

**SYNTHESE ET CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE, MÖSSBAUER ET RMN ET PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE COMPLEXES DICARBOXYLATO DE TRIPHENYLETAIN (IV)**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPLEX TRIPHENYLTIN (IV) DICARBOXYLATE BY infrared, MÖSSBAUER, NMR SPECTROSCOPIES AND X-RAY DIFFRACTION**

Ibrahima Cissé<sup>1</sup>, Omar Gueye<sup>1</sup>, Bernard Mahieu<sup>2</sup>, Bernard Tinant<sup>2</sup>

**Résumé:**

Quatre complexes dicarboxylato de SnPh.<sup>+</sup> ont été synthétisés et caractérisés. L'étude de leurs spectres Infrarouge, Mössbauer et RMN et la diffraction des rayons X, a permis de mettre en évidence des structures tridimensionnelles avec des ligands dicarboxylato polydentates.

**Mots-clés :** Dicarboxylato, Infrarouge, RMN, Mössbauer, Spectroscopie, Diffraction des rayons X

**Abstract:**

About four dicarboxylato of SnPh.<sup>+</sup> have been synthesized and characterized. Their infrared, Mössbauer, NMR spectroscopic and X-ray diffraction study allow us to suggest structures with polydentate ligand dicarboxylate.

**Keywords:** Dicarboxylato, Infrared, Mössbauer, RMN, Spectroscopy, X-Ray Diffraction

<sup>1</sup>\* Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA) Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques Université Cheikh Anta Diop. DAKAR-SENEGAL. *Correspondant* : [icisse50@yahoo.fr](mailto:icisse50@yahoo.fr).

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie structurale, Université Catholique de Louvain la neuve Belgique.

## 1. Introduction

L'étude du pouvoir coordonnant des dicarboxylates tel que l'oxalate a conduit à la synthèse de plusieurs nouveaux complexes [1]. Dans notre laboratoire, l'étude des interactions de l'ion oxalate et des acides organostanniques au sens de Lewis tels que  $\text{SnR}_a\text{X}_{4-a}$  ( $a = 1; 2; 3; 4$ ;  $\text{X} = \text{Cl}; \text{Br}$  et  $\text{R} = \text{Me}; \text{Bu}; \text{Ph}$ ) a été initiée depuis quelques années [2]. FUJITA et coll. [1] ont mis en évidence le caractère liant de l'oxalate en s'appuyant sur la spectroscopie infrarouge dans  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HC}_2\text{O}_4]^{2+}$ , de même que SCOTT et coll. [3] dans plusieurs complexes. Dans la littérature, certains auteurs ont étudié, en se basant sur la cristallographie, la structure de plusieurs complexes dicarboxylato tels que : le malonate, le maleiate, le succinate... [4].

Dans ce travail nous avons synthétisé quatre complexes dicarboxylato de triphénylétain. Un complexe obtenu sous forme de monocristaux fait l'objet d'une étude cristallographique.

## 2. Partie expérimentale

Les réactifs utilisés sont des produits Aldrich. Les solvants sont des produits Panerac. La neutralisation totale des acides :  $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ,  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  et  $(\text{CHCOOH})_2$  par une solution aqueuse de  $\text{SnPh}_3\text{OH}$  nous a permis d'obtenir respectivement les complexes :



Les solutions obtenues sont agitées pendant une demi-journée, puis chauffées légèrement à environ  $70^\circ\text{C}$  en tirant sous vide. Les solides obtenus sont recristallisés dans l'éthanol. Les solutions qui ne présentent pas de précipité, sont soumises à l'évaporation lente, pour récupérer soit des monocristaux repêchés dans le filtrat, soit

une poudre qui subit une recristallisation dans l'éthanol.

