SnPh}_3 \cdot \text{SnPh}_3\text{L}'$ ($\text{R}=\text{Et, Ph; Z}=\text{N, As; } n'=0, 1; \text{L}'=\text{Cl, OAsPh}_3$). Nous proposons, dans ce présent article, l'étude par spectroscopie i.r. Mössbauer et RMN de ces complexes benzenesulfonato et phosphito.

II - PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les produits chimiques utilisés sont d'origine Merck et n'ont subi aucune autre forme de purification. Les réactions entre des bases de Lewis de type OAPh_3 ($\text{A}=\text{P, As}$) et Ph_4PX ($\text{X}=\text{Cl, Br}$) et les dérivés organostanniques $\text{PhSO}_3\text{SnPh}_3$ et $\text{HPO}_3(\text{SnPh}_3)_2$ conduisent à des complexes 1:1 de type $(\text{Ph}_4\text{P})_n\text{PhSO}_3\text{SnPh}_3 \cdot \text{L}$ ($n=0, 1$; $\text{L}=\text{Cl, Br, OPPh}_3$) et $(\text{Ph}_4\text{P})_n \cdot \text{HPO}_3 \cdot \text{SnPh}_3 \cdot \text{SnPh}_3\text{L}'$ ($n'=0, 1; \text{L}'=\text{Cl, OAsPh}_3$).

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 (%expérience)) :

Analyses élémentaires :

$\text{Ph}_4\text{PPH}_3\text{SO}_3\text{SnPh}_3\text{Cl}$ **A** (1:1) : %C 65,34(64,96) %H 4,53(4,46) %Cl 4,02(4,13) %Sn 13,46(13,78). $\text{PhSO}_3\text{SnPh}_3\text{OPPh}_3$ **B** (1:1) : %C 64,20(64,53) %H 4,45(4,37) %Sn 15,11(15,01). $\text{PhSO}_3\text{SnPh}_3\text{OAsPh}_3$ **C** (1:1) : %C 60,80(60,51) %H 4,22(4,33) %Sn 14,31(14,52). $\text{HPO}_3\text{SnPh}_3 \cdot \text{SnPh}_3\text{OAsPh}_3$ **D** (1:2) : %C 58,80(58,66) %H 4,17(4,29) %Sn 21,54(21,0). $(\text{Ph}_4\text{As})\text{HPO}_3\text{SnPh}_3 \cdot \text{SnPh}_3\text{Cl}$ **E** (1:2) : %C 59,68(60,60) %H 4,24(4,25) %Sn 19,74(19,74) %Cl 3,06(2,96). $(\text{Et}_4\text{N})\text{HPO}_3\text{SnPh}_3 \cdot \text{SnPh}_3\text{Cl}$ **F** (1:2) : %C 55,83(54,13) %H 5,39(5,44) %N 1,48(1,55) %Sn 25,09(24,41) %Cl 3,75(3,79).

Les complexes **D**, **E** et **F** sont obtenus sous la forme d'un précipité blanc agité pendant plusieurs heures, lavé à l'éthanol à chaud. Les autres complexes (**A**, **B** et **C**) sont obtenus sous forme de poudre après une évaporation lente suivie d'une recristallisation dans le chloroforme.

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 région s'étendant de 4000 à 200 cm^{-1} et d'un spectromètre FTIR-NICOLET (650-50 cm^{-1}). Les faces utilisées sont en iodure de césium ou en polyéthylène. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés dans les conditions décrites dans^[3]. Les spectres RMN ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Bruker 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 **C** ont été enregistrés en solution dans le chloroforme.

III - RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Etude par spectroscopie infrarouge

Les attributions des principales bandes des spectres i.r. des complexes benzenesulfonato (**A** - **C**) sont reportées sur le tableau 1 et celles des complexes phosphito (**D** - **F**) sur le tableau 2.

TABLEAU 1 : Attributions des principales bandes des spectres i.r des complexes benzenesulfonato.

Atrr	vasSO ₃	vsSO ₃	δSO ₃	pSO ₃	vsSnC ₃	vSnO	vSnCl
A	1265 F 1157 F 1114 F		997 F	607 F 569 m 358 m 324 m 301 m	395 F 388 F	217 ff	207 m 191 m
B	1253 F 1163 F 1111F		995 F	607F 596 m 303 f	327 m 316 f	218 f	205 f
C	1150 F 1267 F		985 F	605 F 570 m 310 m	430 m 410 m		

vC apparaît à 756 cm⁻¹ sur les spectres i.r des complexes **A** et **B** et à 760 cm⁻¹ sur celui de **C** sous forme d'une bande moyenne (ou d'épaule-ment dans le cas de **C**). δasSnC₃ apparait sous forme de bande forte vers 230 cm⁻¹. L'apparition de vsSnC₃ sur les spectres de **A** et **B** sous forme de bande faible permet de conclure à la présence de groupe-ments SnC₃ presque plans.

