

# UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



ECOLE DOCTORALE: Physique Chimie Sciences de  
la Terre de l'Univers et de l'Ingénieur  
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA)

Année : 2016/2017      N° d'ordre : 000579/FST

Thèse de Doctorat  
Spécialité : Chimie Moléculaire Inorganique  
Présentée par  
Docteur DIALLO *Waly*  
Maître Assistant de Chimie

## Titre

Contribution à l'étude de la nature coordinante  
des anions séléniate, sélénite, oxalate, phosphate  
et phosphonate dans leurs formes neutre et  
acide : étude par spectroscopies IR,  
RMN, Mössbauer et par diffraction des rayons X

Soutenue le 11 Mars 2017 à 9h devant le jury composé de :

M. Omar GUEYE	Professeur U.A. M-Dakar	Président
Mme Aminata. DIASSE-SARR	Professeur U.C.A.D-Dakar	Rapporteur
M. Djibril FALL	Professeur F.M.O.S-Dakar	Rapporteur
M. Mamadou SIDIBE	Professeur U.C.A.D-Dakar	Rapporteur
M. Ibrahima CISSE	Professeur U.A. M-Dakar	Examineur
M. Cheikh. A. Khadir. DIOP	Professeur U.C.A.D-Dakar	Co-directeur
M. Libasse DIOP	Professeur U.C.A.D-Dakar	Directeur

# TABLE DE MATIERE

---

INTRODUCTION GENERALE.....	8
I. PARTIE EXPERIMENTALE.....	10
Chapitre1 Préparation des sels d'acide, des complexes et des dérivés.....	11
1- Synthèse des complexes et dérivés séléniato.....	11
a- Séléniato et hydrogénoséléniato d'alkylammonium.....	12
b- Complexes et dérivés séléniato triorganostanniques.....	13
c- Complexes et dérivés séléniato diorganostanniques.....	19
d- Complexes et dérivés séléniato halostannique.....	20
e- Sels d'ions organostanniques et halostanniques.....	21
2-Synthèse des complexes et dérivés séléniato.....	22
a-Complexes et dérivés séléniato triorganostanniques.....	22
b-Complexes et dérivés séléniato diorganostanniques.....	24
3- Complexes contenant l'anion phosphate substitué.....	26
4- Synthèse de complexe, sel et dérivé oxalato.....	27
5- Synthèse des complexes et dérivés phosphato, hydrogénophosphato et hydrophosphinato.....	28
Chapitre 2 Instruments d'Analyses et Méthodes Expérimentales.....	32
1- Instruments d'analyses.....	32
2- Analyses Spectroscopiques.....	33
• Spectroscopie infrarouge.....	33
a/ Cas l'oxo anion $AO_4^{m-}$ .....	33
b/ Cas de $XO_3^{2-}$ .....	33
c/ Groupement $SnC_3$ .....	34
d/ Groupement $SnC_2$ .....	35
e/ Groupement $SnX_4$ .....	35
f/ Cas de l'oxalate.....	36
• Spectroscopie Mossbauer.....	36
a/ Principe.....	36
b/ Le déplacement isomérique.....	37

c/ L'éclatement quadripolaire.....	38
• Résonance magnétique nucléaire.....	39
3- Analyse Cristallographique.....	39
4- Paramètre d'Addison.....	40
II. RESULTATS ET DISCUSSION.....	41
Chapitre I. Spectroscopies infrarouge et résonance Magnétique nucléaire.....	42
1- Complexes et dérivés organostanniques et halostannique contenant l'ion séléniate....	43
1- 1. Complexes et dérivés contenant le résidu SnR <sub>3</sub> (R=Ph, Me).....	43
a- Dérivés contenant le résidu SnR <sub>3</sub> (R=Ph, Me).....	44
b- Complexes séléniato d'addition SnR <sub>3</sub> Cl (R=Me, Bu).....	52
c-Complexes séléniato et séléniato organostanniques polynucléaires et ou polyanioniques.....	59
1-2- Composés et dérivés contenant le résidu SnR <sub>2</sub> (R=Ph, Bu, Me).....	65
a- Dérivés séléniato contenant le résidu SnR <sub>2</sub> (R=Ph, Me).....	66
b-- Complexes séléniato d'addition SnBu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	71
1-3- Complexes séléniato halostannique.....	74
1-4- Sels d'ions organostanniques et halostanniques.....	79
2- Complexes et dérivés organostanniques contenant l'ion sélénite.....	88
2-1- Complexes séléniato contenant le résidu SnMe <sub>3</sub> .....	88
2-2- Les dérivés séléniato contenant le résidu SnMe <sub>2</sub> Cl.....	97
2-3- Complexes séléniato organostanniques polynucléaires et ou polyanioniques.....	101
2-4- Les composés séléniato d'addition contenant la molécule SnMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	105
3- Complexes et dérivés organostanniques provenant des sels (CyNH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) et [(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .....	108
4- Complexe et dérivé oxalato.....	115
Chapitre 2. Etudes Par Spectroscopies Infrarouge et Mossbauer.....	119
1- Complexes et dérivés phosphato.....	119

2- Complexes et dérivés hydrogénophosphato.....	119
3- Complexes et dérivés phosphonato.....	127
Chapitre 3 Etude cristallographique de quelques complexes, sels et dérivés.....	131
<b>A-</b> Complexe $[n\text{-Bu}_2\text{NH}_2]_3[\text{SnPh}_3(\text{SeO}_4)_2]$ (1).....	132
<b>B-</b> sel d'ammonium séléniato $(i\text{Pr}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_4$ (2).....	136
<b>C-</b> seld'ammonium séléniato $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{HSeO}_4$ (3).....	139
<b>D-</b> Etude du complexe $\text{SnMe}_3(\text{OH})\text{SnMe}_3\text{SeO}_4\text{SnMe}_3$ (4).....	141
<b>E-</b> Etude du complexe bis Trimethyltin (IV) 4-nitrophenylphosphato monohydraté $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_4(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5).....	144
<b>F-</b> Dérivé $\text{HSeO}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}$ (6).....	148
<b>G-</b> Etude du sel $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (7).....	150
<b>H-</b> Etude du complexe $\text{SeO}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot \text{MeOH}$ (8).....	152
CONCLUSION GENERALE.....	155
BIBLIOGRAPHIE.....	158
ANNEXES.....	166

## DEDICACES

---

Je dédie ce travail à mon grand frère, ami et collègue Cheïkh El Kabir Lo et à ma tante Olívera Cruz Dínora Céleste De Barros.

Cheïkh, tata vous nous manquez énormément...

Que le Bon Dieu Seigneur de la terre et des cieux vous accueille à Son Paradis et encadre la famille dans le droit chemin...

Amén

# REMERCIEMENTS

---

BISMILAAHI RAHMAANI RAHIIM ALHAMDULILAAHI RABIL ALAMIINE

C'est au Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique qu'a été effectué ce travail sous la direction du Professeur Libasse DIOP et co-direction du Professeur Cheikh A. Khadir DIOP .

Le Professeur a su m'encadrer, me guider, m'aider non seulement en Chimie mais aussi dans la vie d'une manière générale. Que Le Bon Dieu vous guide, vous rétribue Professeur pour les bonnes œuvres que vous réalisez à l'égard de votre entourage. Qu'Il vous procure une santé de fer et vous laisse à nos cotés encore de nombreuses années.

Je remercie le Professeur Cheikh A. Khadir DIOP pour avoir accepté de co-encadrer ce travail.

Je remercie le Professeur Omar GUEYE pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse, les Professeurs Aminata DIASSE-SARR, Mamadou SIDIBE et Djibril FALL pour avoir accepté d'être les rapporteurs, et le Professeur Ibrahima CISSE pour avoir accepté de juger ce travail. En tant qu'ainés, vous m'avez beaucoup aidé et soutenu dans ce travail.

Je remercie le Docteur Laurent Plasseraud pour m'avoir accueilli plusieurs fois dans votre Laboratoire et pour m'avoir permis d'effectuer gracieusement des analyses élémentaires et enregistré

les spectres infrarouge, RMN. J'espère que notre collaboration continuera d'être fructueuse.

Je remercie le Docteur Héléne Cattey pour avoir résolu plusieurs structures par diffraction des rayons X.

Je remercie tous les membres de l'équipe d'UCMUB de Dijon-France plus particulièrement Mr Rémy Schlienger Technicien de l'équipe pour sa gentillesse, son soutien, ses conseils.

Je remercie tous les membres du département de Chimie et mes camarades de laboratoire.

Je remercie mes parents, ma femme, mes deux petites filles, mes amis (Dr A. Fall, Anna, Moustapha Diagne, Dr Mouhamet Inkichari, Dr Ali Mahna...), mes frères et sœurs qui m'ont toujours apportés encouragement et soutien moral.

**Merci à tous ceux qui, de près, ou de loin ont soutenu ce travail.**

# INTRODUCTION GENERALE

La chimie de l'étain s'est beaucoup développée durant ces dernières décades. Certaines molécules de cette famille étaient déjà utilisées dans plusieurs domaines [1-3]. C'est le cas du Duter( $\text{SnPh}_3\text{OH}$ ) et du Brestan( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{SnPh}_3$ ) qui ont tous deux une structure en chaîne infinie avec un environnement bipyramidal trigonal autour du centre stannique.

Plus récemment, Gielen et al [4] ont synthétisé et déterminé la structure du benzoate de triphénylétain  $\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3$  et étudié son activité biologique qui s'est révélée être plus importante que celle du cis Platine aujourd'hui utilisé comme médicament contre le cancer. Les groupes de recherche de Bruxelles en Belgique [5-8], de Dortmund en Allemagne [9-12], de Kuala-Lumpur en Malaisie [13-15], de Calcutta en Inde [16-18], des groupes de Grande Bretagne [19-20], d'Italie [21-23], de Chine [24] et de Grèce [25] ont contribué, ces dernières années, à l'essor de la Chimie de l'Etain, tant du point de vue fondamental et structural que du point de vue des applications.

Ces équipes tentent encore aujourd'hui de synthétiser de nouvelles molécules organo- et halostanniques dans le but de tester leur activité biologique contre certains types de maladie mais aussi leur applicabilité dans d'autres domaines [26-37].

Dans notre laboratoire nous avons, depuis plusieurs années, initié l'étude des interactions entre les sels d'ammonium quaternaires symétriques tels  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ , ensuite des amines non symétriques avec des précurseurs stanniques. Ainsi, plusieurs dizaines de publications ont pu en être tirées [38-70].

Dans cette dynamique, nous avons synthétisé sept sels –séléniato et phosphato- mais aussi une cinquantaine de dérivés et complexes organo- et halostanniques -séléniato, sélénito, phosphonato et phosphato- contenant les amines telles que  $\text{CyNH}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}$ ,  $\text{Me}_2\text{NH}$ ,  $\text{Cy}_2\text{NH}$ ,  $\text{Bu}_2\text{NH}$ ,  $\text{isoPr}_2\text{NH}$ .

Dans beaucoup de cas nous avons obtenu des complexes et dérivés qui ont été étudiés par spectroscopies infrarouge, Mössbauer, RMN et par diffraction des rayons X quand des monocristaux sont obtenus. A partir de ces structures nous déduisons la nature coordinante des oxo anions afin de compléter les données relatives répertoriées par Hathaway [71]

# I. PARTIE EXPERIMENTALE

## CHAPITRE I- PREPARATION DES SELS D'ACIDE, DES COMPLEXES ET DES DERIVES

Tous les oxo-acides  $H_3PO_4$  (98%),  $H_3PO_3$  (98%),  $H_2SeO_3$  (98%),  $H_2SeO_4$ (40%) et  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ , les précurseurs d'étain (IV) et d'étain (II),  $SnPh_3OH$ ,  $SnPh_3Cl$ ,  $SnMe_3Cl$ ,  $SnR_2Cl_2$  (R=Me, Ph, Bu, tBu),  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , les amines primaires  $CyNH_2$ , secondaires ( $R_2NH$ ), l'éthylénediamine intervenant dans la synthèse de ces composés sont des produits « Merck Chemicals, Hohenbrunn bei München, Germany » ou « Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany ». Ces produits ont été utilisés sans aucune purification supplémentaire.

Pour l'essentiel des travaux, des sels sont d'abord synthétisés par neutralisation partielle ou totale d'acides par des amines en milieu aqueux. Ces sels sont utilisés comme ligands. La synthèse des dérivés et complexes a été faite suivant trois méthodes :

- En synthétisant d'abord un dérivé organostannique et en le faisant réagir ensuite avec des sels d'ammoniums aboutissant ainsi à des complexes.
- En faisant réagir directement un oxo-acide, une molécule organostannique et une amine dans des proportions diverses.
- Ou bien, en faisant réagir un ligand (sel) synthétisé avec un précurseur.

Les réactions sont faites dans un milieu organique tel que l'éthanol, le méthanol ou l'acétonitrile.

La quantité de solvant organique utilisée varie entre 15mL et 20mL. Les poudres et précipités obtenus sont pour l'essentiel lavés à l'éthanol ou au méthanol pour minimiser les impuretés.

Nous avons ainsi préparé des sels et de nouveaux complexes et dérivés organostanniques contenant des oxoanions substitués ou non, séléniate, sélénite, phosphate, phosphonate, oxalate. Des sels d'ions organostanniques ou halostanniques (ne contenant pas d'oxoanion) ont aussi été obtenus.

La quantité de produit obtenue est exprimée en gramme et/ou en millimole entre parenthèses.

La méthode d'analyses élémentaires [% trouvé (% calc.)] nous a permis de proposer une formule semi-développée pour chaque complexe ou dérivé obtenu.

### 1- Synthèse des complexes et dérivés séléniato

Les sels  $SeO_4(CyNH_3)_2$ ,  $HSeO_4CyNH_3$ ,  $(Me_2NH_2)_2SeO_4$ ,  $(isoPr_2NH_2)_2SeO_4$ ,  $isoPr_2NH_2HSeO_4$ ,  $(Bu_2NH_2)_2SeO_4$  ont été préparés en neutralisant totalement l'acide séléinique  $H_2SeO_4$  (40%) par des amines substituées telles que  $CyNH_2$ ,  $Cy_2NH$ ,  $Me_2NH$ ,

isoPr<sub>2</sub>NH ou Bu<sub>2</sub>NH en milieu aqueux dans le rapport 1 : 2 ou 1 : 1. Le ligand (BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> a aussi été synthétisé par réaction entre le chlorure d'ammonium BzEt<sub>3</sub>NCl et l'acide sélénique H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> en milieu éthanolique. Dans tous les cas, des solutions limpides sont obtenues après agitation pendant 2h ; ces dernières, mises en évaporation dans l'étuve à 60° C, donnent des poudres ou des cristaux.

#### **a- Sels séléniato et hydrogénoséléniato d'alkylammonium**

##### **SeO<sub>4</sub>(CyNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2,5H<sub>2</sub>O**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et CyNH<sub>2</sub> dans le rapport 1 : 2 dans l'eau

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=41,56 (41,98) H=8,43 (8,22) N=8,08 (8,16)

##### **CyNH<sub>3</sub>HSeO<sub>4</sub>**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et CyNH<sub>2</sub> dans le rapport 1 : 1 dans l'eau

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=29,45 (29,52) H=6,30 (6,19) N=5,88 (5,74)

##### **(Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et Me<sub>2</sub>NH dans le rapport 1 : 2 dans l'eau

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=20,32 (20,43) H=6,45 (6,86) N=11,74 (11,91)

##### **(isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et iPr<sub>2</sub>NH dans le rapport 1 : 2 dans l'eau

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=39,45(39,68) H=9,38(9,73) N=7,67(6,12)

##### **isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et iPr<sub>2</sub>NH dans le rapport 1 : 1 dans l'eau

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=29,44 (29,40) H=6,43 (6,58); N=5,54 (5,71)

**(Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et Bu<sub>2</sub>NH dans le rapport 1 : 2 dans l'eau

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)] C=47,44 (47,63) H=9,45 (9,99) N=7,05 (6,94)

**(BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et BzEt<sub>3</sub>NCl dans le rapport 1 : 2 dans l'éthanol

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)] C=57,43 (57,70) H=7,85 (8,07) N=5,33 (5,61)

**(IsoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>** -monocristal-

En faisant réagir l'acide sélénique (H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, 40%) avec la di-isopropylamine (*isoPr*<sub>2</sub>NH) dans le rapport 1 : 1 on obtient une solution limpide qui donne, par évaporation lente, de la poudre de (*isoPr*<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)HSeO<sub>4</sub>. Ce sel a été ajouté goutte à goutte à une solution éthanolique d'hydroxyde de triphénylétain, SnPh<sub>3</sub>OH. Après deux heures d'agitation, on obtient une solution limpide qui donne, par évaporation lente quelques jours plus tard, des cristaux incolores de Catena-μ<sub>3</sub>-sélénato-hexaphényl-di-étain (IV) publié par Diop et al.[55]. Le reste de la solution est remise à évaporation lente pendant deux jours, d'autres cristaux incolores de séléniate de disopropylammonium sont obtenus.

**(isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>**

(*isoPr*<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)HSeO<sub>4</sub>(0,3g ; 0,862 mmol) SnPh<sub>3</sub>OH (0,634 g ; 1,722 mmol) Ethanol :

Vol=30mL

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)]:C=41,39 (41,49) H=10,51 (9,29) N=7,76 (8,06)

## **b- Complexes et dérivés sélénio triorganostanniques**

### CyNH<sub>3</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub> A<sub>1</sub>

CyNH<sub>3</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub> est obtenu en faisant réagir le sel d'ammonium SeO<sub>4</sub>(CyNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 2,5H<sub>2</sub>O avec du chlorure de triphénylétain (IV), dans le méthanol et dans le rapport 1 : 1. Une solution limpide est obtenue après 2h d'agitation. Elle est mise en évaporation lente à température ambiante pendant une semaine : on obtient une poudre blanche.



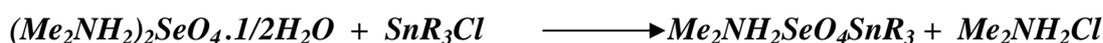
### Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub> (A<sub>2</sub>) et Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub> (A<sub>4</sub>)

Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub> et Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub> sont obtenus en faisant réagir entre (Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et SnR<sub>3</sub>Cl (R=Ph, Me) dans l'éthanol à chaud dans le rapport 1: 1. Les solutions limpides, obtenues après agitation, sont mises en évaporation lente pendant une semaine et des poudres blanches sont obtenues.



### Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub> A<sub>3</sub> et Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub> A<sub>5</sub>

La réaction entre le sel (Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.1/2H<sub>2</sub>O et le précurseur SnR<sub>3</sub>Cl (R= Me, Ph) dans le rapport 1 : 1 en milieu méthanolique donne une solution limpide mise en évaporation lente. De la poudre blanche est obtenue quelques jours plus tard.



**NB:** A titre d'exemples, nous avons proposé ci-dessus les réactions de synthèse des composés A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> et A<sub>5</sub>.

#### **CyNH<sub>3</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub> (A<sub>1</sub>)**

SeO<sub>4</sub>(CyNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(0,3g; 0,87 mmol) SnPh<sub>3</sub>Cl (0,335g; 0,87 mmol) Méthanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)]: C= 48,54(48,60) H=4,52(4,93) N=2,33(2,36)

**Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub> (A<sub>2</sub>)**

(Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (1,6726g; 4,138 mmol) SnPh<sub>3</sub>Cl (1,5954g; 4,13 mmol)

Ethanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)] C=50,39 (50,10); H=5,57 (5,66); N=2,21 (2,25);

**Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub> (A<sub>3</sub>)**

(Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (0,35g; 1,488 mmol) SnMe<sub>3</sub>Cl (0,2966g; 1,488 mmol)

Méthanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)]: C=16,45 (16,97); H=4,88 (5,13); N=4,28 (3,96)

**Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub> (A<sub>4</sub>)**

(Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (1,6726g; 4,138 mmol) SnMe<sub>3</sub>Cl (0,4137g; 2,069 mmol)

Ethanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)] C=30,46 (30,23) H=6,54 (6,69) N=3,19 (3,21)

**Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub> (A<sub>5</sub>)**

(Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (1,488 mmol) SnMe<sub>3</sub>Cl (1,488 mmol) Méthanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)]:C=44,45 (44,56); H=4,42 (4,30); N=2,37 (2,60)

Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl A<sub>6</sub> et Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl A<sub>9</sub>

En faisant réagir, dans un milieu méthanolique, H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, Bu<sub>2</sub>NH et SnMe<sub>3</sub>Cl dans les rapports 1 : 1 : 1 et 1 : 1 : 2, on obtient des solutions limpides. Ces dernières, mises en évaporation lente, pendant quelques jours, donnent des poudres blanches correspondant aux complexes Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl et Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl.

(BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.SnPh<sub>3</sub>Cl (A<sub>7</sub>)

Les réaction entre (BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et SnPh<sub>3</sub>Cl dans l'éthanol et dans le rapport 1 : 1 donnent une solution limpide après deux heures d'agitation. Cette solution limpide est mise en évaporation lente pendant quelques jours et une poudre blanche correspondant à **(BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.SnPh<sub>3</sub>Cl** est obtenue.