## 3. Instrumentation

Les analyses ont été effectuées au Service Central d'Analyses du C.N.R.S à Vernaison en France et au laboratoire de microanalyse de l'Université de Padova en Italie.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sous forme de pastille KBr ou en suspension dans le nujol avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 580B  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  et un spectrophotomètre Nicolet pour les basses fréquences  $600\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ . Les faces utilisées sont en iodure de césium ou en polyéthylène pour les basses fréquences.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés dans un cryostat à azote liquide à la température de  $80,0\text{ k}$ . La source  $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$  est maintenue à température ambiante et à une accélération constante. Un logiciel adéquat a été utilisé pour affiner les spectres (Université de Padova-Italie). Les spectres R.M.N (en solution dans le chloroforme) ont été pris à l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve (Belgique) avec un spectrophotomètre Bruker 300.

Les diffractions des rayons X ont été effectuées à l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve au laboratoire de chimie structurale (Belgique). Les formules proposées sur la base des résultats des analyses élémentaires (Tableau I) sont :

Tableau I : Résultats des analyses élémentaires

	(A)	(B)	(C)	(D)
%C cal	57.76	58.25	58.73	58.86
(trouvé)	(56.73)	(58.10)	(58.75)	(58.96)
%H cal	3.80	3.98	4.15	3.92
(trouvé)	(4.10)	(4.07)	(4.51)	(4.14)

## 4. Résultats et Discussions

### 4.1. Spectrométrie IR

Sur le tableau II nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales des spectres infrarouge des complexes. La

vibration de valence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  est absente sur presque tous les spectres infrarouges des composés sauf dans (B) et (D). La présence de cette bande permet d'envisager un groupement  $\text{C}=\text{O}$  libre.

Quatre bandes sont présentes dans la zone de valence, comme dans  $(\text{Me}_4)\text{N}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{SnCl}_4$  [5] ou l'ion oxalate bidentate présente quatre bandes de valence.

Dans le cas des complexes obtenus avec l'ion maléiate comme de l'ion succinate, il est difficile de déterminer le groupe ponctuel de l'ion à cause de la taille et de la nature des liaisons ; cependant les vibrations de valences peuvent être localisées de même que les vibrations de déformations. Dans le cas d'un effet de cristal on peut s'attendre à des éclatements.

Il faut noter que Roxana F. Schlam et coll. [6] avaient localisé  $\nu(\text{C}=\text{C})$  à  $1655 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_4(\text{DMF})_2$ , ce qui nous pousse à attribuer les bandes à  $1655$  et  $1653 \text{ cm}^{-1}$  à  $\nu(\text{C}=\text{C})$  dans du complexe  $(\text{CH}-\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnPh}_3$ .

**Tableau II : Fréquences** en  $\text{cm}^{-1}$  des principales bandes IR des complexes

	(A)	(B)	(C)	(D)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	---	1714F	---	1685m
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1377F 1332m	1639m 1579m	1645f 1572f	1630m 1585F
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1278F 1240F	1364F 1261m 1224F	1527F 1470f 1259f 1222f	1540F 1360m 1325F 1225F
$\nu(\text{C}=\text{C})$	---	---	---	1655m 1653m
$\nu(\text{C}-\text{C})$	794m	821m	830m	830m
$\delta(\text{COO}^-)$	443F	597m	443m	670m
$\rho(\text{COO}^-)$	385m	529m	389m	630m
$\omega(\text{COO}^-)$	350TF	443f	---	575m
$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$	274F	271F	275F	275F
$\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$	218m	216m	219m	218m
$\nu\text{Sn}-\text{O}$	280F	279F	280F	290F

TF = très forte ; F = forte ; Tf = très faible ;  
f = faible ; m = moyenne.

## 2. Spectrométrie Mössbauer

Les spectres Mössbauer des complexes (A), (B) et (C) confirment la présence d'un seul type de  $\text{Sn}(\text{IV})$  organométallique avec un environnement bipyramidal trigonal. Les isomères shift compris entre  $1,26$  et  $1,45 \text{ mms}^{-1}$ , sont en accord avec un  $\text{Sn}(\text{IV})$  organométallique.