TABLEAU 2 : Attributions des principales bandes des spectres i.r des complexes phosphito

Atrr	vPH	vPO ₃	δPO ₃	vSnO	vSnCl
D	2355 m	1114 F 997 ép	470 tF	580 tF	202 m
E	2355 m	1082 F 1059 F	475 F	584 F	203 ép 202 F
F	2364 m	1100 ép 1057 F	565 F	200 ép	199 m

L'absence de ν_{SnC_3} sur les spectres i.r de C, D, E et F permet de dire que dans ces complexes les groupements SnC_3 sont plans.

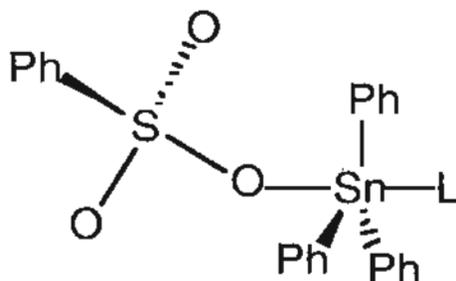
3.2) Etude par spectroscopie Mössbauer :

Les principaux paramètres Mössbauer des complexes A - F sont reportés sur le tableau 3.

TABLEAU 3 : Paramètres Mössbauer

Composés	I.S	Q.S	Γ	A%
<u>A</u>	1,37	3,17	0,97	100
<u>B</u>	1,32	3,64	0,83	100
<u>D</u>	1,16	3,16	0,98	100
<u>E</u>	1,25	3,10	0,83	100
<u>F</u>	1,24	3,01	0,65	100

FIGURE 1

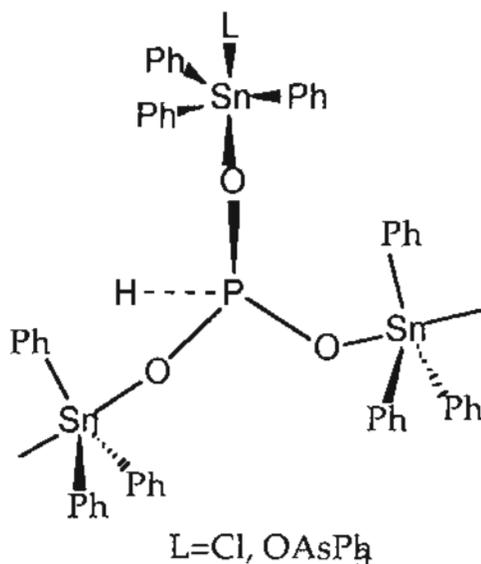


Sur tous les spectres Mössbauer on observe un doublet symétrique avec des valeurs de déplacements isomériques caractéristiques d'étains(IV) organométalliques. Les valeurs des largeurs de raie ($\Gamma < 1,00$ mm/s) sont compatibles avec la présence d'un seul type

d'étain. Les valeurs de QS supérieures à 3,00 mm/s dans **A** et **B** sont caractéristiques d'un environnement trans bipyramidal trigonal autour de l'étain (1.a). Les structures que nous proposons pour ces complexes à l'état solide sont discrètes (Figure 1).

Les valeurs des déplacements isomériques, 1,16, 1,25 et 1,24 mms⁻¹ dans les composés phosphito (**D**, **E** et **F**) montrent la présence d'un site Sn (IV) organométallique et les valeurs des éclatements quadripolaires supérieures à 3,00 mms⁻¹ montrent que les groupements SnPh₃ sont trans coordonnés dans les trois complexes (1.a). Ces complexes ont pour structure une chaîne infinie mais ne contiennent que des étains hybridés sp³d (Figure 2).

FIGURE 2



3.3) Etude par spectroscopie RMN

RMN ¹H : Sur les spectres RMN ¹H de tous les complexes on observe un multiplet complexe entre 7 et 8 ppm dû aux protons phényles.

RMN ¹³C : Les attributions des principaux pics des spectres RMN ¹³C sont reportées sur le tableau 4.

TABLEAU 4 : Attributions des principaux pics des spectres RMN ¹³C.

Comp	δ(119Sn)	Ci	Co	Cp	Cm	2J	3J
A	-100	140,2	136,4	129,6	128,6	49,5	66,8
B	-240	142,1	136,5	129,0	128,3	47,8	67,3
C	-258	143,4	136,6	128,7	128,1	47,6	67,7

Sur le tableau ci-dessous nous reportons les déplacements chimiques des carbones de l'ion benzenesulfonate. En faisant des calculs théoriques basés sur l'utilisation d'incrémentés donnés dans la littérature^[4], on trouve pour les déplacements chimiques de ces carbones : δC₁=143,5 ; δC₂=126,3, δC₃=129,8 et δC₄=132,3.