**(BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.SnPh<sub>3</sub>Cl A<sub>7</sub>**

(BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (0,3g; 0,0005686mol) SnPh<sub>3</sub>Cl 0,2192g; 0,005686 mmol)

Ethanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)] : C= 56,86 (55,17) H=5,89 (6,09) N= 3,31(3,39)

**(isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.SnBu<sub>3</sub>Cl A<sub>8</sub>**

En faisant réagir le sel isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O avec le dichlorure de dibutylétain (SnBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) dans le rapport 1 : 2 en milieu éthanolique à chaud, il se forme un précipité blanc instantané. Ce précipité est filtré puis séché, le filtrat mis en évaporation lente. Quelques jours après, une poudre blanche est obtenue par filtration : il s'agit de (isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.SnBu<sub>3</sub>Cl. Les analyses élémentaires montrent que le précipité correspond au sel (isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O et la poudre blanche obtenue après évaporation lente, au complexe d'addition (notons la butylation in situ de SnBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en SnBu<sub>3</sub>Cl)

**Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl (A<sub>6</sub>)**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (0,3g; 2,069 mmol) Bu<sub>2</sub>NH (0,2674g; 2,069 mmol) SnMe<sub>3</sub>Cl (0,4137g; 2,069 mmol) Méthanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)] C=27,88 (27,90) H=6,56 (6,39) N=2,85 (2,96)

**(isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnBu<sub>3</sub>Cl (A<sub>8</sub>)**

isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub> (0,3g ; 0,782 mmol) SnBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,4755g ; 1,565 mmol) Ethanol : 20mL

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)] C=41,99 (41,77) H=8,58 (8,74) N=4,85(4,86)

**Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl (A<sub>9</sub>)**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (0,3g; 2,069 mmol) Bu<sub>2</sub>NH (0,2674g; 2,069 mmol) SnMe<sub>3</sub>Cl (0,8274g; 4,138 mmol) Méthanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)] C=26,99 (26,43) H=5,78 (6,02) N=2,33 (2,20)

**[n-Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[SnPh<sub>3</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (A<sub>10</sub>) -monocrystal-**

Lorsque de l'acide sélénique (H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, 98%) réagit avec de la di-*n*-butylamine (*n*-Bu<sub>2</sub>NH), dans le rapport 1 : 1, on obtient une solution limpide de (*n*-Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)HSeO<sub>4</sub>.*n*H<sub>2</sub>O. En ajoutant

progressivement, dans cette solution, de l'hydroxyde de triphénylétain,  $\text{SnPh}_3\text{OH}$ , après deux heures d'agitation, on obtient une solution trouble qui est filtrée pour éliminer l'excès de  $\text{SnPh}_3\text{OH}$ . Le filtrat, porté en évaporation lente, donne au bout d'une semaine des cristaux incolores adaptés à la diffraction aux rayons X.

**[*n*-Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[SnPh<sub>3</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] A<sub>10</sub>**

(H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> 96% (0,3g ; 2,069 mmol) Eau : Vol=10mL(*n*-Bu<sub>2</sub>NH) (0,531g, 4,100 mmol  
SnPh<sub>3</sub>OH (1,509g; 4,10 mmol) Ethanol : vol=25mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=50,84(49,13), H=7,07(7,36), N=4,31(4,09)

*(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.SnMe<sub>3</sub>(OH) (A<sub>11</sub>) –monocrystal-*

Un mélange de H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (98%) et de Me<sub>2</sub>NH dans 20mL d'eau dans le rapport 1 : 2 donne une poudre blanche de (Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O par évaporation lente dans l'étuve 80°C (Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O réagit avec le chlorure de triméthylétain (IV) en milieu méthanolique, dans le rapport 1 : 2 pour donner une solution limpide après deux heures d'agitation. Après une semaine d'évaporation lente, des cristaux incolores se forment.

**(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.SnMe<sub>3</sub>(OH) A<sub>11</sub>**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (98%)(0,3000g ; 2,071mmol) Me<sub>2</sub>NH (0,1867 ; 4,142mmol) Eau : Vol=20mL  
(Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O (0,3g ; 1,287mmol) SnMe<sub>3</sub>Cl (0,513g ; 2,513mmol)  
Méthanol : Vol=20ml

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)]: C=16,40 (16,54); H=4,52 (4,63)

*Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>(HSeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.SnMe<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O (A<sub>12</sub>)*

La réaction entre Me<sub>2</sub>NH, H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et SnMe<sub>3</sub>Cl dans le rapport 1 : 1 : 1 dans le méthanol donne une solution limpide après deux heures d'agitation. La solution limpide donne de la poudre blanche après quelques semaines d'évaporation lente.

**Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>(HSeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnMe<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O A<sub>12</sub>**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (0,3g; 2,069 mmol) Me<sub>2</sub>NH (2,069 mmol) SnMe<sub>3</sub>Cl (4,138 mmol)

Méthanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=10,51 (10,88) H=3,73 (4,57) N=2,80 (2,64)

***SeO<sub>4</sub>(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.MeOH (A<sub>13</sub>) – monocristal-***

Quand on fait réagir Me<sub>2</sub>NH, H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et SnPh<sub>3</sub>OH dans le rapport 2 : 1 : 2 dans le méthanol on obtient une solution limpide mise à l'évaporation lente après 2 heures d'agitation et à chaud. Cette solution, après une semaine à évaporation lente, donne des poudres blanches correspondant à SeO<sub>4</sub>(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.1,5H<sub>2</sub>O et Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub>.

La poudre de SeO<sub>4</sub>(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.1,5H<sub>2</sub>O est recristallisée dans du méthanol. Quelques jours après, des cristaux incolores sont obtenues. Ces cristaux sont bien adaptés des rayons X et correspondent au complexe SeO<sub>4</sub>(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.MeOH.

**SeO<sub>4</sub>(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.MeOH A<sub>13</sub>**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (2,069 mmol) Me<sub>2</sub>NH (2,069 mmol) SnPh<sub>3</sub>OH (0,8274g; 4,138 mmol)

Méthanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)] : C=16,23 (16,54) H=4,53 (4,63)

**c- Complexes et dérivés séléniato diorganostanniques*****isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl (A<sub>14</sub>) et Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnBu<sub>2</sub>Cl (A<sub>15</sub>)***

La réaction entre (R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (R=isoPr, Bu) et SnR<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (R=Me, Bu) dans le rapport 1 : 2 dans le méthanol donne, après agitation, des solutions limpides. Ces solutions, mises en évaporation, lente donnent des poudres blanches correspondant aux complexes isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl et Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnBu<sub>2</sub>Cl.

**isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl A<sub>14</sub>**

(isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (0,782 mmol) SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,565 mmol) Méthanol Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** C=21,98(22,38) H=5,10(5,16) N=3,15(3,16)

**Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnBu<sub>2</sub>Cl A<sub>15</sub>**

(Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (0,3g ; 0,782 mmol) SnBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(0,3438g; 1,565 mmol) Méthanol Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=35,26 (35,48) H=7,32 (7,07) N=2,10 (2,59)

**SnBu<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.EtOH (A<sub>16</sub>)**

En faisant réagir le sel isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub> avec le dichlorure de dibutylétain SnBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans le rapport 1 : 2 en milieu éthanolique à chaud, il se forme un précipité blanc instantané. Le précipité est filtré puis séché, le filtrat soumis à évaporation lente. Quelques jours après, une poudre blanche est obtenue par filtration (SnBu<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.EtOH). Les analyses élémentaires montrent que le précipité correspond au sel (isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O et la poudre blanche obtenue après évaporation lente, au complexe d'addition.

**SnBu<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.EtOH A<sub>16</sub>**

isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub> (0,3g ; 0,782 mmol) SnBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,4755g ; 1,565 mmol) Ethanol : 20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)]C=37,37(36,60) H=7,75(7,74) N=3,85(4,30)

**HSeO<sub>4</sub>SnBu<sub>2</sub>Cl.SnBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (A<sub>17</sub>)**

En reprenant la réaction précédente en milieu méthanolique, un précipité blanc est obtenu, filtré puis séché. Ce précipité correspond à HSeO<sub>4</sub>SnBu<sub>2</sub>Cl SnBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O.

**HSeO<sub>4</sub>SnBu<sub>2</sub>Cl.SnBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O A<sub>17</sub>**

isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub> (0,3g ; 0,782 mmol) SnBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,4755g ; 1,565 mmol)  
Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)]C=26,22 (26,17) H=5,30 (5,35)

**(isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.2SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (A<sub>18</sub>)**

En faisant réagir le sel isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub> avec le dichlorure de ditertiobutylétain SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans le rapport 1 : 2 dans le méthanol, on obtient une solution limpide mise en évaporation lente. Une poudre blanche est obtenue après évaporation lente. Cette poudre correspond à (isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.2SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**(isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>(SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> A<sub>18</sub>**

isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub> (0,3g; 1,23 mmol) SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,7406g; 2,437 mmol)

Méthanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=35,21(35,28) H=7,18(7,95);

N=2,23(3,38)

**d- Complexes et dérivés sélénio halostannique**

*iPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.SeO<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub> A<sub>19</sub>*

En faisant réagir le ligand (isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> avec SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O dans le rapport 1 : 2, en milieu méthanolique on obtient une solution limpide. Elle est mise en évaporation lente pendant quelques jours pour donner une poudre blanche iPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.SeO<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub> (Notons l'oxydation de l'étain (II) en étain (IV).

**iPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.SeO<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub> A<sub>19</sub>** isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub> (0,3g; 1,218 mmol) SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (0,4619g;

2,0475 mmol) Méthanol Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=11,20(12,43) H=2,98(3,13) N=2,06(2,42)

*(BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.SeO<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (A<sub>20</sub>)*

En faisant réagir (BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> avec SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O en milieu éthanolique à chaud dans le rapport 1 : 1, on obtient un précipité blanc identifié comme étant BzEt<sub>3</sub>NCl<sub>5</sub>Sn.SnCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O après filtration. Le filtrat est mise à l'évaporation lente pendant quelques jours pour donner une poudre jaune ((BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.SeO<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (Notons l'oxydation de l'étain (II) en étain (VI).

**(BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.SeO<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O A<sub>20</sub>**

(BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (0,3g; 0,5686 mmol) SnCl<sub>2</sub> (0,1078g; 0,4778 mmol) Méthanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=34,44(34,46) H=5,16 (4,89) N=3,09(3,09)

## e- Sels d'ions organostanniques et halostanniques

### isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (A<sub>21</sub>)

En faisant réagir le sel isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub> avec le dichlorure de ditertiobutylétain SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans le rapport 1 : 2 dans le méthanol, on obtient une solution limpide mise en évaporation lente. Une poudre est obtenue (blanche après évaporation lente. Cette poudre correspond à **isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O**.

#### **isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O A<sub>21</sub>**

isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub> (0,3g; 1,23 mmol) SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,7406g; 2,437 mmol)  
Méthanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)] : C=36,33 (36,59) H=7,71(7,90) N=3,11(3,05)

### Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (A<sub>22</sub>)

La réaction entre (Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et le SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans le rapport 1 : 2 dans le méthanol donne après agitation une solution limpide. Cette solution mise en évaporation lente donne une poudre blanche correspondant à Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O.

#### **Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O A<sub>22</sub>**

(Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (0,782 mmol) SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,565 mmol) Méthanol Vol=20mL

**Analyses élémentaires**: C=37,44 (37,68) H=6,24 (6,42) N=5,71 (5,49)

### BzEt<sub>3</sub>NCl<sub>5</sub>Sn.SnCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (A<sub>23</sub>)

En faisant réagir (BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> avec SnCl<sub>2</sub> en milieu éthanolique à chaud dans le rapport 1 : 1, on obtient un précipité blanc identifié comme étant BzEt<sub>3</sub>NCl<sub>5</sub>Sn.SnCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O après filtration. Le filtrat est mis à l'évaporation lente pendant quelques jours pour donner une poudre jaune ((BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.SeO<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub>).3H<sub>2</sub>O (Notons l'oxydation de l'étain (II) en étain (IV).

**BzEt<sub>3</sub>NCl<sub>5</sub>Sn.SnCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O A<sub>23</sub>**

(BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (0,3g; 0,5686 mmol); SnCl<sub>2</sub> (0,1078g; 0,5686 mmol) Méthanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)] : C=19,88 (21,38) H=2,82 (3,11) N=1,78 (1,91)

***[BzEt<sub>3</sub>NOH][Et<sub>3</sub>NHOH].4SnPh<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (A<sub>24</sub>)***

Les réaction entre (BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et SnPh<sub>3</sub>OH dans l'éthanol et dans le rapport 1 : 1 donnent une solution limpide après deux heures d'agitation. Cette solution limpide est mise en évaporation lente pendant quelques jours et une poudre blanche correspondant à [BzEt<sub>3</sub>NOH][Et<sub>3</sub>NHOH].4SnPh<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (notons la déphénylation de SnPh<sub>3</sub>OH en SnPh<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>).

**[BzEt<sub>3</sub>NOH][Et<sub>3</sub>NOH].4SnPh<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> A<sub>24</sub>**

(BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (0,3g; 0,5686 mmol) SnPh<sub>3</sub>OH 0,2087g; 0,5686 mmol)Ethanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)] C= 53,24 (53,74) H= 5,26 (5,04) N= 2.09 (2,00)

***Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SnPh<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>.Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl.2H<sub>2</sub>O (A<sub>25</sub>)***

La réaction entre Bu<sub>2</sub>NH H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> et SnPh<sub>3</sub>Cl dans le rapport 1 : 1 : 1 dans le méthanol donne une solution limpide après deux heures d'agitation. Cette solution limpide donne de la poudre blanche après quelques semaines d'évaporation lente.

**Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SnPh<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>.Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl.2H<sub>2</sub>O A<sub>25</sub>**

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (0,3g; 2,069 mmol) Bu<sub>2</sub>NH (0,2674g; 2,069 mmol) SnPh<sub>3</sub>Cl (0,4137g; 2,069 mmol)Méthanol: Vol=20mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)] : C=52,97 (52,97) H=7,61 (7,98) N=3,91 (3,63)

**2-Synthèse des complexes et dérivés sélénito****a-Complexes et dérivés sélénito triorganostanniques**

*(Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl (B<sub>1</sub>); (Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.2SnMe<sub>3</sub>Cl (B<sub>2</sub>);*

*(Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl.Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl (B<sub>3</sub>); Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.SnMe<sub>3</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl (B<sub>4</sub>)*

En faisant réagir  $\text{Cy}_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  et  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  ou  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{B}_1$ ) dans le rapport 2 : 1 : 2 dans le méthanol à température ambiante ou à reflux ( $\text{B}_4$ ), des solutions limpides sont obtenues. Ces dernières sont mises à évaporation lente pendant quelques semaines. Des poudres blanches sont obtenues correspondant à deux complexes ( $\text{B}_1$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{B}_3$  et  $\text{B}_4$ )

***NB*** : Notons que le complexe ( $\text{B}_1$ ) est né d'une formation in situ de  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  à partir de  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$ .

**$(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{Cl}$   $\text{B}_1$**

$\text{Cy}_2\text{NH}$  (1,98 mmol)  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  ( 0,990 mmol)  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  (1,98 mmol) Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)] C=47,32 (47,22) H=8,26 (8,30) N=4,13 (3,94)

**$(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot 2\text{SnMe}_3\text{Cl}$   $\text{B}_2$**

$\text{Cy}_2\text{NH}_2$  (1,98 mmol)  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  ( 0,990 mmol)  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  (1,98 mmol)

Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)] C=40,22 (40,48) H=7,30 (7,47) N=3,20 (3,15)

**$(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{Cl} \cdot \text{Cy}_2\text{NH}_2\text{Cl}$   $\text{B}_3$**

$\text{Cy}_2\text{NH}_2$  (1,98 mmol)  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  ( 0,99 mmol)  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  (1,98 mmol) Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)] C=52,23 (51,55) H=9,35 (8,99) N=4,74 (4,62)

**$\text{Cy}_2\text{NH}_2\text{SeO}_3\text{SnMe}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{Cl}$   $\text{B}_4$**

$\text{Cy}_2\text{NH}_2$  (1,98 mmol)  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  ( 0,99 mmol)  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  (1,980mmol) Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)] C=29,13 (28,94) H=5,08 (5,90) N=1,67 (1,61)

$\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HSeO}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{HSeO}_3 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 1/4\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  ( $\text{B}_5$ ) ;

$(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2(\text{HSeO}_3)_2\text{SnPh}_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{B}_6$ )

La réaction entre  $\text{Et}_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  et  $\text{SnR}_3\text{Cl}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) dans le rapport 2 : 1 : 2 dans le méthanol à température ambiante ou à reflux donne des précipités instantanés-sur lesquels nous reviendrons plus tard- et des solutions incolores limpides. Les filtrats sont mis en évaporation lente, des poudres blanches correspondant aux complexes  $\text{B}_5$ ,  $\text{B}_6$  sont obtenues.

**$\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HSeO}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{HSeO}_3 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 1/4\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$   $\text{B}_5$**

$\text{Et}_2\text{NH}_2$  (1,98 mmol)  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (0,99 mmol)  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  (1,98 mmol)  
Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=20,63 (20,52) H=5,61 (5,85) N=2,92 (2,99)

**$(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2(\text{HSeO}_3)_2\text{SnPh}_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$   $\text{B}_6$**

$\text{Et}_2\text{NH}_2$  (1,98 mmol)  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (0,99 mmol)  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  (1,98 mmol) Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=38,07 (38,66) H=5,61 (5,37) N=3,41 (3,47)

**b-Complexes et dérivés sélénito diorganostanniques**

$\text{Cy}_2\text{NH}_2\text{SeO}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}$  ( $\text{B}_7$ ):  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{SeO}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}$  ( $\text{B}_8$ ),  $\text{SeO}_4(\text{SnMe}_2\text{Cl})_2$  ( $\text{B}_9$ )

La réaction entre  $\text{R}_2\text{NH}$  ( $\text{R}=\text{Cy}$ ,  $\text{Et}$ ),  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  et  $\text{SnR}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) dans l'éthanol donne des précipités blancs instantanés ( $\text{B}_7$ ). Les filtrats obtenus sont mis en évaporation lente pendant quelques semaines. Des poudres blanches sont obtenues correspondant aux complexes ( $\text{B}_8$ ,  $\text{B}_9$ ).

**$\text{Cy}_2\text{NH}_2\text{SeO}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}$   $\text{B}_7$**

$\text{Cy}_2\text{NH}$ (1,98 mmol)  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ( 0,99 mmol)  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  (1,98 mmol) Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=34,88 (34,07) H=6,37 (6,13) N=2,91 (2,88)

**$\text{Et}_2\text{NH}_2\text{SeO}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}$   $\text{B}_8$**

$\text{Me}_2\text{NH}$ (1,98 mmol)  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ( 0,99 mmol)  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  (1,98 mmol) Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires :** [% trouvé (% calc.)] C=18,82(18,70) H=4,54(4,71) N=3,64(3,63)

**SeO<sub>3</sub>(SnMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> B<sub>9</sub>**

Me<sub>2</sub>NH(1,98 mmol) H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>( 0,99 mmol) SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,98 mmol) Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)] : C=9,41(9,41) H=2,82 (2,44)

*(Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl (B<sub>10</sub>) ; (Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnPh<sub>2</sub>Cl (B<sub>11</sub>) ;*

*(Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnPh<sub>2</sub>Cl (B<sub>12</sub>) ; (Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.2SnMe<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.4MeOH (B<sub>13</sub>)*

La réaction entre R<sub>2</sub>NH (R=Cy, Et), H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> et SnR<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (R=Me, Ph) dans le méthanol à reflux pendant quatre heures dans le rapport 1 : 2 donne des précipités blancs instantanés (B<sub>12</sub>, B<sub>13</sub>) et des solutions limpides mises en évaporation lente pendant quelques semaines. Des poudres blanches sont obtenues correspondant aux complexes (B<sub>10</sub>, B<sub>11</sub>).

**(Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl B<sub>10</sub>**

Cy<sub>2</sub>NH(1,98 mmol) H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>( 0,990 mmol) SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,980mmol) Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=46,42 (46,33) H=7,56 (7,98) N=4,33 (4,27)

**(Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnPh<sub>2</sub>Cl B<sub>11</sub>**

Et<sub>2</sub>NH(1,98 mmol) H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>( 0,99 mmol) SnPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,98 mmol)

Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=47,38 (47,73) H=4,77 (4,72) N=2,16 (2,14)

**(Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnPh<sub>2</sub>Cl B<sub>12</sub>**

Cy<sub>2</sub>NH(1,98 mmol) H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>( 0,99 mmol) SnPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,98 mmol)

Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=53,54 (53,69) H=7,97 (7,70) N=3,87 (3,91)

**(Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.2SnMe<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.4MeOH B<sub>13</sub>**

Et<sub>2</sub>NH(1,98 mmol) H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> ( 0,99 mmol) SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,98 mmol)Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=20,23(20,12) H=5,54(5,49) N=3,08(2,93)

$(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot \text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  ( $B_{14}$ );  $(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot 2\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  ( $B_{15}$ )

En reprenant la réaction précédente en milieu éthanolique et à reflux dans le rapport 2 : 1 : 1 ou 2 : 1 : 2, on obtient des solutions limpides mises en évaporation lente. Des poudres blanches sont obtenues quelques jours plus tard ( $B_{14}$ ,  $B_{15}$ ).