Pour le complexe (D) le spectre Mössbauer présente deux types de  $\text{Sn}$  dans des rapports 1/1. Les isomères shift  $1,27$  et  $1,33 \text{ mms}^{-1}$  confirment tout de même un  $\text{Sn}(\text{IV})$  organométallique. Les valeurs de l'éclatement quadripolaire  $2,49$  et  $3,54 \text{ mms}^{-1}$  supérieures à celles de  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  ( $2,48 \text{ mms}^{-1}$ ) sont caractéristiques d'un  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  coordonné comme l'ont montré déjà G.M. Brancoft et coll. [7] dans leurs travaux; ces valeurs sont en accord avec un  $\text{Sn}$  à environnement  $T_d$  et un autre à environnement bipyramidal trigonal respectivement.

## 4.3. Spectrométrie RMN

Les spectres RMN des complexes (C) et (D) révèlent l'existence de deux types de protons avec des déplacements chimiques distincts. L'intégration des pics à partir de leurs aires est  $7,45$  pour (C) et  $15$  pour (D). Ces valeurs sont presque égales au rapport du nombre de protons différents des complexes, respectivement  $30/4$  et  $30/2$ .

## 4.4. Diffraction des rayons X

Les données de l'intensité des rayons X ont été mesurées à la température ambiante avec un MAR345 en utilisant  $\text{MoK}\alpha(\lambda=0,71069 \text{ \AA})$ . Le détecteur est placé à la distance de  $120 \text{ mm}$  du cristal. Pour le complexe  $(\text{CH}-\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnPh}_3$ , 100 images ont été collectées sous un angle de  $3^\circ$  pendant  $300 \text{ s}$  ce qui nous a permis de mesurer au total  $42552$  réflexions dont  $7216$  indépendantes. Les données relatives au cristal sont énumérées sur le tableau (III). La structure proposée a été résolue par la méthode de Paterson avec SHELXL97. Les atomes d'hydrogène ont été calculés avec AFIX et affinés en les

affectant un facteur d'agitation thermique isotrope uniforme.

**Tableau (III).** Données cristallographiques et affinement des paramètres pour le complexe  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{SnPh}_3$

Formule	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Sn}$
Masse moléculaire	407,02
Système cristallin-orthorhombique	
Groupe d'espace	$\text{P}2_12_12_1$
Dimension de la maille élémentaire	
a(Å)	11,370(3)
b(Å)	17,317(6)
c(Å)	17,913(6)
$\beta$ (°)	107,78(5)
V(Å <sup>3</sup> )	3527(2)
Z	8
Densité(g.cm <sup>-3</sup> )	1,53
$\lambda$	0,71069
F(000)	1616
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,45
Dimension approximative du cristal (mm)	0,20x0,20x0,2
Intervalle de hkl	$0 \leq h \leq 14$
$0 \leq k \leq 21$	$0 \leq l \leq 22$
N° de réfl. Mesurées	42552
N° de réfl. indép. (Rint)	7216(0,052)
Perfection (%)	99,9
N° de réfl observées	( $I \geq 2\sigma(I$ )6984
N° de paramètres	417
R	0,029
wR <sub>2</sub>	0,078
weight	$1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0562\text{P})^2 + 0,00\text{P}]$
S (on F <sup>2</sup> )	1,06
Paramètre absolu de Flack-coefficient d'extinction	0,001(19)
$\Delta\rho$ (max., min) (e/Å <sup>3</sup> )	,81 -0,56

### 5. Proposition de structures

Pour les complexes (A) et (C) les structures proposées sont discrètes avec des dicarboxylates chélatants; l'environnement autour de Sn est bipyramidal trigonal avec

un groupement  $\text{SnC}_3$  non plan, de symétrie  $\text{C}_{3v}$ , figures (1) et (2) respectivement.