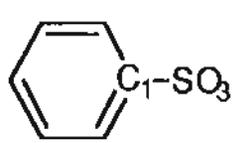


TABLEAU 5

Composés	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
A	147,5	126,3	127,4	128,4
B	143,8	126,2	127,6	129,7
C	144,6	126,2	127,5	129,6
Cal*	143,5	126,3	129,8	132,3

*Cal = valeur calculée à partir des tables internationales

Les déviations entre les valeurs calculées pour les déplacements chimiques des carbones de l'ion benzènesulfonate et celles trouvées expérimentalement sont de l'ordre de 3 à 4 ppm pour les carbones C₁ et C₄, alors que ces déviations sont faibles pour les carbones C₂ et C₃. Ces déviations sont acceptables si l'on se réfère aux écarts généralement rencontrés dans la littérature. Les pics de faible intensité qui apparaissent à 140 ppm sur les spectres RMN ¹³C des complexes **A**, **B** et **C** sont dûs aux carbones quaternaires des ions tétraphénylphosphonium. Les déplacements des carbones ipso des groupements SnPh₃ sont supérieurs à 140 ppm et ces valeurs de déplacements chimiques dans le chloroforme sont ceux des carbones liés à un étain à environnement trans bipyramidal trigonal.

RMN ¹¹⁹Sn : Les spectres RMN ¹¹⁹Sn des complexes **A**, **B** et **C** montrent un pic à -100, -240 et -258 ppm respectivement, ce qui est compatible avec la présence d'un seul type d'étain en solution. Ces déplacements chimiques de l'étain sont en accord avec un environnement pentagonal. La valeur de -100 ppm dans le cas du composé **A**, bien que faible n'exclut pas la pentacoordination : elle est intermédiaire entre celle de Ph₃POSnPh₃Cl (-75 ppm) et celle de Ph₃AsOSnPh₃Cl (-207 ppm) [5]. Ces valeurs de déplacements chimiques de l'étain indiquent la présence d'étain à environnement trans bipyramidal trigonal en solution.

IV - CONCLUSION

Cette étude a permis de synthétiser de nouveaux complexes et de montrer que sur des composés dont la structure de type infinie ne contient pas de groupement SnPh₃ monocoordinés (comme c'est le cas dans SnPh₃O₃SPh) il a été possible de rompre la structure en chaîne infinie et de faire réagir une base de Lewis ; par contre quand il s'est agi de composés dont la structure contient des groupements SnPh₃ trans coordinés et en même temps des groupements SnPh₃ monocoordinés il

n'a été possible que d'ajouter une base de Lewis sur les groupements SnPh_3 monocoordinés sans rompre la chaîne infinie. Signalons par ailleurs qu'alors que l'addition directe de SnPh_3Cl sur le sel $(\text{Me}_4\text{N})\text{PhSO}_3$ en vue d'obtenir $(\text{Me}_4\text{N})\text{PhSO}_3\text{SnPh}_3\text{Cl}$ n'a pas été possible, le composé A peut être considéré comme l'addition de $(\text{Ph}_4\text{P})\text{PhSO}_3$ à SnPh_3Cl .

Remerciements

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

BIBLIOGRAPHIE

[1.a] - A.G. DAVIES ET P. J. SMITH, in "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. 2, G. WILKINSON, F. G.A. Stone et E.W. Abel (Eds), Pergamon Press, Oxford, (1982), Chapter 11.

[1.b] - S.J. BLUNDEN, P.A. CUSACK et R. HILL, "The Industrial Use of Tin Chemicals", *Royal Society of Chemistry*, London, (1985).

[1.c] - I. OMAE, Organotin Chemistry, *J. Organomet. Chem. Library*, 21, Elsevier, Amsterdam, (1989).

[1.d] - I. HAIDUC et C. SILVESTRU, "Organometallics in Cancer Chemiotherapy", Vol.1, Main Group Metal Compounds, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1989).

[1.e] - J.C. EVANS et S. KARPEL, "Organotin Compounds in Modern Technology", *J.Organomet. Chem. Library*, Vol. 16, Elsevier, Amsterdam, (1985).

[1.f] - M. GIELEN, Chapter 13 of Tin as a vital nutrient : implications in cancer prophylaxis and other physiological processes. Antitumor Active Organotin Compounds, N.F. Cardarelli (ed.), CRC Press, (1986).

[2.a] - C.A.K. DIOP, Thèse de Doctorat D'Etat es-Sciences Physique, U.C.A.D., Dakar, (1998).

[2.b] - C.A.K. DIOP, M.LAHLLOU, L.DIOP, B.MAHIEU et U.RUSSO, Main Group Met. Chem., (1997) 20,10, 683.

[2.c] - C.A.K. DIOP, L. DIOP et U.RUSSO, Main Group Met. Chem., (1999) 22,4, 217.

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

[3.b] - O. GUEYE, H. QAMAR, L. DIOP, C.A. DIOP et U. RUSSO, "Polyhedron", (1992)12,10, 1245.

[4] - E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibi et W. Simon, "Tables of Spectra Data for Structure Determination of Organic Compound", 2nd Ed., Springer - Verlag, p.C120, (1989).

[5] - C.A.K. DIOP et L. DIOP, résultats non publiés.