**$(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot \text{SnMe}_2\text{Cl}_2$   $B_{14}$**

$\text{Cy}_2\text{NH}$ (1,98 mmol)  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ( 0,99 mmol)  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  (0, 99mol) Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)] : C= 44,88 (43,90) H=7,95 (7,65) N=4,16 (3,94)

**$(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot 2\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$   $B_{15}$**

$\text{Cy}_2\text{NH}$ (1,98 mmol)  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ( 0,99 mmol)  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  (1,98 mmol)

Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)] :C=35,87 (36,12) H=6,41 (6,50) N=3,00 (3,01)

**$\text{HSeO}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}$**

$\text{H}_2\text{SeO}_3$  ( 4,130 mmol)  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  (7,75672 mmol) Ethanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires**

### 3- Complexes contenant l'anion phosphate substitué

$\text{CyNH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)\text{SnMe}_3$  ( $C_1$ ) et  $\text{CyNH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)\text{SnBu}_3$  ( $C_2$ )

La réaction entre le sel  $(\text{CyNH}_3)_2\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)$  et  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  ou  $\text{SnBu}_3\text{Cl}$  dans du méthanol à chaud donne des solutions limpides. Ces solutions sont soumises à évaporation lente pendant deux semaines, donnent des poudres jaunes identifiées comme étant  $\text{CyNH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)\text{SnR}_3$  (R=Me, Bu).

**$\text{CyNH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)\text{SnMe}_3$   $C_1$**

$(\text{CyNH}_3)_2\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)$  (0,63g ; 1,500 mmol)  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  (0,3g; 1,500 mmol)

Méthanol: Vol=15mL

**Analyses élémentaires** : [% trouvé (% calc.)]C=37,55 (37,45) H=5,73 (5,66) N=6,30 (5,82)

**CyNH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)SnBu<sub>3</sub> C<sub>2</sub>**

(CyNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>) (0,38g ; 0,92 mmol) SnBu<sub>3</sub>Cl (0,3g; 0,920mol)

Méthanol: Vol=15mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=48,30 (47,46) H=7,25 (7,47) N=3,97 (4,01)

**Bz<sub>3</sub>N]HPO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl (C<sub>3</sub>)**

Le complexe [Bz<sub>3</sub>NH]HPO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl a été obtenu en faisant réagir [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>[HPO<sub>4</sub>] avec SnMe<sub>3</sub>Cl dans le rapport 1 : 2. Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante. Le précipité jaune obtenu est filtré et mis en évaporation lente. Ce précipité jaune correspond au complexe C<sub>3</sub>

**Remarque :** (Bz<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[HPO<sub>4</sub>], sous forme de poudre, a été obtenue en faisant réagir l'acide orthophosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (98%) avec la tribenzylamine en milieu aqueux dans le rapport 1 : 2.

**(Bz<sub>3</sub>NH)HPO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl C<sub>3</sub>**

(Bz<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[HPO<sub>4</sub>](0,3g ; 0,4470 mmol) SnMe<sub>3</sub>Cl (0,14078g ; 0,7041 mmol)

Ethanol: Vol=15mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=43,44(43,12) H=5,21(5,49) N=1.45(1.87)

#### 4- Synthèse de complexe, sel et dérivé oxalato

**C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SnBu<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (D<sub>1</sub>) et CyNH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl (D<sub>2</sub>)**

Les deux composés oxalato, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SnBu<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O et CyNH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl ont été synthétisés par réaction directe entre CyNH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et SnR<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans du méthanol dans le rapport 1 : 1 : 1. Dans les deux cas, des solutions limpides sont obtenues, soumises à une évaporation lente pendant quelques semaines : des poudres blanches sont obtenues.

**C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SnBu<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O D<sub>1</sub>**

CyNH<sub>2</sub> (0,098g; 0,99 mmol) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,089g ; 0,99 mmol) SnBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,3g ; 0,99 mmol)

Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires** : [% trouvé (% calc.)] C=33,39 (33,63) H=5,95 (5,96)

**CyNH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl D<sub>2</sub>**

CyNH<sub>2</sub> (0,098g; 0,99 mmol) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(0,089g ; 0,99 mmol) SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(0,217g ; 0,99 mmol)

Méthanol : Vol=20mL

**Analyses élémentaires**: [% trouvé (% calc.)] C=37,40 (37,64) H=6,12 (6,32) N=4,24 (3,99)

***Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -monocristal- (D<sub>3</sub>)***

En neutralisant partiellement l'acide H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O par la diméthylamine Me<sub>2</sub>NH en milieu aqueux, il se forme un précipité instantané de Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> réagit avec SnBu<sub>3</sub>Cl, dans le rapport 1: 2 dans le méthanol, pour donner une solution limpide. Cette dernière donne des cristaux blancs adaptés à la diffraction aux rayons X après quelques jours d'évaporation lente.

**Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> D<sub>3</sub>**

Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,3g ; 2,22 mmol) SnBu<sub>3</sub>Cl (0,7227g ; 2,22 mmol) Méthanol : Vol=25mL

**Analyses élémentaires**:

**5- Synthèse des complexes et dérivés phosphato, hydrogénophosphato et phosphonato**

Nous avons synthétisé des complexes et dérivés organostanniques contenant les ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en utilisant les acides orthophosphorique et phosphoreux, et des molécules organostanniques telles que SnR<sub>3</sub>OH (R=Ph, Me). Les complexes obtenus sont stabilisés par des cations ammonium comme : Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bz<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> et enH<sup>+</sup>.

L'essentiel des complexes ou dérivés est obtenu par réaction directe en ajoutant dans une solution d'acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ) ou phosphoreux ( $H_3PO_3$ ), une solution de sel d'ammonium ou de phosphonium avec une solution du précurseur d'étain (IV).

L'un des complexes est obtenu en faisant réagir le dérivé organostannique « hydrogénophosphate de bis(triphénylétain (IV) »  $HPO_4(SnPh_3)_2 \cdot 1/2H_2O$  avec le sel  $NH_4CN$ . Six (06) nouveaux dérivés et complexes ont ainsi été synthétisés.

$H_2enPO_4SnPh_3$  ( $F_1$ ),  $HenPO_4(SnPh_3)_2 \cdot 2H_2O$  ( $F_2$ )

En mélangeant deux solutions aqueuses contenant de l'éthylènediamine (en) et de l'acide  $H_3PO_3$  dans le rapport 1 : 1 (agitées pendant deux heures), une solution limpide est obtenue. Dans la solution résultante, on ajoute une solution éthanolique de  $SnPh_3OH$  dans le rapport 1 : 1 : 2 ( $F_1$ ) ou une solution éthanolique de  $SnPh_3OH$  dans le rapport 1 : 1 : 1 ( $F_2$ ). On obtient deux précipités blancs après deux heures d'agitation.

**$H_2enPO_4SnPh_3$   $F_1$**

$H_3PO_3$  (0,3g; 4,994 mmol), en (0,35958; 4,994 mmol)  $SnPh_3OH$  (3,66592g; 0,9988 mmol)

Ethanol: Vol=15mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)]: C=47,37(47,47) H=4,97(4,90)N=5.52(5.47)

**$HenPO_4(SnPh_3)_2 \cdot 2H_2O$   $F_2$**

$H_3PO_3$  (0,3g; 4,994 mmol), en (0,35958g; 4,994 mmol)  $SnPh_3OH$  (1,8329g; 4,994 mmol)

Ethanol: Vol=15mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)]:C=51.16(50.80) H=4.86(4.82) N=3.14(3.12)

$HPO_4(SnPh_3)_2SnPh_3SCN \cdot H_2O$  ( $F_3$ )

Le dérivé phosphato  $HPO_4(SnPh_3)_2 \cdot 1/2H_2O$ , composé de base est synthétisé en faisant réagir l'acide phosphoreux  $H_3PO_3$  dissous dans l'éthanol avec une solution éthanolique de  $SnPh_3OH$  à chaud. La réaction montre une oxydation du groupement PH en POH. Un précipité instantané blanc est obtenu, filtré et lavé à l'éthanol.

En faisant réagir ce dérivé  $\text{HPO}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{NH}_4\text{SCN}$  dans le rapport 1 : 2 à température ambiante on obtient une solution limpide après deux heures d'agitation. Cette dernière est mise en évaporation lente pendant une semaine, une poudre blanche est obtenue.

**$\text{HPO}_4(\text{SnPh}_3)_2\text{SnPh}_3\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  F<sub>3</sub>**

$\text{HPO}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (0,3g; 0,3759 mmol)  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (0,02857g; 0,7518 mmol) Ethanol:  
Vol=15mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)] C=54.05 (53.13) H=3.93 (3.39) S=2.62 (2.66)

$\text{Et}_4\text{NHPO}_4\text{SnPh}_3$  (F<sub>4</sub>)

La réaction en milieu éthanolique à chaud entre l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , le composé organostannique  $\text{SnPh}_3\text{OH}$  et le sel  $\text{Et}_4\text{NCN}$  dans le rapport 1 : 2 : 2, donne un précipité instantané blanc agité pendant 2 heures(F<sub>4</sub>).

**$\text{Et}_4\text{NHPO}_4\text{SnPh}_3$  F<sub>4</sub>**

$\text{H}_3\text{PO}_3$ (0,3g; 4,994 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCN}$  (1,55973g; 9,988 mmol)  $\text{SnPh}_3\text{OH}$  (3,66592g;  
9,988mmol) Ethanol: Vol=15mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)]:C=54.19 (54.36) H=6.30 (6.37) N=2.43 (2.39)

$\text{HPO}_3(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (F<sub>5</sub>)

La réaction en milieu éthanolique à chaud entre l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , le composé organostannique  $\text{SnMe}_3\text{OH}$  (obtenu par réaction 1 : 1 entre  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  et  $\text{NaOH}$ ) et le sel  $\text{Et}_4\text{NCN}$  dans le rapport 1 : 2 : 2 agitée pendant trois heures une solution limpide. La solution limpide mise en évaporation lente donne une poudre blanche (F<sub>5</sub>).

**$\text{HPO}_3(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  F<sub>5</sub>**

$\text{H}_3\text{PO}_3$  (0,3;4,994 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCN}$ (1,55973g; 9,988 mmol)  $\text{SnMe}_3\text{OH}$  (1,9903g (9,988mol)  
EtOH: Vol=15mL

**Analyses élémentaires** [% trouvé (% calc.)]: C=16.89(17.00) H=5.20(5.15)

enHPO<sub>3</sub>(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (F<sub>6</sub>)

En mélangeant deux solutions aqueuses contenant l'éthylénediamine (en) et l'acide H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> dans le rapport 1 : 1 (agitées pendant deux heures), une solution limpide est obtenue. Dans la solution résultante, on ajoute une solution d'acétonitrile de SnPh<sub>3</sub>OH dans le rapport 1 : 1 : 2 ; une solution limpide est obtenue après deux heures d'agitation. La solution limpide mise à évaporation lente pendant une semaine, donne une poudre blanche (F<sub>6</sub>).

**enHPO<sub>3</sub>(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> F<sub>6</sub>**

H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (0,3g; 4,994 mmol) en (0,35958g; 4,994 mmol) ; SnPh<sub>3</sub>OH (3,66592g; 9,988 mmol)  
Acétonitrile: Vol=15mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)]C=54.33 (53.75) H=4.68 (4.75)N=3.33 (3.30)

4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O –monocristal-

Une solution éthanolique contenant du 4-nitrophenylphosphate bis(cyclohexylammonium) a été ajoutée à une solution éthanolique de SnMe<sub>3</sub>Cl dans le rapport 1 : 2. Le mélange a été chauffé à reflux à 80°C pendant deux heures. La solution incolore obtenue est filtrée et soumise à une évaporation lente à 25°C. Après deux semaines, des monocristaux de couleur verte ont été collectés et caractérisés comme étant 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Les cristaux sont stables à l'air libre et difficilement soluble dans les solvants organiques.

**4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O**

4-nitrophenylphosphate bis(cyclohexylammonium) (0,300 g, 0,7187 mmol), SnMe<sub>3</sub>Cl (0,286g  
1,4373 mmol) Ethanol : Vol=25 mL

**Analyses élémentaires:** [% trouvé (% calc.)]C=25,80 (25,61) H=3,81 (4,30)N=2,31 (2,49)

## CHAPITRE II- INSTRUMENTS D'ANALYSES ET METHODES EXPERIMENTALES

### 1- Instruments d'analyses

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de microanalyses de l'Université de Bath (Royaume Uni) et à l'Institut de Chimie Moléculaire de Université de Bourgogne, Dijon-France

Les spectres infrarouge des composés ont été enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un spectromètre FTIR à l'UCAD de DAKAR et l'Institut de Chimie Moléculaire de Université de Bourgogne, Dijon-France (sur une gamme de 4400 à 350  $\text{cm}^{-1}$ ) sous forme de suspension des poudres dans le nujol ou écrasé à sec. Les faces utilisées sont en iodure de césium.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à l'Université de Rouen (France) et au Centre de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear Brazil dans un cryostat à azote liquide à la température de 80° K. La source utilisée ( $\text{CaSnO}_3$ ) est maintenue à la température ambiante et à une accélération constante. Un logiciel approprié a été utilisé pour affiner les spectres. Les spectres et les données Mössbauer (abréviations:  $\Delta E$  = éclatement quadripolaire,  $\delta$ = déplacement isomérique,  $\Gamma$  =Largeur de la raie sur le spectre Mössbauer, A=Aire) ont été obtenus par la méthode déjà proposée [71, 72]. Les paramètres Mössbauer sont exprimés en  $\text{mms}^{-1}$ .

Les spectres RMN ont été enregistrés à l'Institut de Chimie Moléculaire de Université de Bourgogne, Dijon-France à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 400 MHz avec une bande BBFO de faible sensibilité.

Les données cristallographiques ont été collectées à partir d'un diffractomètre Nonius Kappa CCD ou Bruker Nonius Apex II CCD (Mo-K radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) associé à des méthodes et programmes mathématiques tels que "Charge Flipping Algorithm Methods

(Superflip) », Wingx permettant de résoudre les structures des molécules chimiques. Après la résolution de la structure, l'image photographique de cette dernière est représentée grâce à d'autres programmes informatiques dont les plus fréquents sont Ortep et Mercury. Les données cristallographiques publiées ont aussi été déposées au « Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) » pour protéger le droit d'auteur.

## 2- Analyses spectroscopiques

### • Spectroscopie infrarouge

En Chimie de coordination on utilise la théorie des groupes pour interpréter les mouvements des molécules. C'est une théorie qui fait une corrélation entre les modes de vibrations et la symétrie des molécules.

a/Cas l'oxo anion  $AO_4^{m-}$

Ce type d'anion, quand il est libre, présente dans son spectre i.r, quatre (4) types de vibrations : deux (2) de valence,  $\nu_1$  symétrique,  $\nu_3$  antisymétrique et deux (2) de déformation,  $\nu_2$  symétrique,  $\nu_4$  antisymétrique.

Les vibrations de valence ont des fréquences plus élevées que celles de déformation dans le spectre infrarouge. Les deux (2) vibrations antisymétriques ( $\nu_3$  et  $\nu_4$ ) sont d'espèce  $T_2$ , la vibration symétrique  $\nu_2$  est d'espèce E et la vibration de symétrie  $\nu_1$  d'espèce  $A_1$ .

L'oxo anion  $AO_4^{m-}$  présente différents groupes de symétrie suivant qu'il soit libre ou lié.

- Il est de symétrie  $T_d$  lorsqu'il est libre, tétra-unidentate ou bichélatant. Dans ce cas, les vibrations d'espèce  $T_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$  qui sont actives en i.r apparaissent sous la forme d'une seule bande dans la zone de valence et une seule dans la zone de déformation, les vibrations d'espèce E et  $A_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_1$  étant interdites.
- Il peut être de symétrie  $C_{3v}$  lorsqu'il est monodentate, tri-unidentate ou tétra-unidentate avec un atome d'oxygène différent des trois autres. Dans ce cas, les vibrations d'espèce  $T_2$  éclatent en deux composantes d'espèce E et A actives en infrarouge ; les vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont aussi actives. Le spectre montre donc trois (3) bandes dans la zone de valence et trois (3) bandes dans la zone de déformation.
- Cet oxo anion est de symétrie  $C_{2v}$  lorsqu'il est bi-unidentate, tétra-unidentate ou monochélatant, les atomes d'oxygène étant perturbés de la même manière deux à deux. La vibration d'espèce E dans la symétrie  $T_d$  éclate en trois composantes d'espèce  $A_1$ ,  $B_1$  et  $B_2$ , la vibration d'espèce T de  $\nu_2$  éclate en  $A_1$  et  $A_2$  ce qui donne 8 bandes, la composante  $A_2$  n'étant pas permise.

- L'oxoanion appartient au  $C_s$  ou  $C_1$  quand l'oxo anion est bi-unidentate, tri-unidentate ou tétra-unidentate avec au moins deux (2) des atomes d'oxygène perturbés différemment. Ces deux groupes ponctuels donnent le même nombre de bandes que le groupe  $C_{2v}$  dans la zone des vibrations de valence mais leurs spectres i.r. se différencient par la composante  $A_2$  de  $\nu_2$  qui est active pour les groupes ponctuels  $C_s$  et  $C_1$  et interdite dans le groupe ponctuel  $C_{2v}$ .

Remarquons aussi que  $C_s$  et  $C_1$  sont indifférenciables par spectroscopie infrarouge (Tableau 1).

**Tableau1** : types de symétrie et vibrations de l'oxoanion  $XO_4^{m-}$

Groupe de symétrie	$\nu_3$	$\nu_1$	$\nu_4$	$\nu_2$	Nbre de bandes en IR
Td	$T_2(\text{IR,R})$	$A_1(\text{R})$	$T_2(\text{IR,R})$	$E(\text{R})$	2
$C_{3v}$	$E(\text{IR,R})$ $A_1(\text{IR,R})$	$A_1(\text{IR,R})$	$E(\text{IR,R})$ $A_1(\text{IR,R})$	$E(\text{IR,R})$	6
$C_{2v}$	$A_1(\text{IR,R})$ $B_1(\text{IR,R})$ $B_2(\text{IR,R})$	$A_1(\text{IR,R})$	$A_1(\text{IR,R})$ $B_1(\text{IR,R})$ $B_2(\text{IR,R})$	$A_1(\text{IR})$ $A_2(\text{R})$	8
$C_s$ ou $C_1$	$A'(\text{IR,R})$ $A''(\text{IR,R})$ $A''(\text{IR,R})$	$A'(\text{IR,R})$	$A'(\text{IR,R})$ $A''(\text{IR,R})$ $A''(\text{IR,R})$	$A'(\text{IR,R})$ $A''(\text{IR,R})$	9

b/ Cas de  $XO_3^{2-}$

Ce type d'oxo anion est de géométrie pyramidale. Comme  $AO_4^{2-}$ , il présente quatre (4) bandes fondamentales  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$ . Il peut se présenter sous trois (3) symétries :

- $C_{3v}$  lorsqu'il est libre ou tri-unidentate avec les trois (3) atomes d'oxygène d'identiques. Dans ce cas il présente quatre (4) bandes actives en spectroscopie infrarouge ; deux (2) d'espèce E ( $\nu_3$  et  $\nu_4$ ) et deux (2) d'espèce  $A_1$  ( $\nu_1$  et  $\nu_2$ )
- $C_s$  et  $C_1$  : lorsqu'au moins un des atomes d'oxygène est différent des autres. Dans ce cas la vibration d'espèce E apparaît sous forme de deux bandes d'espèce  $A'$  et  $A''$ . Son spectre infrarouge présente ainsi six (6) bandes fondamentales (Tableau 2).

**Tableau 2** : groupes de symétrie et vibrations de l'oxoanion  $\text{XO}_3^{m-}$ 

Groupe de symétrie	$\nu_3$	$\nu_1$	$\nu_4$	$\nu_2$	Nbre de bandes en IR
$C_{3v}$	E(IR,R)	$A_1$ (IR,R)	E(IR,R)	$A_1$ (IR,R)	4
$C_s$ ou $C_1$	$A'$ (IR,R) $A''$ (IR,R)	$A_1$ (IR,R)	$A'$ (IR,R) $A''$ (IR,R)	$A_1$ (IR,R)	6

#### c/Groupement $\text{SnC}_3$

C'est un groupement dont les bandes apparaissent dans la zone de fréquences comprise entre 500 et 700  $\text{cm}^{-1}$  quand le substituant est Me ou Bu et dans une zone de fréquence plus basse quand le substituant est Ph.

Il peut être  $C_{3v}$  lorsqu'il est monocoordiné,  $C_{2v}$  quand il est cis coordiné ou  $D_{3h}$  c'est-à-dire plan lorsqu'il est trans coordiné.