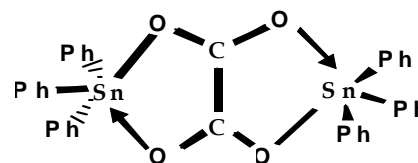


Figure (1)

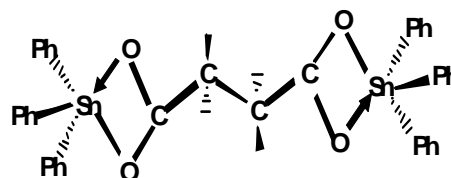
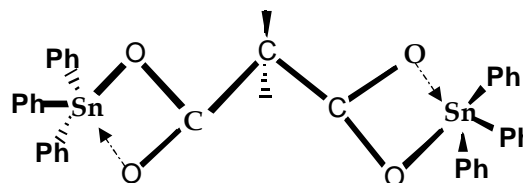


Figure (2)

Cependant pour le complexe (B) malgré la présence d'un seul type de Sn(IV) organométallique avec un environnement bipyramidal trigonal, nous ne pouvons pas envisager une structure identique à celles de (A) et (C) à cause de la présence de C=O libre. La structure proposée est discrète avec une chélation dissymétrique faible, figure (3).



Figure(3)

Enfin pour le complexe (D) la structure est infinie avec un dicarboxylate tri-unidentate avec deux types de Sn à environnements  $\text{T}_d$  et bipyramidal trigonal. La structure cristallographique de ce complexe est représentée sur la figure (4).

### 6. Conclusion

Ce travail nous a permis de mettre en évidence quatre complexes dicarboxylato de l'étain(IV), synthétisés en faisant réagir des acides dicarboxyliques avec  $\text{SnPh}_3\text{OH}$ . Une étude a été faite sur la base des analyses élémentaires, des spectres Infrarouge, RMN et Mössbauer. Pour les complexes  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{SnPh}_3$ , la

diffraction des rayons X a permis de proposer une structure.

### **Références Bibliographiques**

- [1] Fujita A.E Martell et K. Nakamoto, J .Chem. Phys. ; 3, 324, 331 (1962).
- [2] O. Gueye, Thèse de doctorat d'Etat ès-Sciences UCAD, Dakar (1988).
- [3] K.L. Scott, K. Wieghardt and A. G. Sykes, Inorg. Chem, 12, 655 (1973).
- [4] E. R.T.TIEKINK, G.K.SANDHU and S.P.VERMA, Acta.Crystallogr. C. 45,1810(1989).

- [5] H.Q.Kane, Thèse de doctorat de 3<sup>e</sup> cycle UCAD (1997)
- [6] F.S. ROXANA, M. PEREC, R. CALVOL. LEZAMA, M. INSAUSTI, and B. M. FOXMAN, Inorg. Chem. Acta vol 310, 81-88 (2000).
- [7] G.M.BRNCOFT and R.H.PLATT « Mössbauer spectra of inorganic compounds: Structure and bonding » and « Advanced Inorganic Chemistry », vol 15, Academic Press, New York, 110(1992)

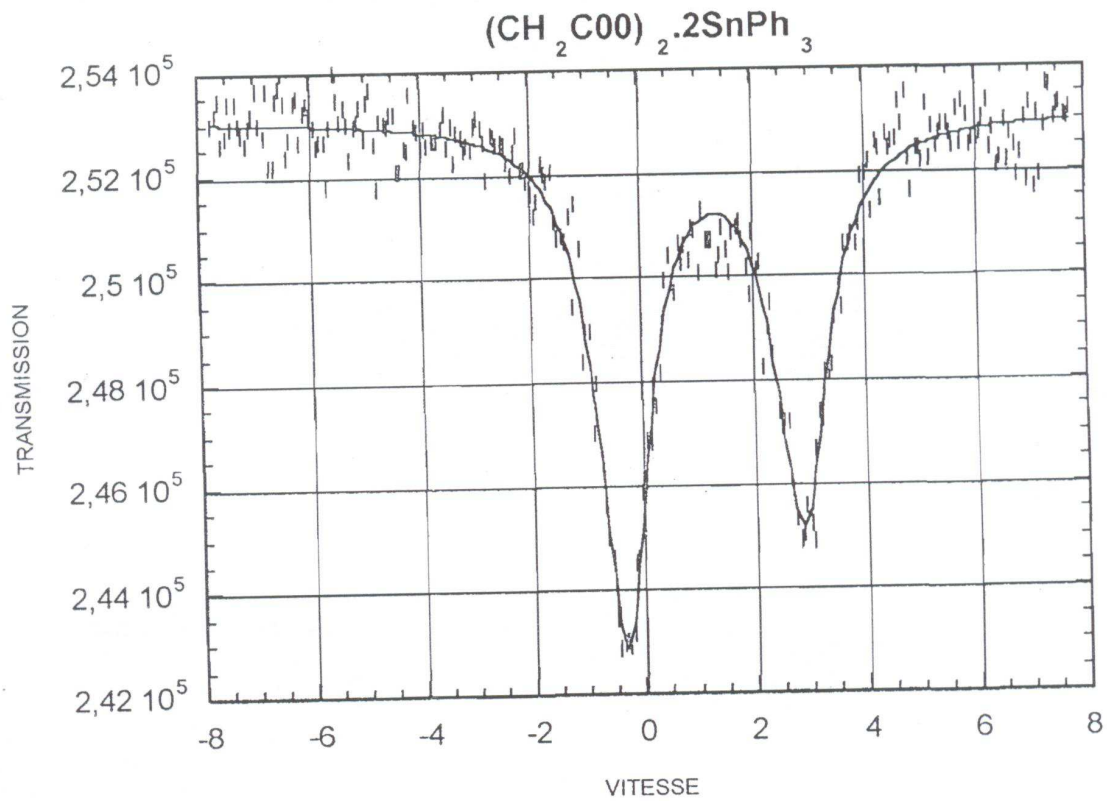
**Annexes****Tableau (IV) :** Valeurs des longueurs et des angles pour le complexe (CH-COO)<sub>2</sub>.2SnPh<sub>3</sub>

Sn(1)-C(152.123(3) C(15)-Sn(1)-C(9)			124.54(12)
Sn(1)-C(9)	2.125(3)	C(15)-Sn(1)-C(3)	114.20(12)
Sn(1)-C(3)	2.128(3)	C(9)-Sn(1)-C(3)	120.73(13)
Sn(1)-O(1)	2.205(2)	C(15)-Sn(1)-O(1)	96.78(11)
Sn(1)-O(2)#1	2.3961(19)	C(9)-Sn(1)-O(1)	92.65(10)
O(1)-C(1)	1.259(4)	C(3)-Sn(1)-O(1)	87.58(10)
C(1)-O(2)	1.249(3)	C(15)-Sn(1)-O(2)#1	87.66(10)
C(1)-C(2)	1.504(4)	C(9)-Sn(1)-O(2)#1	91.21(9)
C(2)-C(22)#2	1.321(5)	C(3)-Sn(1)-O(2)#1	83.49(9)
O(2)-Sn(1)#2	2.3961(19)	O(1)-Sn(1)-O(2)#1	171.03(8)
C(3)-C(8)	1.376(4)	C(1)-O(1)-Sn(1)	132.1(2)
C(3)-C(4)	1.383(5)	O(2)-C(1)-O(1)	126.0(2)
C(4)-C(5)	1.375(6)	O(2)-C(1)-C(2)	119.4(2)
C(5)-C(6)	1.387(7)	O(1)-C(1)-C(2)	114.4(3)
C(6)-C(7)	1.354(7)	C(22)#2-C(2)-C(1)	125.2(3)
C(7)-C(8)	1.395(5)	C(1)-O(2)-Sn(1)#2	132.16(17)
C(9)-C(10)	1.381(5)	C(8)-C(3)-Sn(1)	123.6(2)
C(9)-C(14)	1.391(5)	C(4)-C(3)-Sn(1)	118.0(2)
C(10)-C(11)	1.402(6)	C(10)-C(9)-Sn(1)	120.1(3)
C(11)-C(12)	1.351(8)	C(14)-C(9)-Sn(1)	121.6(2)
C(12)-C(13)	1.350(8)	C(16)-C(15)-Sn(1)	121.3(3)
C(13)-C(14)	1.399(5)	C(20)-C(15)-Sn(1)	121.8(3)
C(15)-C(16)	1.376(5)	C(17)-C(16)-C(15)	121.7(4)
C(15)-C(20)	1.376(5)	C(18)-C(17)-C(16)	120.3(4)
C(16)-C(17)	1.375(7)	C(17)-C(18)-C(19)	119.3(4)
C(17)-C(18)	1.362(7)	C(18)-C(19)-C(20)	120.2(4)
C(18)-C(19)	1.363(7)	C(15)-C(20)-C(19)	121.6(4)