Les deux (2) bandes fondamentales que nous considérons sont les vibrations de valence (symétrique et antisymétrique) ; sa symétrie dépend de  $\nu_s$  essentiellement:

- Si elle apparaît, le groupement  $\text{SnC}_3$  est  $C_{3v}$  c'est-à-dire non plan.
- Son absence, indique un groupement  $\text{SnC}_3$  de symétrie  $D_{3h}$  c'est-à-dire plan

#### d/Groupement $\text{SnC}_2$

Le squelette  $\text{SnC}_2$  peut être linéaire ou coudé. Si  $\nu_{\text{SnC}_2}$  apparaît le groupement  $\text{SnC}_2$  est coudé ; son absence entraîne un groupement  $\text{SnC}_3$  linéaire.

#### e/ Groupement $\text{SnX}_4$

$\text{SnX}_4$  libre est de symétrie  $T_d$ , sa complexation entraîne un abaissement de symétrie. Dans le cas d'une complexation cis la symétrie est  $C_{2v}$  et dans le cas d'une complexation trans la symétrie est  $D_{4h}$ .

Dans le cas d'une cis complexation, les vibrations antisymétriques éclatent en trois composantes d'espèce  $A_1$ ,  $B_1$  et  $B_2$ , toutes actives en i.r et en Raman, et dans la trans complexation, le groupement  $\text{SnX}_4$  devient centrosymétrique, il y'aura une activité sélective i.r - Raman et les seules vibrations d'espèce  $u$  seront active en i.r,  $\nu_{\text{SnX}_4}$  apparaît sous forme d'une bande fine et intense.

f/ Cas de l'oxalate

Oldham [72] a classé les différents types de coordination de l'oxalate suivant le nombre d'atome d'oxygène participant dans la coordination.

Quand l'oxalate est plan et centrosymétrique seules les deux vibrations de valence de type u seront actives en i.r alors que les deux vibrations seront actives qu'en Raman; quand l'oxalate n'est pas centrosymétrique, les deux composantes de chaque vibration peuvent être actives aussi bien en infrarouge qu'en Raman, il apparaîtra ainsi quatre bandes sur le spectre i.r.

	VIBRATIONS			
Oxoanions	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
$\text{SO}_4^{2-}$	985	450	1100	620
$\text{PO}_4^{2-}$	938	420	1017	567
$\text{SeO}_4^{2-}$	833	335	875	432
$\text{CrO}_4^{2-}$	830	(330)	765	330
$\text{WO}_4^{2-}$	950	620	725	460
$\text{MoO}_4^{2-}$	894	381	833	318
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1305		1578	

- **Spectroscopie Mössbauer**

La spectrométrie Mössbauer est une méthode de choix pour l'étude des noyaux atomiques. En particulier elle permet de caractériser leur état de vibration, la densité électronique locale et le moment magnétique effectif. Ce type de données fournit des renseignements précieux sur l'état de valence des atomes correspondants, les liaisons qu'ils forment avec leur voisin et leur position dans le réseau cristallin.

a/ Principe

Il se produit dans le domaine des rayons  $\gamma$ : il y a émission, sans effet de recul du noyau et absorption résonante des rayons  $\gamma$  par les noyaux liés au solide. Les expériences s'effectuent en transmission: le rayonnement de fluorescence d'un matériau source traverse un matériau qui joue le rôle d'absorbant. On mesure le nombre de photons  $\gamma$  transmis en fonction de la longueur d'onde des rayons  $\gamma$  émis. La source est un solide contenant un isotope radioactif par

exemple  $^{57}\text{Co}$ , l'absorbant est un solide contenant l'isotope stable correspondant (dans ce cas là,  $^{119}\text{Sn}$ ). En déplaçant l'un des deux solides à une vitesse relative de l'ordre d'un mm/s, un effet Doppler produit un changement d'énergie suffisant pour balayer la région du spectre désiré. Le comptage des impulsions détectées par un compteur à scintillation est effectué par un analyseur à canaux. Les principaux paramètres fournis par la spectroscopie Mössbauer sont :

-Un paramètre monopolaire électrique qui est responsable du déplacement isomérique ( $\delta$ ).

-Un paramètre quadripolaire électrique qui est responsable de l'éclatement quadripolaire ( $\Delta E$ ).

-Un paramètre dipolaire magnétique qui est responsable de l'éclatement magnétique.

Pour la détermination des structures nous nous intéressons seulement aux deux premiers paramètres.

Pour la détermination des structures des complexes ci-dessous synthétisés, nous allons nous baser principalement sur l'éclatement quadripolaire et le déplacement isomérique. Il faut rappeler que la valeur de largeur de bande  $\Gamma$  nous renseigne aussi sur le nombre de type d'étain dans le composé. En effet une valeur de  $\Gamma < 1$  montre la présence d'un seul type d'étain.

Beaucoup de travaux ont été effectués par des chercheurs comme Parish et Platt [73] et confirmés par Bancroft et Platt [74].

Ces travaux ont abouti sur les relations entre la valeur de ces paramètres hyperfines et le mode de coordination de l'atome d'étain central dans les composés.

Rappelons que la grande difficulté que l'on rencontre réside dans le recouvrement des limites de ces intervalles.

#### b/ Le déplacement isomérique :

Dans le tableau ci-dessous sont notes valeurs de  $\delta$  de quelques composés de l'étain.

**Tableau III :** valeurs de  $\delta$  de quelques composés de l'étain

R	$\delta(R_4Sn)$ ( $\text{mms}^{-1}$ )	$\delta(R_3SnOH)$
Me	1,20	1,20
Et	1,30	1,30
Pr	1,30	1,34
Bu	1,35	1,37
Ph	1,35	1,46

c/ L'éclatement quadripolaire

L'interaction quadripolaire électrique est due à l'asymétrie de la distribution des charges qui entourent le noyau étudié. Cette asymétrie est relative à la distribution des charges électroniques de la couche de valence de l'atome et/ou de la distribution de charges extérieures à l'atome. L'interaction quadripolaire reflète donc la symétrie de l'environnement et la structure locale dans le voisinage de l'atome étudié. Elle donne des informations sur la nature des différents niveaux électroniques de l'atome, sur les populations des différentes orbitales, les phénomènes d'isomérisation, les structures des ligands, les intermédiaires de réaction à vie courte, les propriétés semi-conductrices et les défauts de structures des solides. Les deux paramètres ci dessus mentionnés sont caractéristiques de l'état d'oxydation et de la nature du site occupé.

Si l'atome d'étain a une symétrie parfaitement sphérique comme  $Me_4Sn$ , une courbe unique sera observée sur le spectre Mössbauer de l'étain 119.

Les travaux ont montré qu'un éclatement quadripolaire inférieur à  $2 \text{ mms}^{-1}$  correspond à un groupement  $SnR_2$  dans un environnement cis octaédrique (pour un groupement  $SnR_2$  à environnement octaédrique trans coordiné l'éclatement quadripolaire est supérieur à  $3 \text{ mms}^{-1}$ ) alors qu'à un groupement  $SnR_2$  dans un environnement tétraédrique correspond un éclatement quadripolaire entre  $2,70$  et  $3 \text{ mms}^{-1}$ . Pour un composé contenant le résidu  $SnPh_3$  la valeur de l'éclatement quadripolaire est supérieure à  $3 \text{ mms}^{-1}$  quand il est trans coordiné, se situe entre  $2 \text{ mms}^{-1}$  et  $2,30 \text{ mms}^{-1}$  quand il est cis coordiné et entre  $2,30$  et  $2,50 \text{ mms}^{-1}$  [73-74] quand il est tétraédrique (la dissymétrie dans la coordination peut faire varier les valeurs de l'éclatement quadripolaire et les sortir de ces plages sus-indiquées).

- **Résonance magnétique nucléaire**

Lorsqu'un noyau possède un spin multiple de 1/2, il est possible de faire une étude par spectroscopie Résonance magnétique nucléaire RMN. C'est le cas des noyaux:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{33}\text{Se}$ ... Les paramètres à extraire des spectres de résonance magnétique nucléaire: déplacements chimiques et constantes de couplage, sont extrêmement importants de par les renseignements qu'ils donnent sur les densités de spins ou de charges, et sur la géométrie nucléaire. Les absorptions de résonance magnétique sont directement proportionnelles au nombre de noyaux résonants. L'intégration des pics sur un spectre RMN  $^1\text{H}$  à partir des aires des pics correspondant aux différents protons (ceux du cation et des résidus  $\text{SnR}_2$  ou  $\text{SnR}_3$ ), permet de confirmer la stœchiométrie du composé; en effet l'aire du pic (ou des pics) est proportionnelle au nombre de protons dus à ce dernier (ou à ces derniers). Le spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  nous renseigne sur les différents types d'étain dans un composé organométallique. La connaissance de la constante de couplage  $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  et du déplacement chimique de l'étain permettent de déterminer l'environnement autour de l'étain.

Les travaux d'Otera [75] et Holecek [76] nous ont permis d'étudier la corrélation entre la valeur du déplacement chimique de l'atome de Sn et son environnement. En effet, leurs travaux ont montré que : Leurs travaux ont été confirmés par Wrackmeyer mais aussi Khan et co et Machetti et co. [77a, b, c, 78]

Dans un composé contenant  $\text{SnPh}_3$  par exemple, un atome d'étain tétracoordiné présente un signal entre -40ppm et -120ppm avec un  $^1\text{J}(\text{Sn}-\text{C})$  entre 550 et 660Hz, un atome d'étain cis pentacoordiné présente un signal -180ppm et -200ppm et enfin un atome trans pentacoordiné un signal entre -200 et -260ppm..

### **3-Analyse Cristallographique**

C'est une technique de base utilisée pour la caractérisation des matériaux, Elle permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Elle n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

L'état cristallin est caractérisé par la répétition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires (h,k,l). Les distances inter réticulaires sont de l'ordre de 0,15 Å -15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont

constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction des rayons X.

Un faisceau de rayons x monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la loi de Bragg est réalisée :  $n\lambda = 2d\sin\theta$ .

-  $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons x,

-  $d$  : distance de deux plans réticulaires,

-  $\theta$  : angle d'incidence des rayons x.

-  $n$  : ordre de réflexion (nombre entier positif souvent égal à l'unité)

Elle permet, grâce à des méthodes et des programmes de résolution telles que la méthode «Charge Flipping Algorithm Methods (Superflip)», du programme Wingx, de résoudre et trouver la vraie structure des molécules chimiques d'aspect cristallin ; cette méthode donne les paramètres de structure du cristal tels que le groupe d'espace, la forme, les propriétés physico-chimiques...

Les structures ont été résolues en utilisant la méthode «Charge Flipping Algorithm Methods (Superflip)» et affinées avec les logiciels (Shelx-86, 97, 98) à l'aide du programme Wingx.

#### **4- Paramètre d'Addison**

Des informations sur l'environnement autour de l'élément central peuvent aussi être obtenues en utilisant le paramètre d'Addison  $\tau$  appelé *index structural* représentant le caractère relatif de trigonalité défini par la relation  $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$  où  $\alpha$  and  $\beta$  sont les deux angles les plus larges. Pour une pyramide à base carrée  $\tau = 0$  alors que pour une pyramide trigonale  $\tau = 1$  avec [82-83].

## **II. RESULTATS ET DISCUSSION**

Tous les sels, dérivés et complexes synthétisés ont été caractérisés par des méthodes spectroscopiques. Beaucoup d'entre eux, à l'état de monocristal, ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

Ces composés organostanniques sont de types phosphato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), hydrogénophosphato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ), phosphonato ( $\text{HPO}_3^{2-}$ ), séléniato ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ), sélénito  $\text{SeO}_3^{2-}$ , oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) en interactions avec des groupements  $\text{SnR}_3$  (R=Ph, Me, Bu),  $\text{SnR}_2\text{Cl}$ ,  $\text{SnR}_2$  (R=Me, Bu, tBu) et  $\text{SnCl}_2$ . Ils sont stabilisés par des ammoniums non symétriques.

Cette partie est subdivisée en trois chapitres :

Chapitre I: Etude par spectroscopies infrarouge et résonance magnétique

Chapitre II. Etude par spectroscopies infrarouge et Mössbauer

Chapitre III : Etude par diffraction des rayons X

# CHAPITRE I. ETUDE PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

## 1- Complexes et dérivés organostanniques et halostannique contenant l'ion séléniate

Depuis plusieurs années, notre équipe de recherche (LACHIMIA) s'est intéressée à l'étude du caractère coordinant du séléniate [42, 54] dans ces complexes organo- et halostanniques. Dans le but de poursuivre les travaux de nos prédécesseurs sur l'étude du comportement en tant que ligand du séléniate, nous avons synthétisé de nouveaux complexes et dérivés séléniate, stabilisés par des ions ammonium secondaires ou primaires afin de comprendre l'impact de ces derniers sur les structures des molécules, ces cations pouvant provoquer des interactions secondaires sous forme de liaisons hydrogène.

Ces composés synthétisés contiennent des ions séléniate ou hydrogénoséléniate interagissant avec des groupements organostanniques et halostanniques. Ces composés sont caractérisés par spectroscopies infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

### 1- 1. Complexes et dérivés contenant le résidu SnR<sub>3</sub> (R=Ph, Me)

Dans la littérature, plusieurs complexes et dérivés séléniate contenant des résidus SnR<sub>3</sub> (R=Me, Ph, Bu) ont été publiés [41,53, 84]. Dans notre travail nous avons pu synthétiser trois (13) complexes et dérivés séléniate organostanniques contenant le résidu SnR<sub>3</sub> (A<sub>1</sub>-A<sub>13</sub>).

Par une étude spectroscopique (infrarouge et RMN <sup>119</sup>Sn en solution), des structures ont été proposées.

#### *a- Dérivés séléniate contenant le résidu SnR<sub>3</sub> (R=Ph, Me)*

Nous présentons ici cinq(5) dérivés séléniate organostanniques pour l'essentiel de type R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnR'<sub>3</sub> (R=Me, Bu, Cy ; R'=Ph, Me).

<b>CyNH<sub>3</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub></b>	<b>(A<sub>1</sub>)</b>
<b>Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub></b>	<b>(A<sub>2</sub>)</b>
<b>Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub></b>	<b>(A<sub>3</sub>)</b>
<b>Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub></b>	<b>(A<sub>4</sub>)</b>
<b>Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub></b>	<b>(A<sub>5</sub>)</b>

- CyNH<sub>3</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub> (A<sub>1</sub>)

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):** νNH<sub>3</sub>= (3065-2633)L, δNH<sub>3</sub>=(1789m-1694m-1556m); ν<sub>3</sub>SeO<sub>4</sub>= 857F-807F

**Données RMN<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}**(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -126,63 ppm

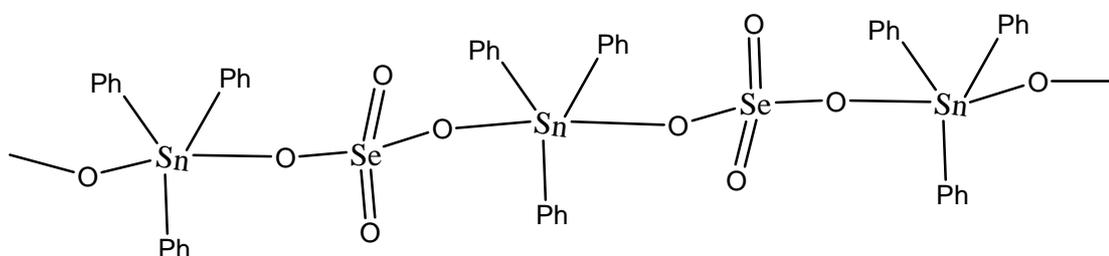
Nous présentons sur les figures Ia<sub>1</sub> et IIa<sub>1</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique <sup>119</sup>Sn de ce dérivé.

L'absorption large centrée à 2633 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la présence de liaisons hydrogène. L'éclatement de l'absorption sous forme de plusieurs composantes dans la zone de valence de l'oxoanion confirme la présence d'un ion séléniate non Td. Les deux bandes à 720 et 690 cm<sup>-1</sup> sont dues au groupement SnPh<sub>3</sub>.

La valeur de δ<sup>119</sup>Sn correspond à un résidu SnPh<sub>3</sub> transcoordiné selon Holecek et al [76]

Nous proposons deux types de structure :

- une chaîne infinie avec un ion séléniate bidentate occupant les positions trans d'une bipyramide trigonale, les résidus SnPh<sub>3</sub> étant trans coordonnés, les substituants phényle occupant les positions équatoriales (figure a<sub>1a</sub>)
- un oligomère quelconque (trimère...hexamère) l'environnement autour de l'étain central étant trans bipyramidal trigonal, le séléniate étant bidentate pontant (figure a<sub>1b</sub>). Nous avons arbitrairement dessiné le tétramère bien que tout oligomère correspond à une bonne structure.



**Figure a<sub>1a</sub>**

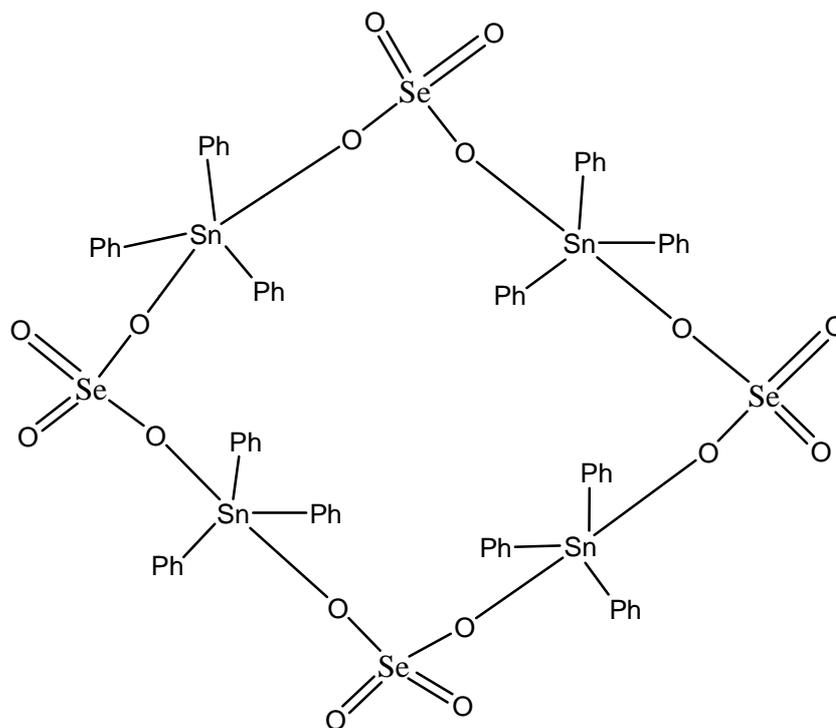
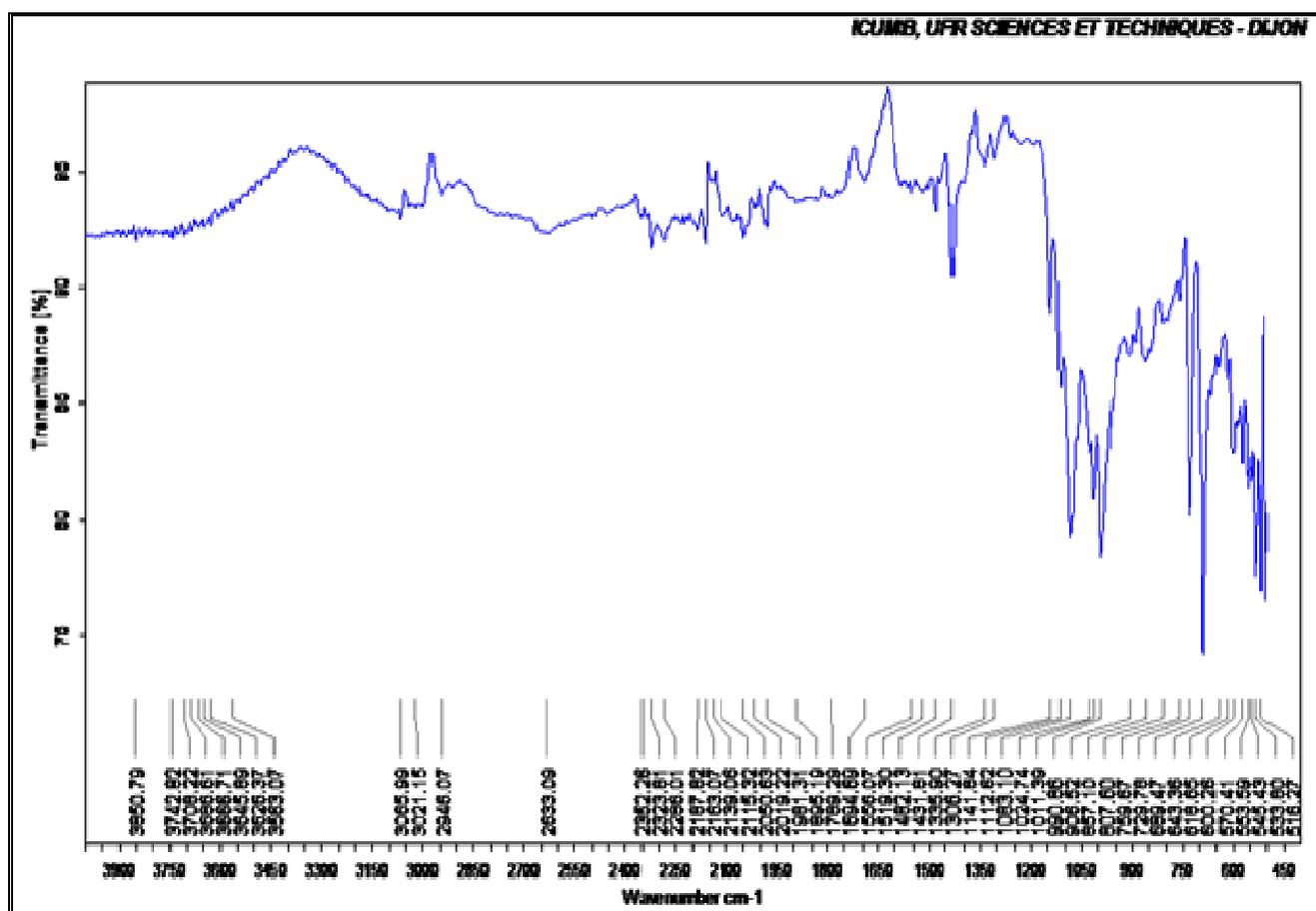
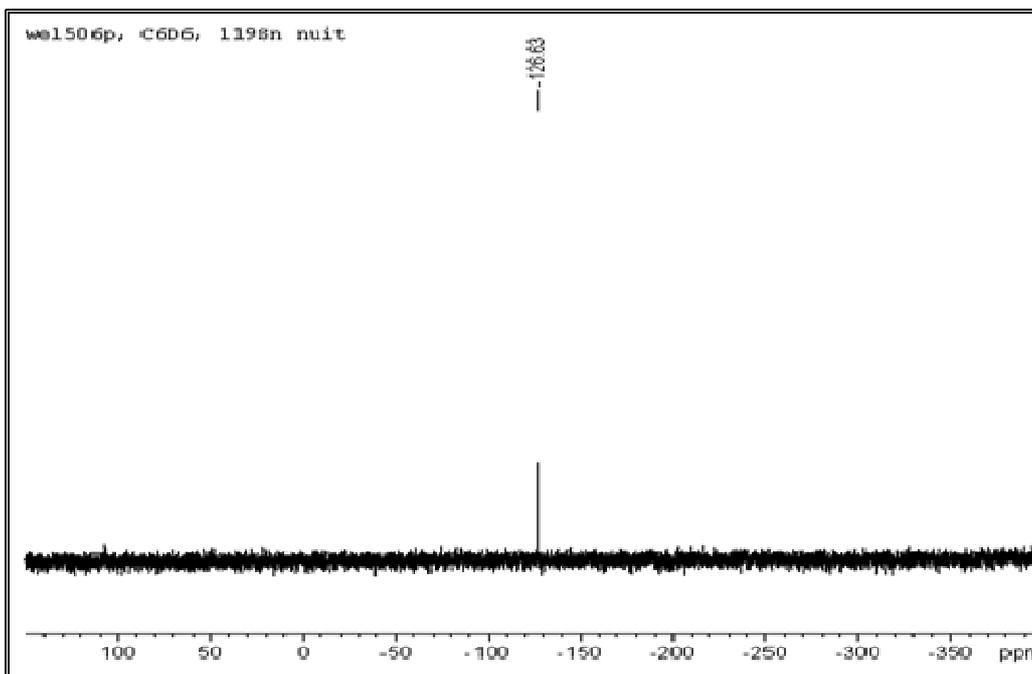