C(19)-C(20)	1.378(6)	O(21)-Sn(2)-C(29)	105.50(13)
Sn(2)-O(21)	2.093(3)	O(21)-Sn(2)-C(23)	118.73(13)
Sn(2)-C(29)	2.129(4)	C(29)-Sn(2)-C(23)	116.68(16)
Sn(2)-C(23)	2.136(4)	O(21)-Sn(2)-C(35)	93.81(16)
Sn(2)-C(35)	2.146(4)	C(29)-Sn(2)-C(35)	112.61(18)
C(21)-O(22)	1.234(4)	C(23)-Sn(2)-C(35)	107.35(16)
C(21)-O(21)	1.300(4)	O(22)-C(21)-O(21)	119.9(3)
C(21)-C(22)	1.461(5)	O(22)-C(21)-C(22)	122.7(3)
C(23)-C(24)	1.360(6)	C(2)#1-C(22)-C(21)	123.9(3)
C(23)-C(28)	1.394(6)	C(24)-C(23)-C(28)	118.7(4)
C(24)-C(25)	1.401(6)	C(24)-C(23)-Sn(2)	123.7(3)
C(25)-C(26)	1.343(8)	C(28)-C(23)-Sn(2)	117.6(3)
C(26)-C(27)	1.359(9)	C(26)-C(25)-C(24)	120.5(6)
C(27)-C(28)	1.389(7)	C(25)-C(26)-C(27)	120.0(5)
C(29)-C(30)	1.342(7)	C(26)-C(27)-C(28)	120.8(5)
C(29)-C(34)	1.419(7)	C(27)-C(28)-C(23)	119.5(5)
C(30)-C(31)	1.407(9)	C(30)-C(29)-C(34)	118.7(5)
C(31)-C(32)	1.372(14)	C(34)-C(29)-Sn(2)	119.6(4)
C(32)-C(33)	1.353(13)	C(29)-C(30)-C(31)	121.2(7)
C(33)-C(34)	1.371(8)	C(32)-C(31)-C(30)	119.0(8)
C(35)-C(36)	1.374(8)	C(32)-C(33)-C(34)	120.6(7)
C(35)-C(40)	1.393(8)	C(33)-C(34)-C(29)	119.9(6)
C(36)-C(37)	1.379(8)	C(36)-C(35)-C(40)	118.5(5)
C(37)-C(38)	1.361(14)	C(40)-C(35)-Sn(2)	119.9(4)
C(38)-C(39)	1.331(13)	C(35)-C(36)-C(37)	120.9(7)
C(39)-C(40)	1.406(9)	C(38)-C(37)-C(36)	119.7(9)
		C(39)-C(38)-C(37)	121.1(6)
		C(38)-C(39)-C(40)	120.5(7)
		C(35)-C(40)-C(39)	119.1(7)

Symétrie des transformations: #1  $x+1/2, -y+3/2, -z$  #2  $x-1/2, -y+3/2, -z$

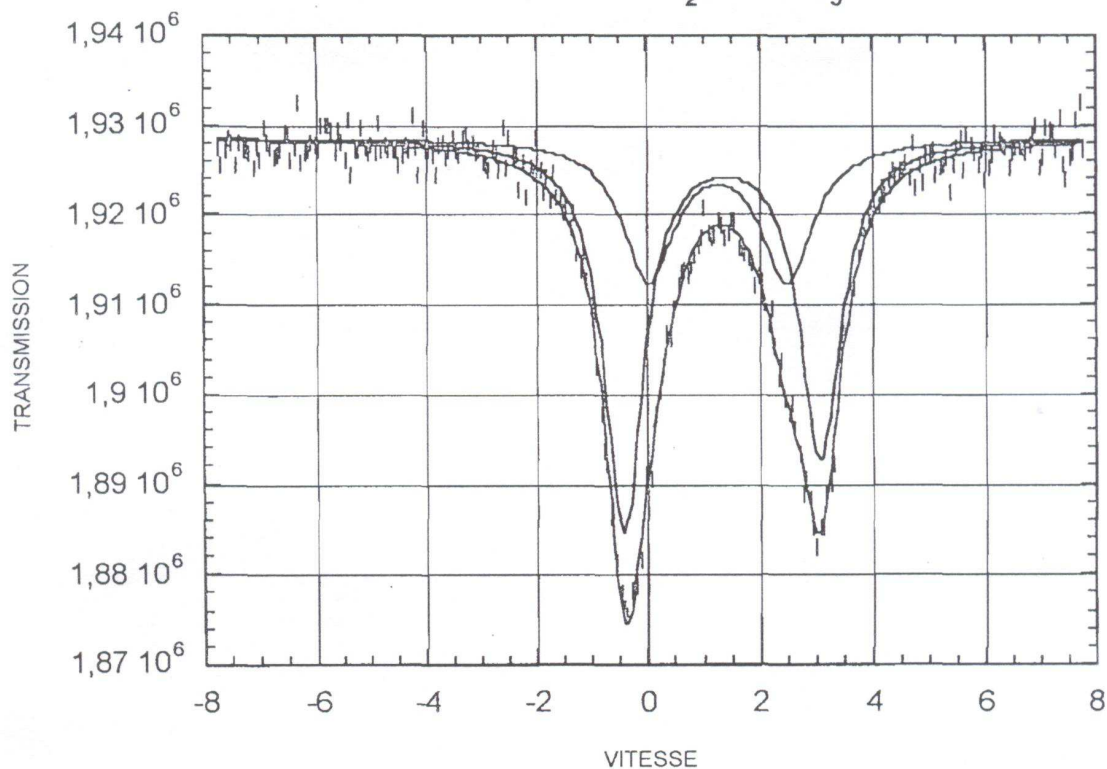
Figure(m4) Spectre mössbauer du complexe:



0HA1028			
CHI2= 0.9369			
VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	
YD=	253103.3281	253099.7813	+ - 47.4423
Q.S.	3.2000	3.2269	+ -
T.S.	1.5000	1.2696	+ -
LARG1	0.9000	1.1423	+ -
LARG2	0.9000	1.1245	+ -
PROF1	0.0200	0.0302	+ -
PROF2	0.0200	0.0393	+ -
VMAX = -7.7800		FOLDING POINT =	