Figure a<sub>1b</sub>



Figures Ia<sub>1</sub> Spectre infrarouge de  $CyNH_3SeO_4SnPh_3$



**Figures IIa<sub>1</sub>**, Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  en solution de  $\text{CyNH}_3\text{SeO}_4\text{SnPh}_3$

- $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnPh}_3$  ( $\text{A}_2$ )

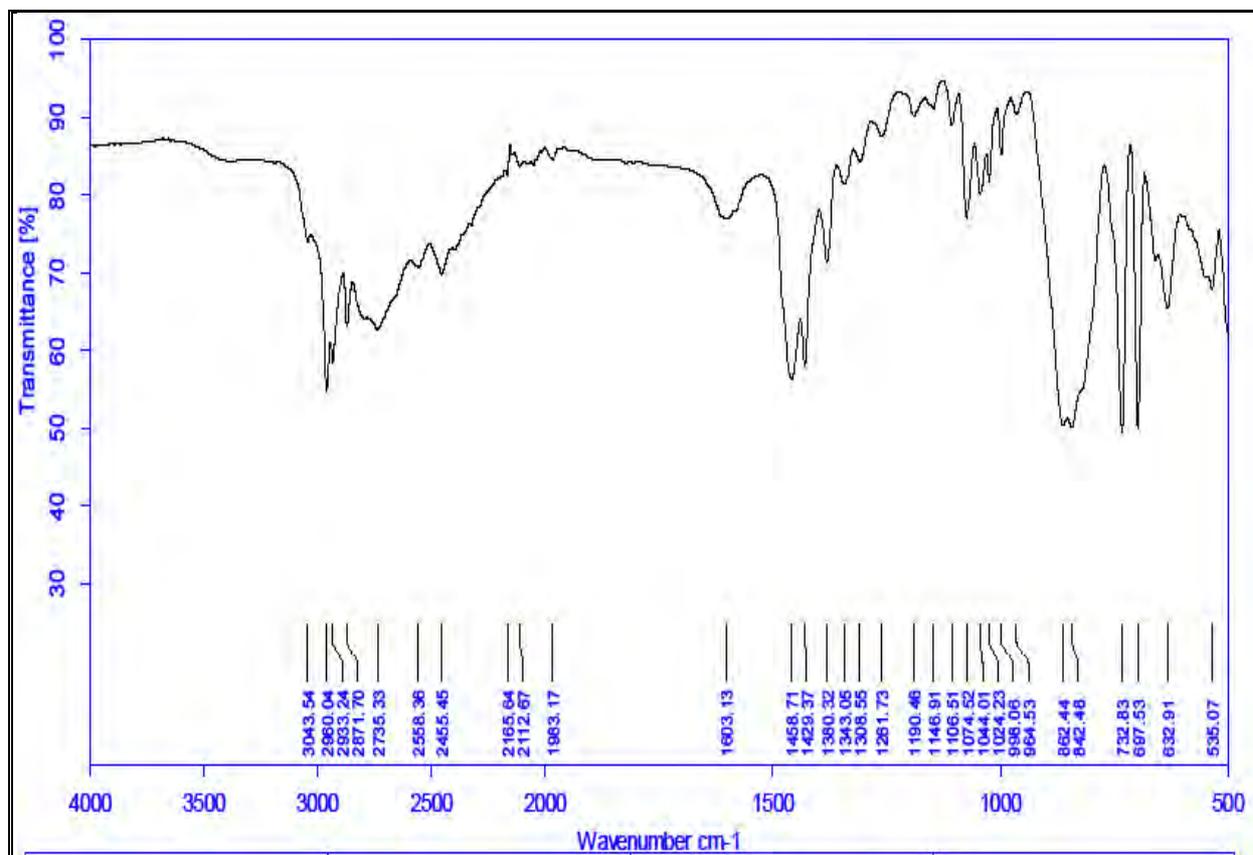
**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_{\text{NH}_2} = (3043-2933)\text{L}$ ,  $\delta_{\text{NH}_2} = (1603\text{m})$ ;  $\nu_3\text{SeO}_4$  862tF

**Données RMN  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = -194,26$  ppm

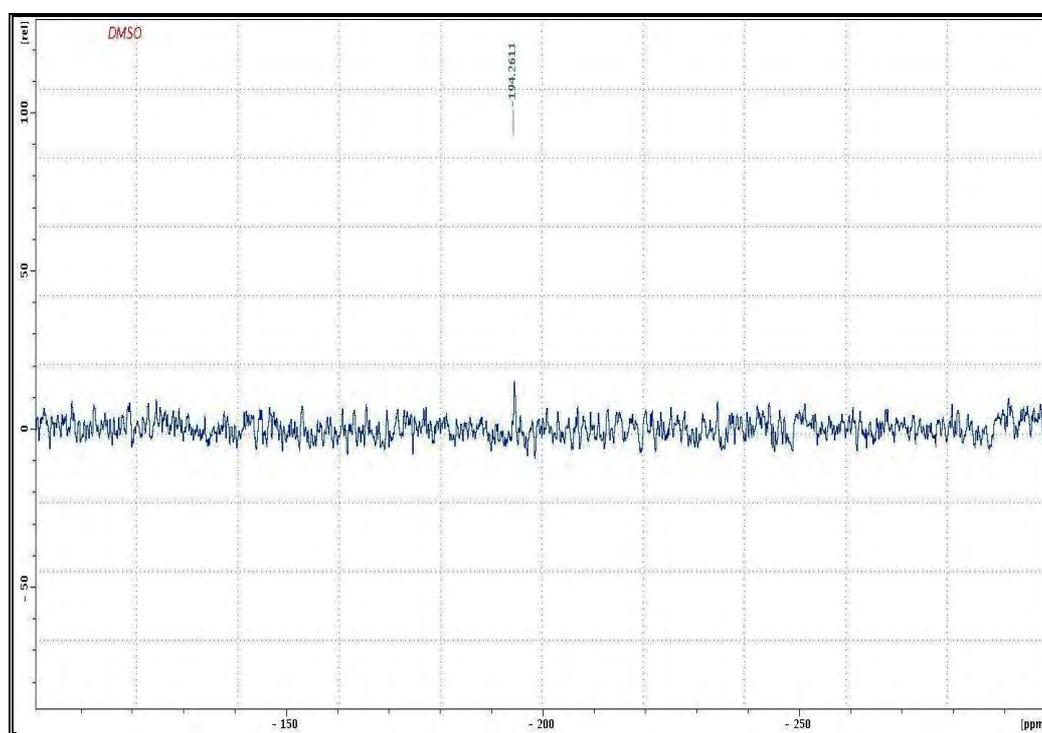
Nous présentons sur les figures Ia<sub>2</sub> et IIa<sub>2</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique  $^{119}\text{Sn}$  du dérivé ( $\text{A}_2$ ).

L'absorption large autour de  $2933\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre infrarouge montre la présence de liaisons hydrogène. Il présente une seule bande large dans la zone de valence antisymétrique entre  $862$  et  $842\text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $\nu\text{SeO}_4$ . Le doublet à  $697$  et  $732\text{ cm}^{-1}$  appartient au résidu  $\text{SnPh}_3$ .

La valeur du déplacement chimique très proche de  $-200$  ppm sur le spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  montre la présence d'un atome d'étain trans bipyramidal trigonal d'après Holeček et al. [76].



**Figures Ia<sub>2</sub>** Spectre infrarouge de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnPh}_3$



**Figures IIa<sub>2</sub>** Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  en solution de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnPh}_3$

- Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub> (A<sub>3</sub>)

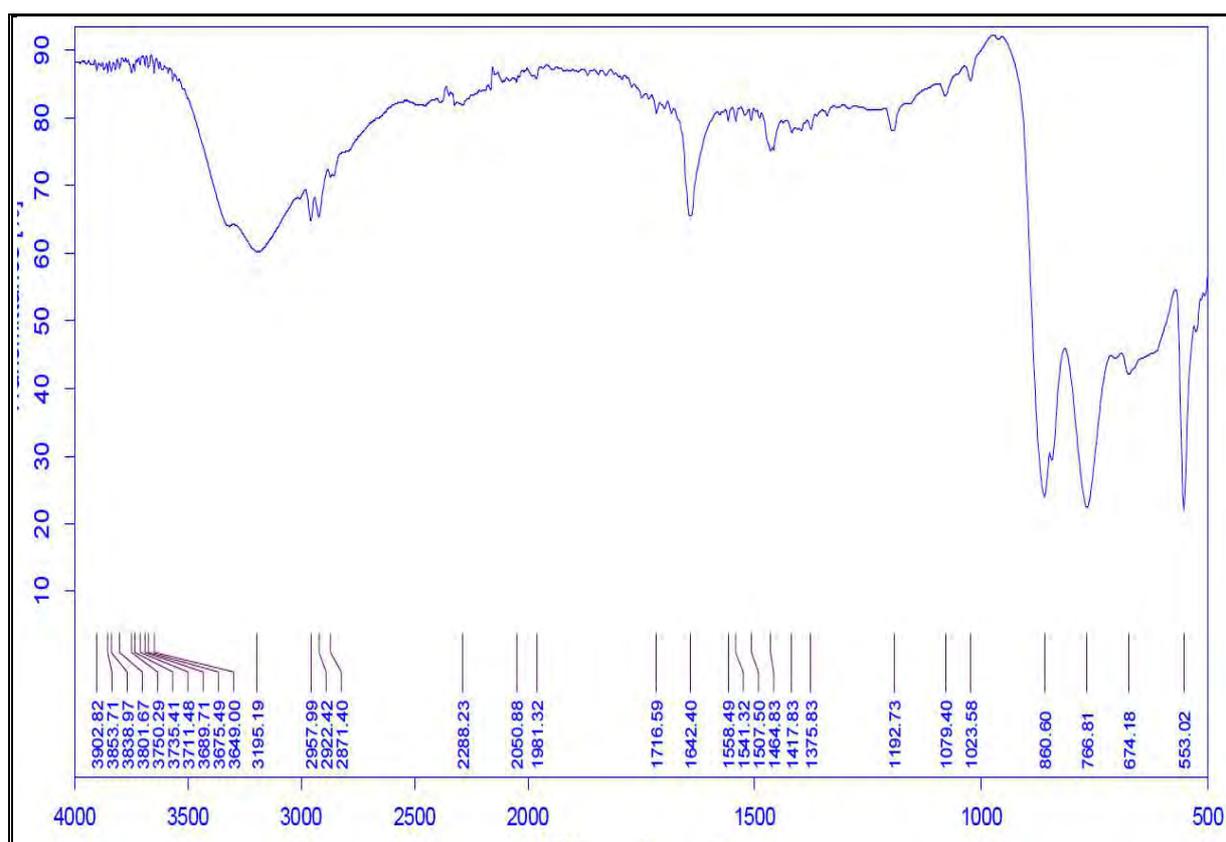
**Données IR (cm<sup>-1</sup>):** νNH<sub>2</sub>=(3649-3195-2922)L, δNH<sub>2</sub>=(1642F-1558m); ν<sub>3</sub>SeO<sub>4</sub>= 860tF;  
 νsSnMe<sub>3</sub> 522m, νasSnMe<sub>3</sub> 553m, νsSnMe<sub>3</sub>=515tf

**Données RMN <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}(CD<sub>3</sub>OD):** δ = +42,97 ppm

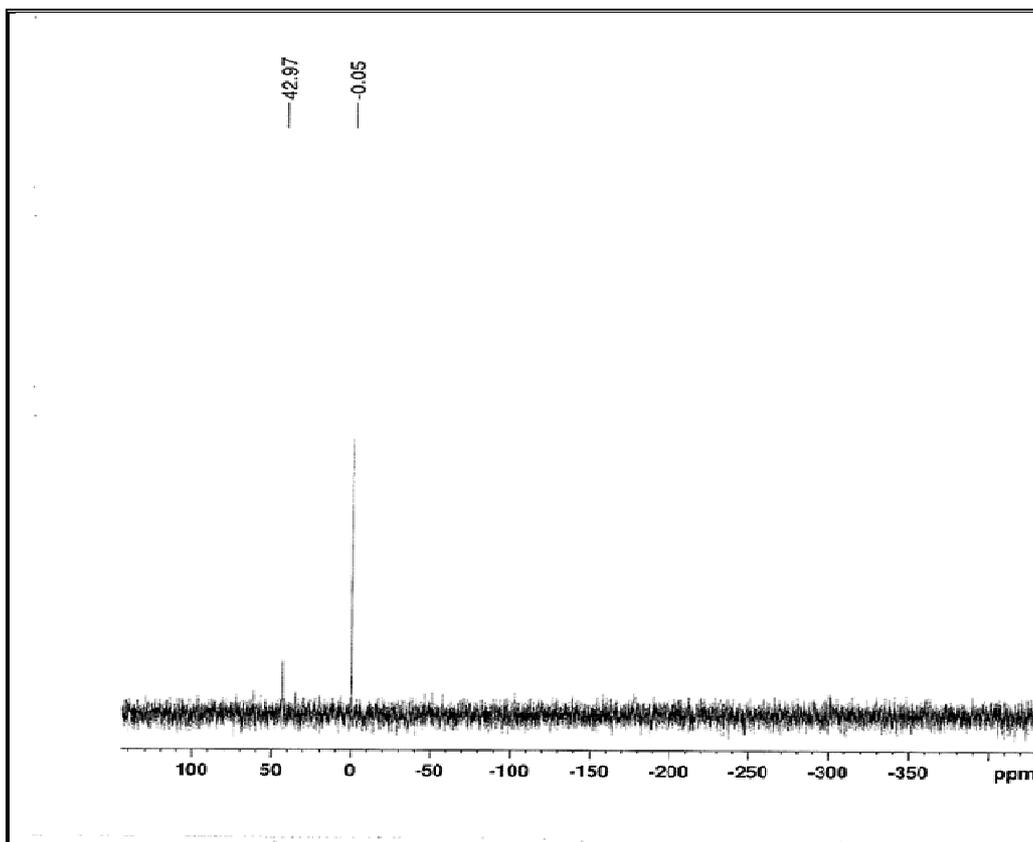
Nous présentons sur les figures Ia<sub>3</sub> et IIa<sub>3</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique <sup>119</sup>Sn de Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>.

La bande large autour de 3195 cm<sup>-1</sup> montre la présence de liaisons hydrogène. Dans la zone de valence du séléniate, il apparaît plusieurs bandes montrant l'éclatement de l'espèce T<sub>2</sub> donc l'anion n'est pas de symétrie T<sub>d</sub> [85]. La présence de νasSnMe<sub>3</sub> sous forme de bande forte à 553 cm<sup>-1</sup> et de νsSnMe<sub>3</sub> à 515cm<sup>-1</sup> très faible, montre que le résidu SnMe<sub>3</sub> est plan.

La valeur du déplacement chimique ≈ +43 ppm est en accord avec un SnMe<sub>3</sub> trans coordiné [76].



**Figures Ia<sub>3</sub>.** Spectre infrarouge de Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>



**Figures IIa<sub>3</sub>**, Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  en solution de  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnMe}_3$

- $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnMe}_3$  ( $A_4$ )

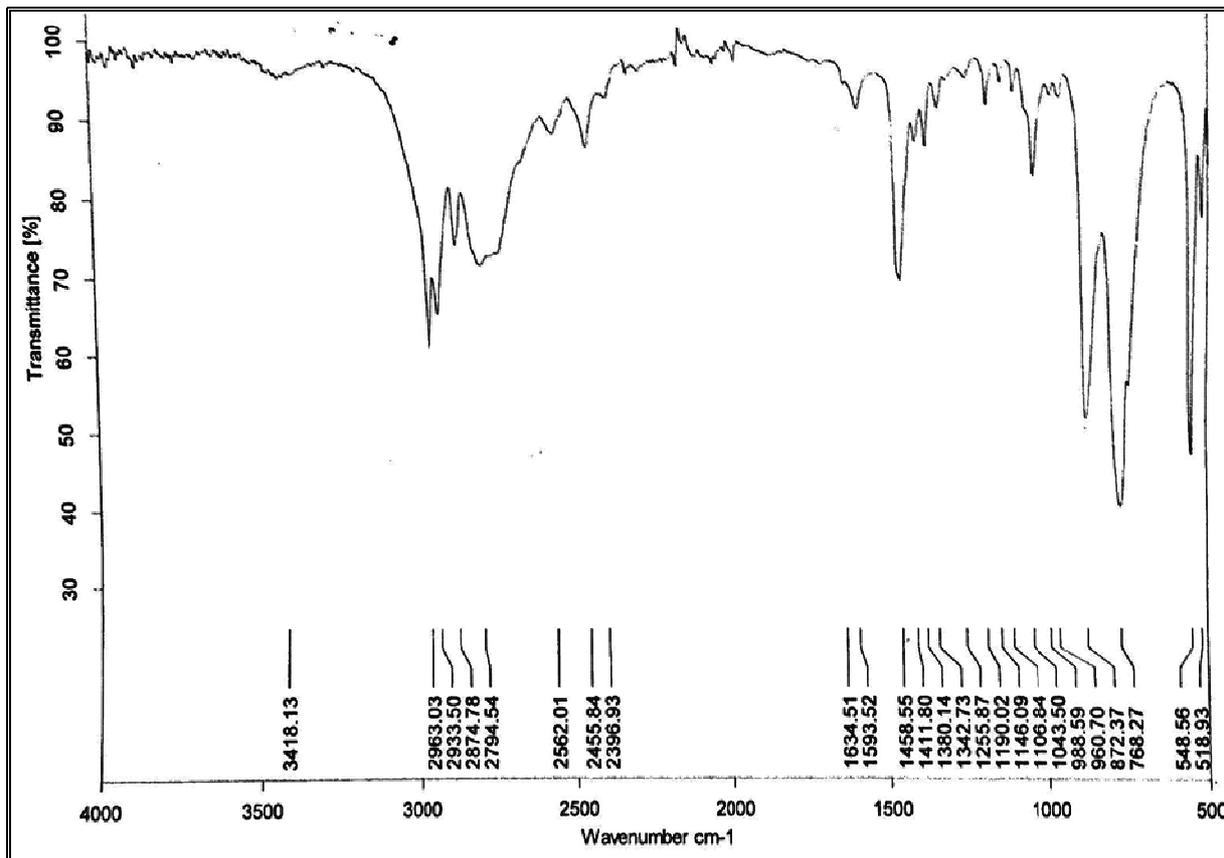
**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_{\text{NH}_3}$  = (3118-2957-2868)L,  $\delta_{\text{NH}_3}$  = (1564F-1454F)  
 $\nu_3\text{SeO}_4$  = 892-872tF ;  $\nu_1\text{SeO}_4$  = 843F ;  $\nu_{\text{SnMe}_3}$  = 553tF ;  $\nu_{\text{SnMe}_3}$  = 518f ;

**Données RMN  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):**  $\delta$  = +50,88 ppm

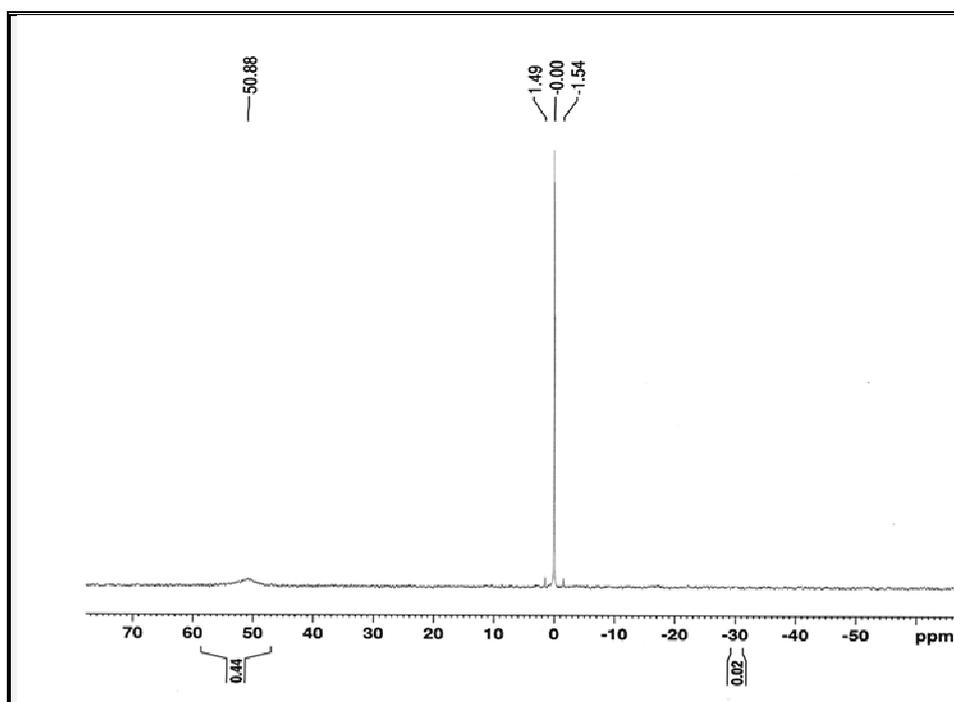
Nous présentons sur les figures Ia<sub>4</sub> et IIa<sub>4</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique  $^{119}\text{Sn}$  de ( $A_4$ ).

Le spectre infrarouge de ce complexe montre plusieurs bandes fortes en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$  attestant de la présence d'un séléniate non Td. L'absorption large centrée à  $2957\text{ cm}^{-1}$  montre la présence de liaisons hydrogène. L'intensité de la bande faible de  $\nu_{\text{SnMe}_3}$  à  $518\text{ cm}^{-1}$  montre que ce résidu est plan.

Sur le spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  montre un signal à +51 ppm en accord avec un résidu  $\text{SnMe}_3$  trans bipyramidal trigonal (rappelons que  $\text{HCO}_2\text{SnMe}_3$  a un signal à +152 ppm quand l'atome d'étain est tétracoordiné et à +2.5 ppm quand il est pentacoordiné [86]).



**Figures Ia<sub>4</sub>** Spectre infrarouge de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnMe}_3$



**Figures IIa<sub>4</sub>** Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  en solution de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnMe}_3$

- Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub> (A<sub>5</sub>)

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):** νNH<sub>3</sub>= (2934-2857)L, δNH<sub>3</sub>=1609F (ν<sub>3</sub> + ν<sub>1</sub>), SeO<sub>4</sub>= 890tF-821tF ; SeO<sub>4</sub>= 843F

Nous présentons sur la figure Ia<sub>5</sub> le spectre infrarouge de (A<sub>5</sub>).

Ce spectre infrarouge montre plusieurs bandes fortes en dessous de 1000 cm<sup>-1</sup> attestant la présence d'un séléniate. L'absorption large centrée à 2934 cm<sup>-1</sup> montre la présence de liaisons hydrogène. Le doublet qui apparait vers 700 et 730 cm<sup>-1</sup> dues au résidu SnPh<sub>3</sub> est contenu dans l'absorption large au dessous de 1000 cm<sup>-1</sup>.

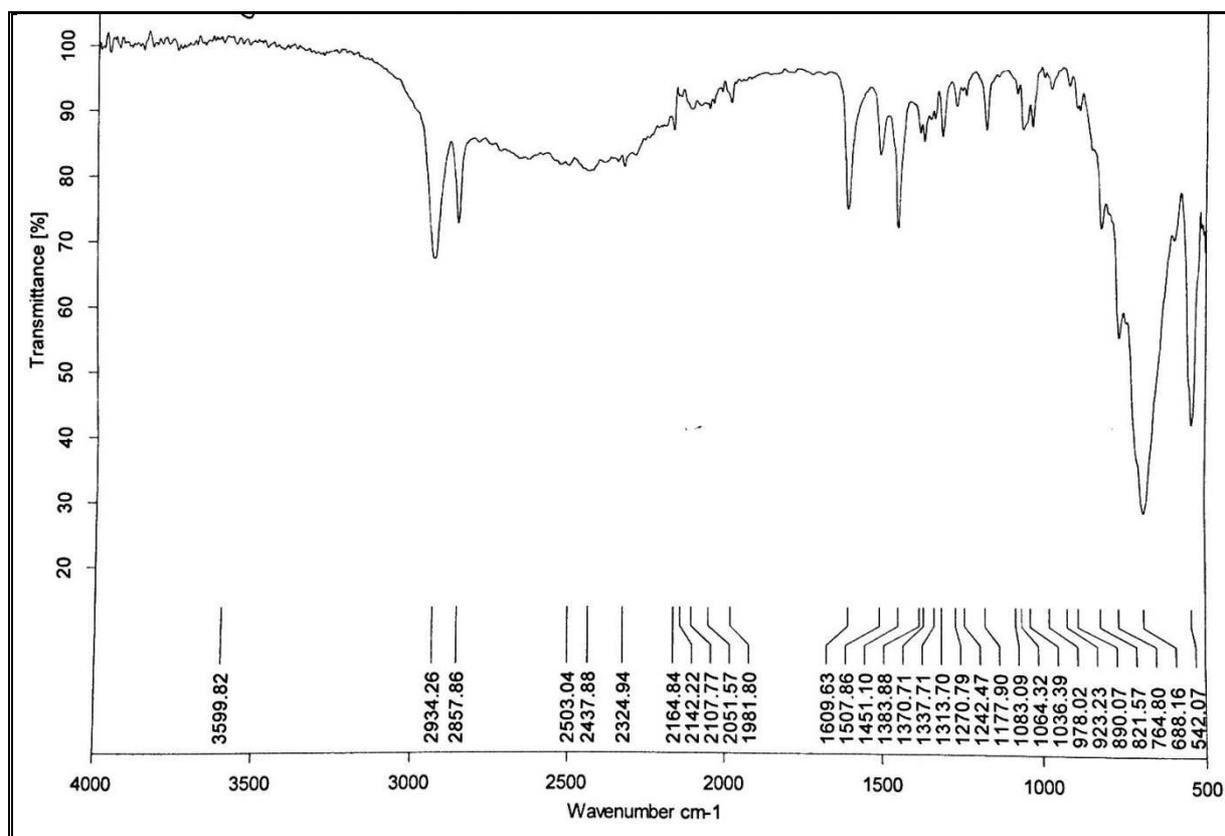
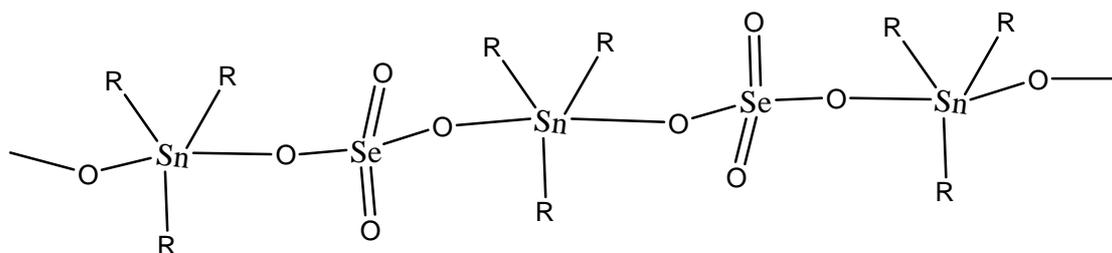
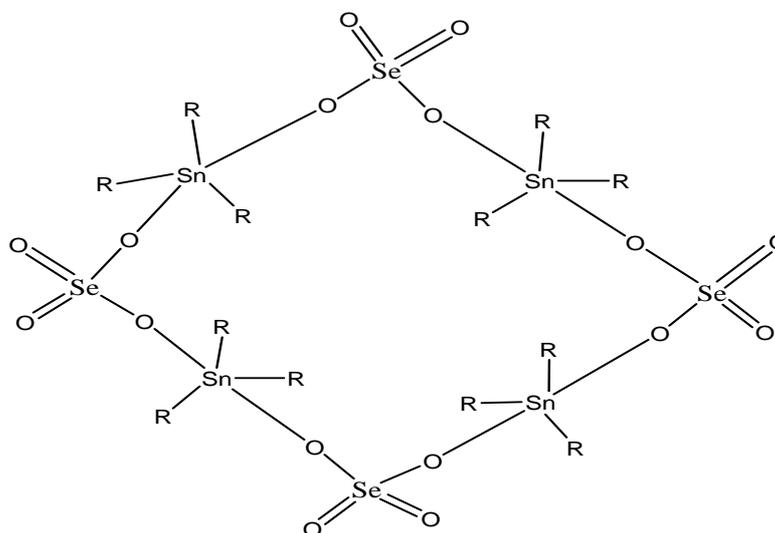


Figure Ia<sub>5</sub>. Spectre infrarouge de Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub>

Les complexes A<sub>2</sub>-A<sub>5</sub> sont du même type que (A<sub>1</sub>), à l'état solide, deux structures sont proposées pour les dérivés en considérant le complexe-ion [SnR<sub>3</sub>SeO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> : une chaîne infinie et un oligomère (figure a<sub>2</sub> (a, b)).



**Figure a<sub>2a</sub>**



**Figure a<sub>2b</sub>**

***NB:*** Dans tous ces dérivés, quand on considère le cation, impliqué dans des liaisons hydrogène de type N-H---O, on aboutit à une architecture supramoléculaire.

*b- Complexes séléniate d'addition SnR<sub>3</sub>Cl (R=Me, Bu)*

- |   |                        |
|---|------------------------|
| <b>Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>Cl</b>                 | <b>(A<sub>6</sub>)</b> |
| <b>(BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub>Cl</b>               | <b>(A<sub>7</sub>)</b> |
| <b>(isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnBu<sub>3</sub>Cl</b> | <b>(A<sub>8</sub>)</b> |
| <b>Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>·SnMe<sub>3</sub>Cl</b> | <b>(A<sub>9</sub>)</b> |

- Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>·SnMe<sub>3</sub>Cl (A<sub>6</sub>)

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):** νNH<sub>2</sub> (2961-2872)L, δNH<sub>3</sub> (1591m), (ν<sub>3</sub>+ ν<sub>1</sub>)SeO<sub>3</sub>= (899tF-815m);  
νSe-OH=756F; νasSnMe<sub>3</sub> 533m, νsSnMe<sub>3</sub>= 510tf

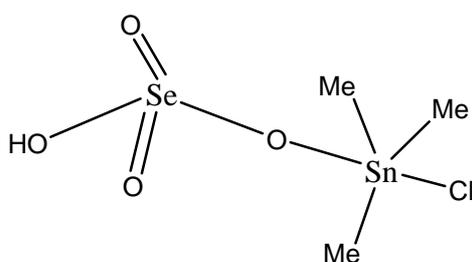
**Données RMN <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}(CD<sub>3</sub>OD):δ = -127,92 ppm**

Nous présentons sur les figures Ia<sub>6</sub> et IIa<sub>6</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique <sup>119</sup>Sn de Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl.

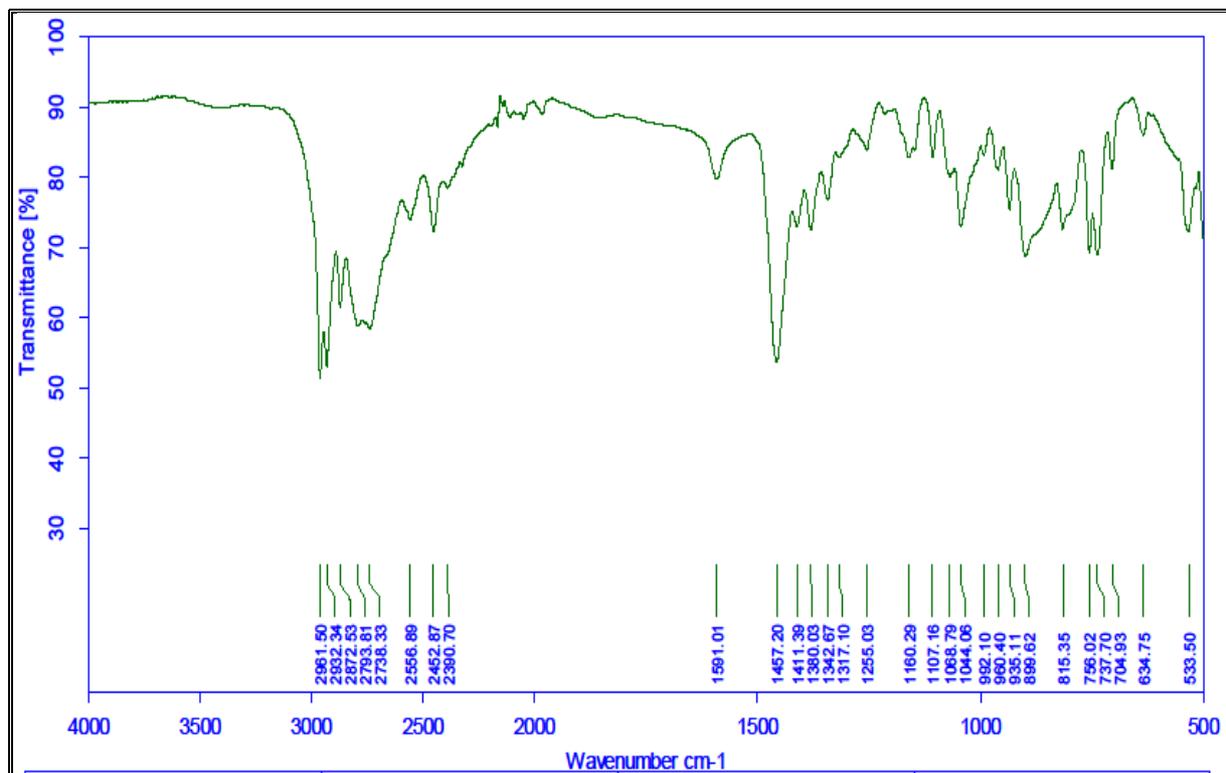
Le spectre infrarouge présente une absorption autour de 2800 cm<sup>-1</sup> correspondant à la présence de liaisons hydrogène. Dans la zone de valence de l'anion, la vibration de valence antisymétrique à 899 cm<sup>-1</sup> et symétrique à 815 cm<sup>-1</sup> montre la présence de l'oxoanion. La présence de  $\nu_{as}SnMe_3$  à 553 cm<sup>-1</sup> et de  $\nu_sSnMe_3$  sous forme de trace montre la présence d'un résidu plan.

La valeur du déplacement chimique (-127 ppm) sur le spectre RMN <sup>119</sup>Sn montre que le résidu SnMe<sub>3</sub> est transcoordiné (rappelons que le déplacement chimique de SnMe<sub>3</sub>Cl libre est à +164 ppm) d'après Davies et Smith [1].

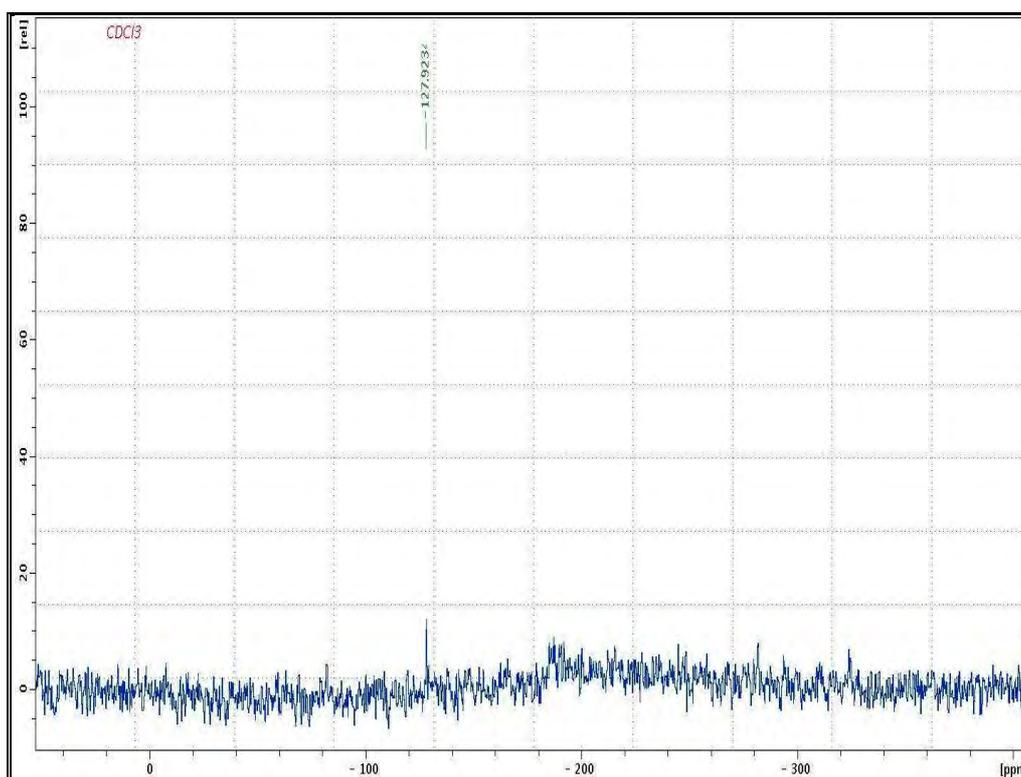
La structure proposée, en considérant l'anion complexe [HSeO<sub>4</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl]<sup>-</sup> est discrète avec un ion séléniate monodentate. L'atome d'étain central est trans bipyramidal trigonal.