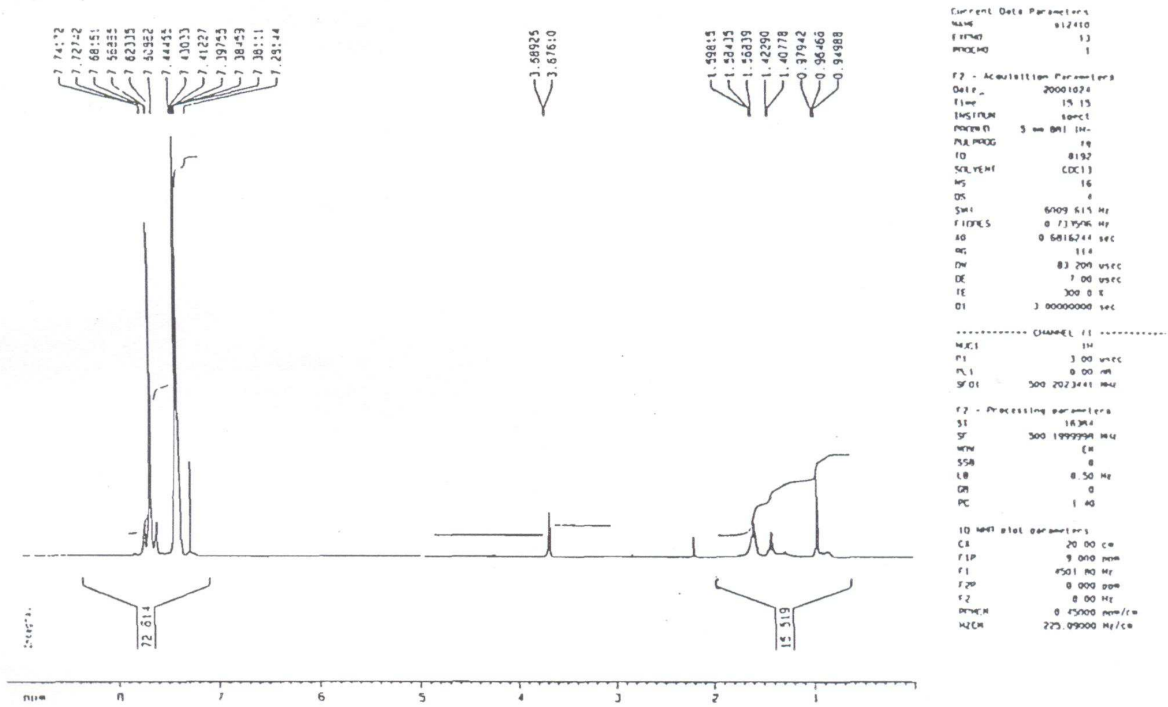


Figure(m5) Spectre mössbauer du complexe:  
 $(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{SnPh}_3$



OHB1068r				
CHI2= 1.3085				
VALUES OF PARAMETERS				
	INITIAL	FINAL	ERROR	
YD=	1928500.6250	1928543.7500	+- 134.9436	
Q.S.1	2.1000	2.4912	+- 0.1074	
I.S.1	1.2000	1.2724	+- 0.0248	
LARG1	0.9000	1.1277	+- 0.1183	
PROF1	0.0200	0.0080	+- 0.0008	
Q.S.2	3.5000	3.5406	+- 0.0225	
I.S.2	1.4000	1.3391	+- 0.0061	
LARG2	0.9000	0.8649	+- 0.0265	
PROF2a	0.0200	0.0183	+- 0.0009	
PROF2b	0.0200	0.0225	+- 0.0009	
VMAX = 7.7800 FOLDING POINT = 258.0155				
RAPPORT COMPOSANTE 2 / SURFACE TOTALE = 0.66345				
AIRE NUMERO 2 = 0.16915E+07				
RAPPORT COMPOSANTE 1 / SURFACE TOTALE = 0.33655				
AIRE NUMERO 1 = 0.85804E+06				

Figure(R4) : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnPh}_3$



Figure(R5) : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $(\text{CHOO})_2 \cdot 2\text{SnPh}_3$