**Figure a<sub>6</sub>**



**Figures Ia<sub>6</sub>** : Spectre infrarouge de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{HSeO}_4\text{SnMe}_3\text{Cl}$



**Figures IIa<sub>6</sub>**. Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  en solution de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{HSeO}_4\text{SnMe}_3\text{Cl}$

- $(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{SeO}_4\text{SnPh}_3\text{Cl}$  (A<sub>7</sub>)

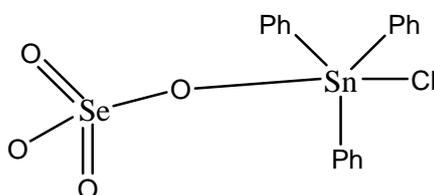
**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**

**Données RMN <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ= -48 ppm

Nous présentons sur les figures Ia<sub>23</sub> et IIa<sub>23</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique <sup>119</sup>Sn de  $(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{SeO}_4\text{SnPh}_3\text{Cl}$ . Les bandes dues au séléniate sont bien visibles sur ce spectre entre 1005 et 893 cm<sup>-1</sup>

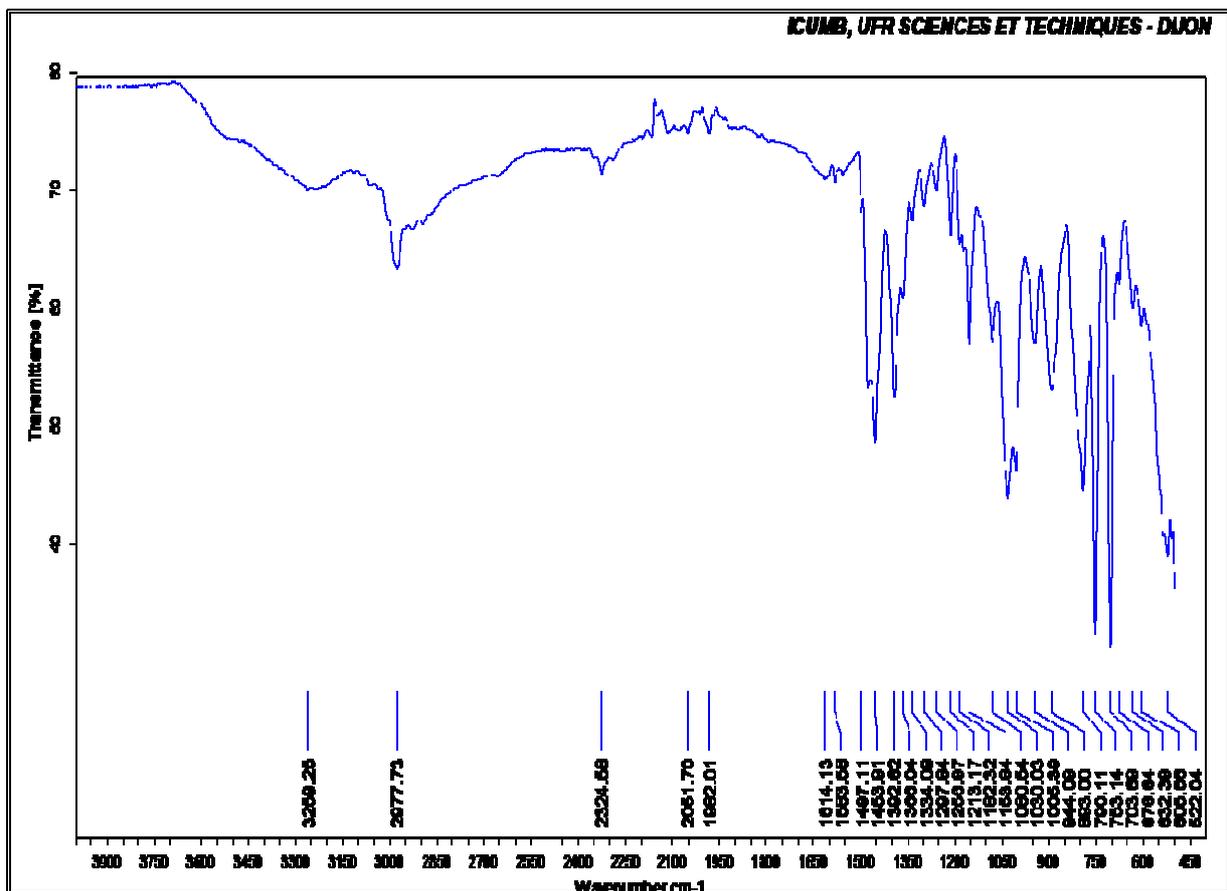
Le doublet à 753 cm<sup>-1</sup> et 703 cm<sup>-1</sup> sont dues aux groupements phényl.

La structure proposée est discrète avec un ion séléniate monodentate, l'environnement autour de l'étain étant bipyramidal trigonal (figure a<sub>7</sub>).

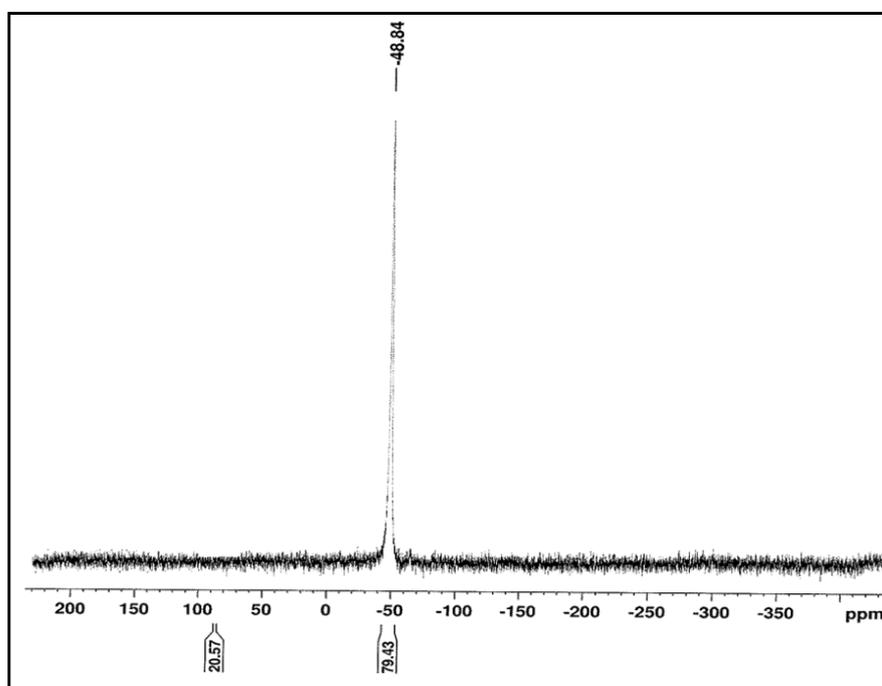


**Figure a<sub>7</sub>**

Le spectre RMN <sup>119</sup>Sn montre un signal intense à -49 ppm montrant un atome d'étain tétracoordiné, impliquant ainsi une dissociation du complexe et la libération de SnPh<sub>3</sub>Cl dont le spectre montre un signal à -47 ppm [1].



**Figure Ia<sub>7</sub>.** Spectre infrarouge de  $(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{SeO}_4\text{SnPh}_3\text{Cl}$



**Figure IIa<sub>7</sub>.** Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{SeO}_4\text{SnPh}_3\text{Cl}$

**NB** : Le complexe  $(isoPr_2NH_2)_2SeO_4.SnBu_3Cl$  ( $A_8$ ) a la même structure que  $(BzEt_3N)_2SeO_4SnPh_3Cl$ .

- $Bu_2NH_2SeO_4SnMe_3.SnMe_3Cl$  ( $A_9$ )

**Données IR ( $cm^{-1}$ )**:  $\nu_{NH_2} = (2962-2873)L$ ,  $\delta_{NH_2} = (1591m)$ ,  $\nu_3SeO_4 = 846tF$ ;  $\nu_1SeO_4 = 758tF$ ;  $\nu_{as}SnMe_3 = 548F$ ,  $\nu_sSnMe_3 = 514 tr$

**Données RMN  $^{119}Sn\{^1H\}$**  ( $CH_3OD$ ):  $\delta = +183,07$ ;  $\delta = -128,20 ppm$

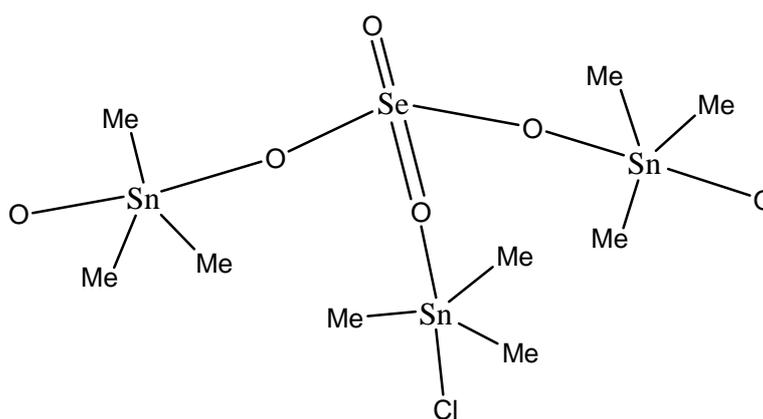
Nous présentons sur les figures Ia<sub>9</sub> et IIa<sub>9</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique  $^{119}Sn$  de ( $A_9$ ).

Le spectre ir montre l'absorption large autour de  $2900 cm^{-1}$  due à la présence du cation. La présence de plusieurs bandes dans la zone de valence de l'oxo anion montre que l'espèce  $T_2$  est éclatée en plusieurs composantes et donc le groupe ponctuel de l'oxo anion n'est pas  $Td$ .

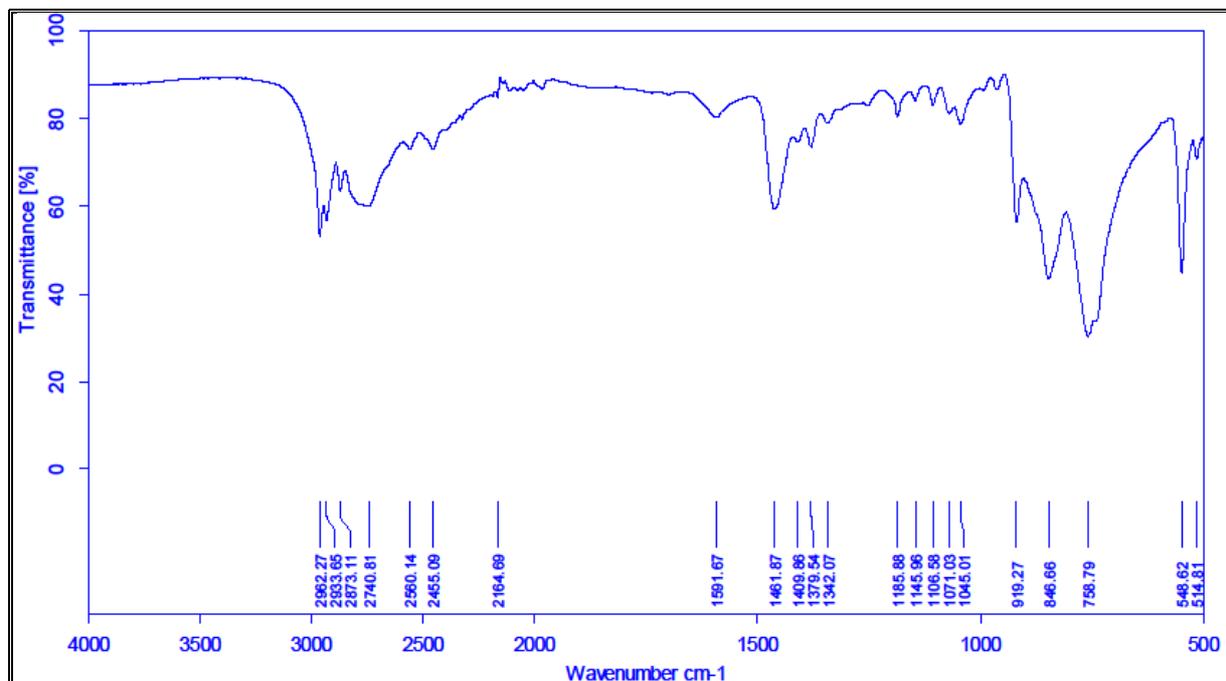
Le spectre RMN  $^{119}Sn$  montre deux signaux à  $+183 ppm$  et  $-128 ppm$  : la valeur  $+183 ppm$  montre une dissociation et une libération d'une molécule de  $SnMe_3Cl$  tandis que la valeur  $-128 ppm$  montre l'existence d'un résidu  $SnMe_3$  pentacoordiné.

Ce complexe peut être considéré comme un complexe 1 : 1 entre  $[SeO_4SnMe_3]^-$  et  $SnMe_3Cl$ .

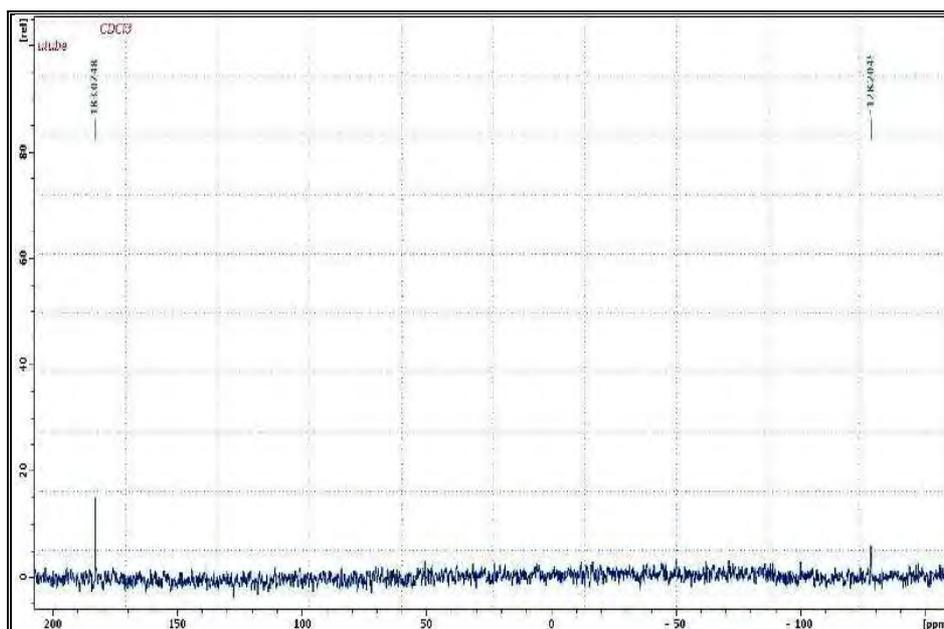
La structure proposée est une chaîne infinie de  $[SeO_4SnMe_3]^-$  sur laquelle vient se coordiner une molécule de  $SnMe_3Cl$ . Cette structure est identique à celle de  $Bu_4NSO_4SnMe_3.SnMe_3Cl$  publiée par Diop et al [87] (figure a<sub>9</sub>).



**Figure a<sub>9</sub>**



**Figures Ia<sub>9</sub>**, Spectre infrarouge de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnMe}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{Cl}$



**Figures IIa<sub>9</sub>**, Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  en solution de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnMe}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{Cl}$

*c- Complexes séléniate et sélénite organostanniques polynucléaires et ou polyanioniques*

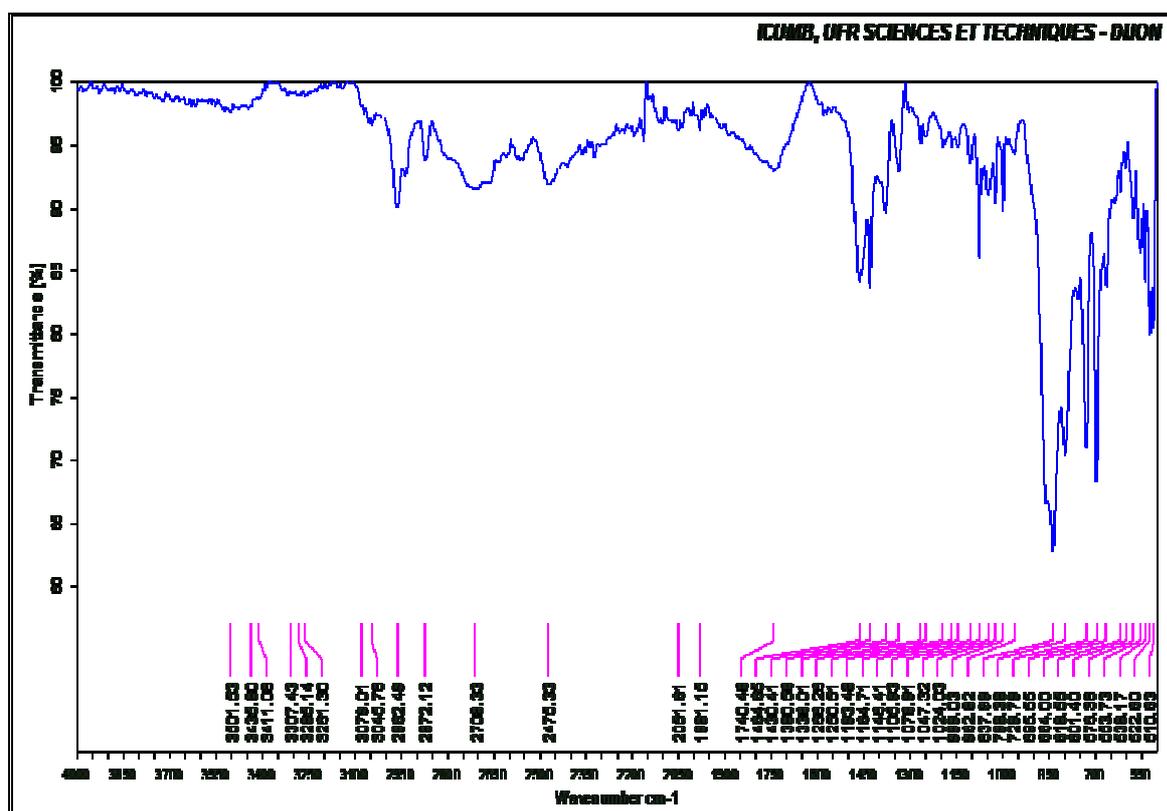


- $[n\text{-Bu}_2\text{NH}_2]_3[\text{SnPh}_3(\text{SeO}_4)_2]$  (A<sub>10</sub>)

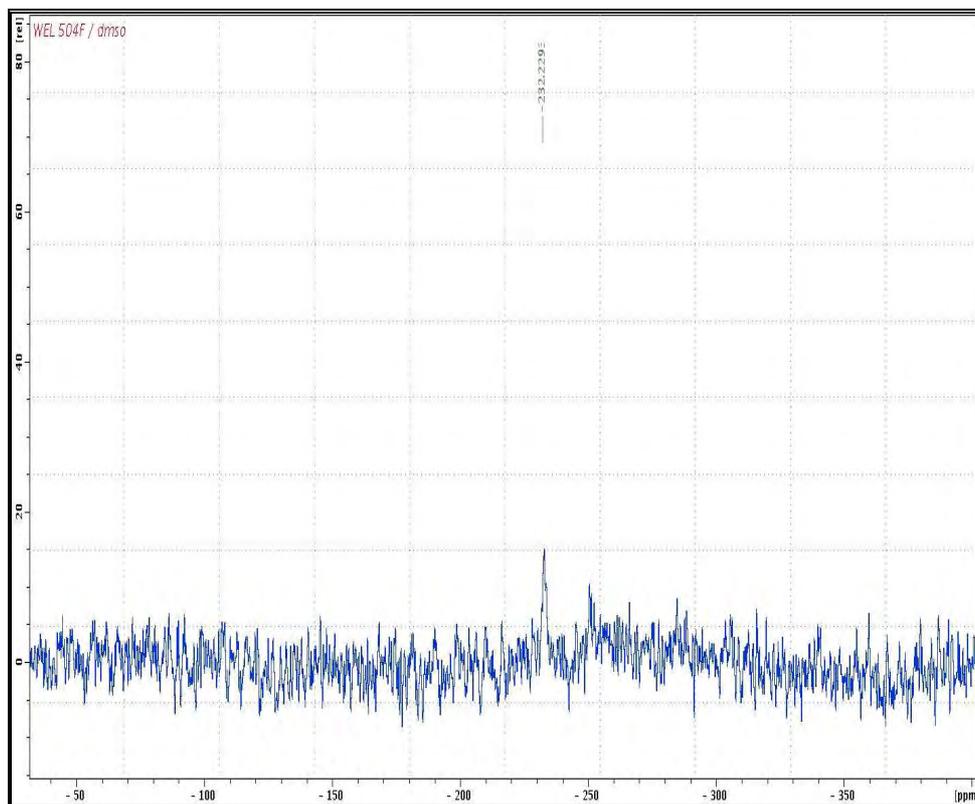
**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu\text{NH}_2 = (2962\text{m}-2872\text{m}-2708\text{ép}-2475\text{m}); \delta\text{NH}_2 = (1740\text{ép}-1465\text{m},$   
 $\nu\text{SeO}_4^{2-} (856\text{tF}, 838\text{tF})$

**Données RMN <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}** (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = -232$  ppm

Nous présentons sur les figures Ia<sub>10</sub> et IIa<sub>10</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique <sup>119</sup>Sn du complexe  $[n\text{-Bu}_2\text{NH}_2]_3[\text{SnPh}_3(\text{SeO}_4)_2]$ .



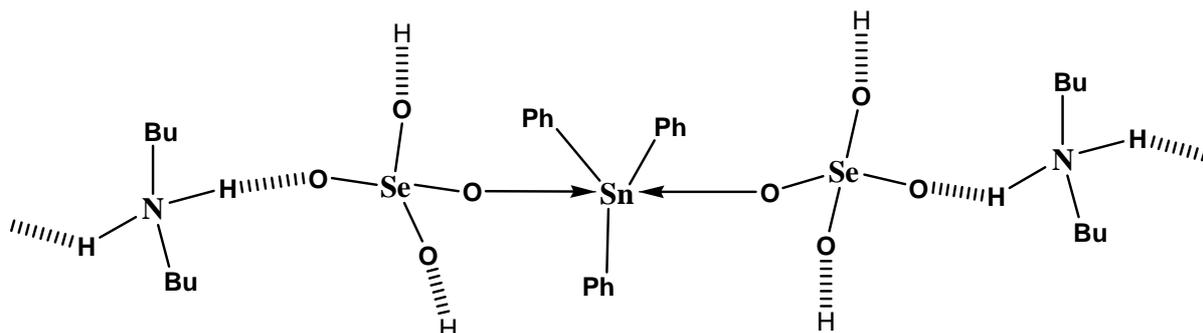
**Figure Ia<sub>10</sub>.** Spectre infrarouge de  $[n\text{-Bu}_2\text{NH}_2]_3[\text{SnPh}_3(\text{SeO}_4)_2]$

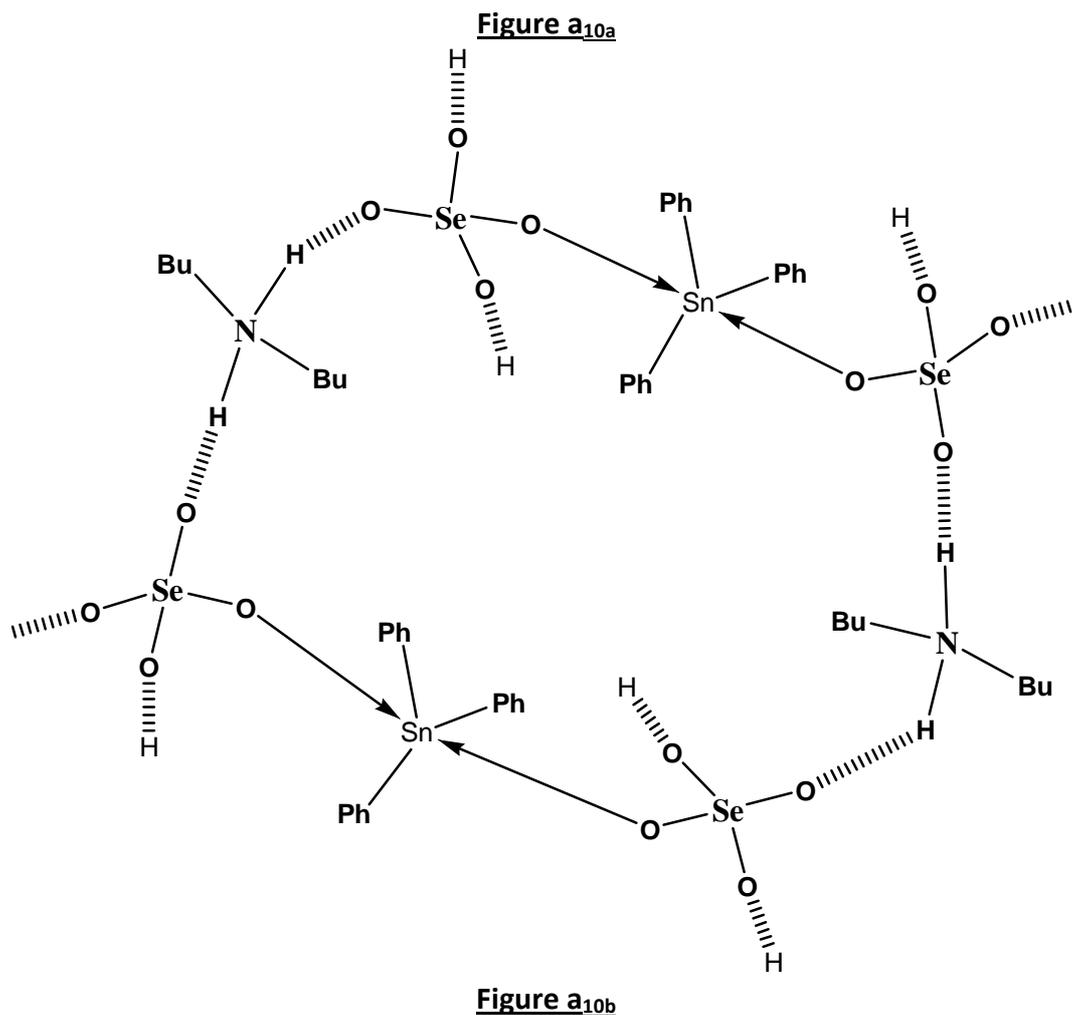


**Figure II<sub>a10</sub>.** Spectres RMN de  $[n\text{-Bu}_2\text{NH}_2]_3[\text{SnPh}_3(\text{SeO}_4)_2]$

La réaction entre  $n\text{-Bu}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  et  $\text{SnPh}_3\text{OH}$  donne un précipité instantané correspondant à  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$  et des cristaux. L'analyse IR des cristaux a révélé la présence particulière de fortes bandes d'absorption à  $856, 838\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de valence de l'ion  $\text{SeO}_4^{2-}$ . Ces deux bandes (types  $T_2$  et  $A_1$ ) montrent que le séléniate est Td. D'autres absorptions intenses sont également observées à  $2708, 2475$  et  $1740\text{cm}^{-1}$  indiquant la présence de liaisons hydrogène  $\text{NH}\cdots\text{O}$ .

Le spectre  $^{119}\text{Sn}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) montre un seul pic de résonance de faible intensité à  $-232$  ppm. Cette valeur du déplacement chimique, entre  $-200$  ppm et  $-260$  ppm, montre un atome d'étain (IV) avec une coordinence cinq dans un environnement trans trigonal bipyramidal d'après Holeček et al. [76a]. Les structures possibles sont une chaîne infinie ou un oligomère (ici un dimère) (figures a8a et a8b).

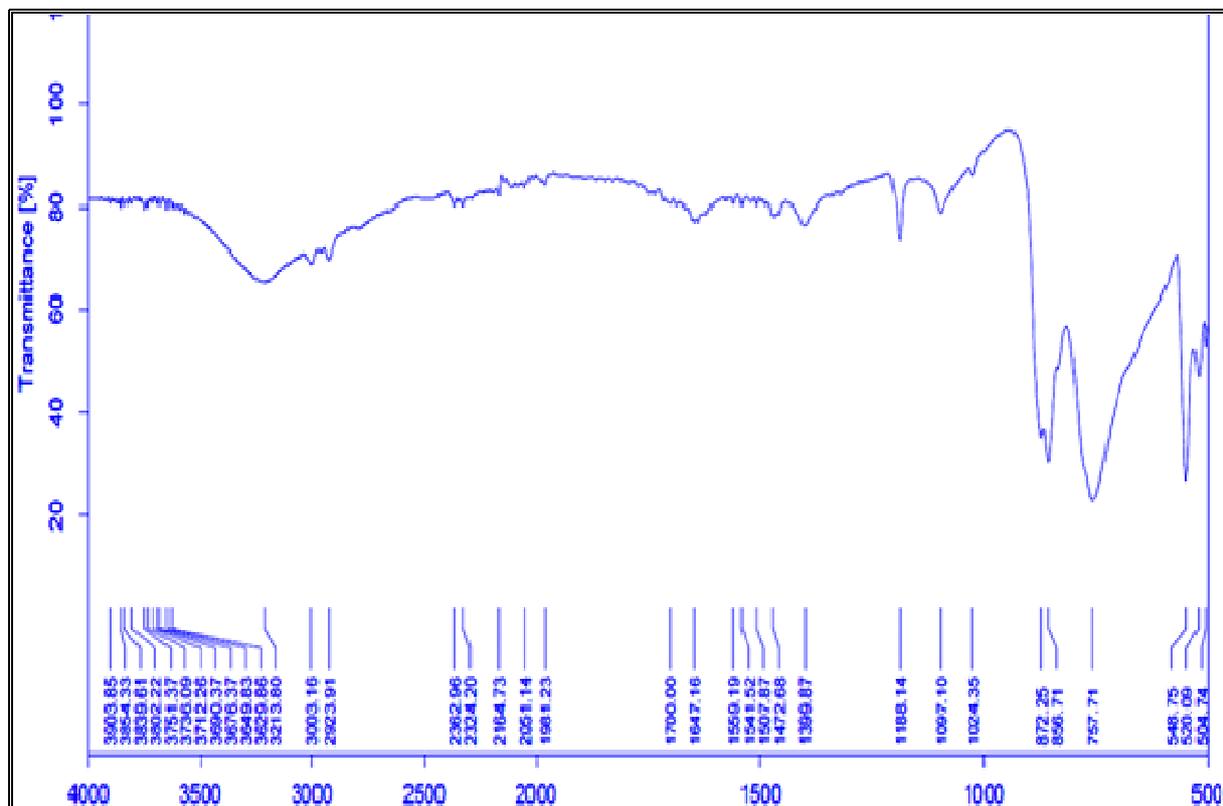




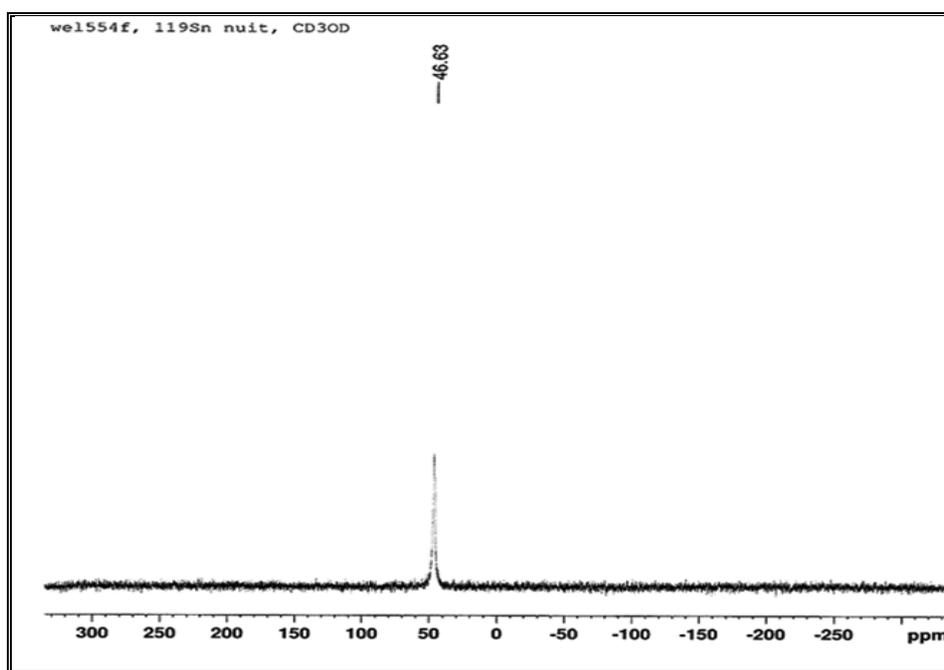
**Données IR (cm<sup>-1</sup>)**  $\nu_3(\text{SeO}_4)=872\text{s}$ ;  $\nu_{\text{OH}}=3649\text{s}$ ;  $\delta_{\text{OH}}=1647\text{m}$ ,  $\nu_{\text{asSnMe}_3}=548\text{F}$   
 $\nu_{\text{sSnMe}_3}=520\text{m}$ .

**Données RMN <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}** (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta= +46,63$  ppm

Nous présentons sur les figures Ia<sub>11</sub> et IIa<sub>11</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique <sup>119</sup>Sn de A<sub>11</sub>



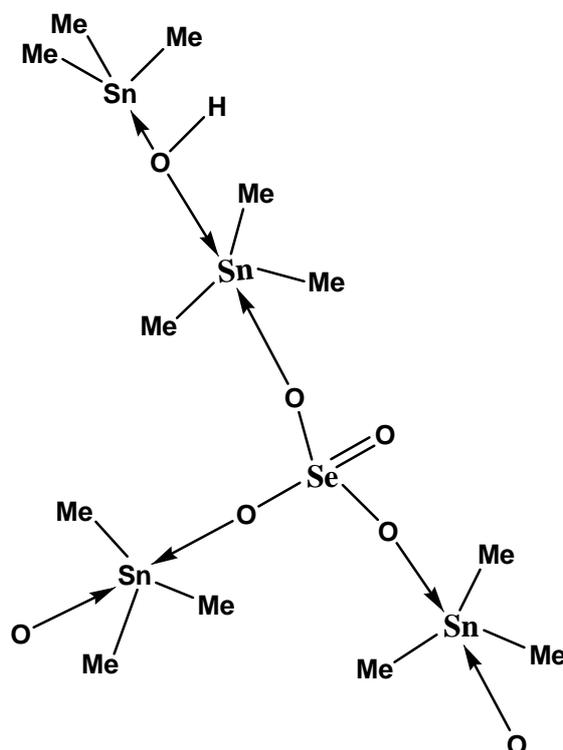
**Figure I<sub>a11</sub>**: Spectre infrarouge de SnMe<sub>3</sub>(OH)SnMe<sub>3</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>



**Figure II<sub>a11</sub>** Spectre RMN de SnMe<sub>3</sub>(OH)SnMe<sub>3</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>

Le spectre infrarouge montre une bande intense et large à 872 cm<sup>-1</sup> et un épaulement à 856 cm<sup>-1</sup> correspondant à l'éclatement de l'espèce T<sub>2</sub>. La  $\nu_s$ SnMe<sub>3</sub> apparaît également à 520 cm<sup>-1</sup> montre l'existence d'un résidu SnMe<sub>3</sub> non plan.

La structure proposée est de type infini et ressemble à la structure de  $(\text{SnMe}_3)_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  publiée par Diassé SARR et al. [88]. Dans cette structure, la molécule d'eau coordinante est remplacée par la molécule de  $\text{SnMe}_3\text{OH}$  (schéma a<sub>11</sub>).



**Schéma a<sub>11</sub>**

La valeur du déplacement chimique (+46.63 ppm) sur le spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  pris dans le méthanol montre un seul type d'étain de coordinance 5 (Rappelons que la valeur du déplacement chimique de  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  est de +164 ppm [86]).

Le spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  a été pris dans le méthanol deutéré, la chaîne se rompt en solution pour donner deux entités  $\text{SeO}_4(\text{SnMe}_3)_2$  et  $\text{SnMe}_3\text{OH}$  toutes deux coordinées par les molécules de  $\text{CH}_3\text{OD}$  pour donner  $\text{SeO}_4(\text{SnMe}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OD})_2$  et  $\text{SnMe}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{OD}$ . L'environnement autour de l'atome d'étain est le même avec le chromophore  $\text{SnC}_3\text{O}_2$  : ceci explique la raie unique à +46 ppm.

- $\text{Me}_2\text{NH}_2(\text{HSeO}_4)_2\text{SnMe}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (A<sub>12</sub>)

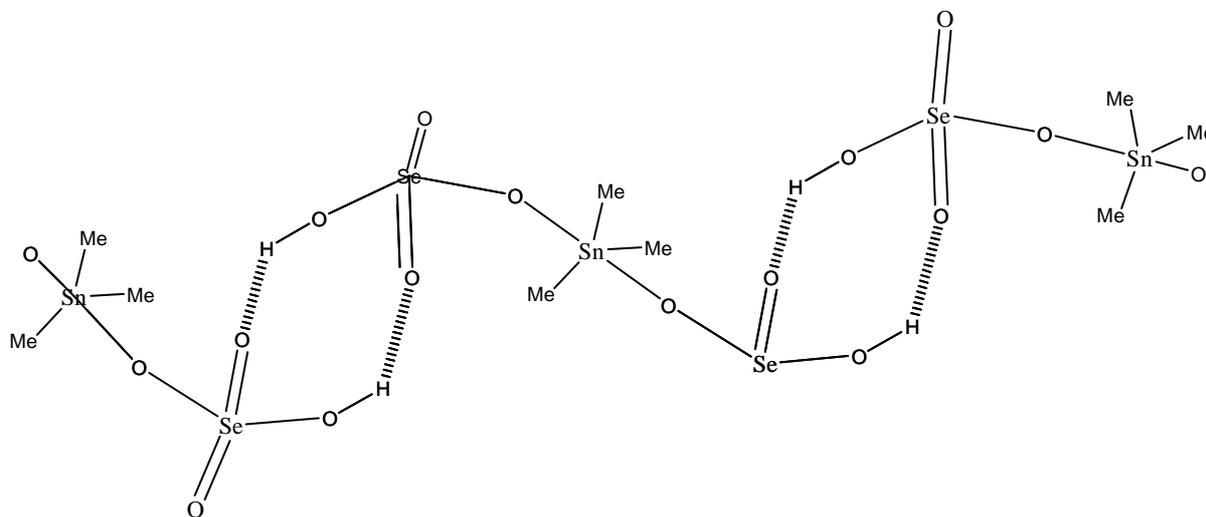
**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu_{\text{NH}_2} = (3054\text{tF}-2933\text{tF}-2808\text{tF})$ ,  $\delta_{\text{NH}_2} = (1629\text{F})$ ,  $(\nu_3 + \nu_1)\text{SeO}_3 = (868\text{tF}-833\text{tF})$ ;  $\nu_{\text{Se-OH}} = 754\text{F}$ ;  $\nu_{\text{asSnMe}_3} = 549\text{F}$ ,  $\nu_{\text{sSnMe}_3} = 516\text{tF}$

Nous présentons sur les figures Ia<sub>10</sub> le spectre infrarouge de  $\text{Me}_2\text{NH}_2(\text{HSeO}_4)_2\text{SnMe}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (A<sub>12</sub>).

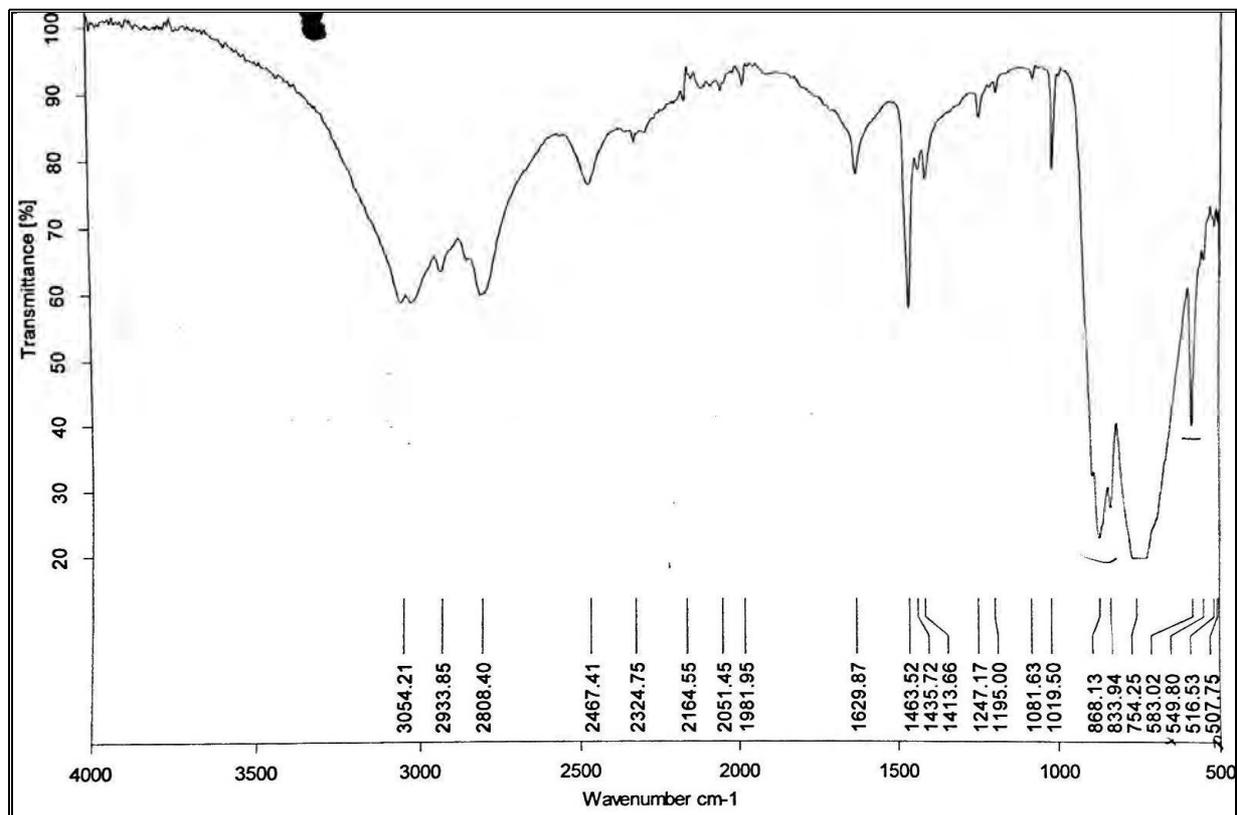
Le spectre infrarouge de ce complexe présente plusieurs bandes à 868 et 833  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique du groupement  $\text{SeO}_3$  mais aussi la vibration  $\nu_{\text{Se-OH}}$  à 754  $\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre montre une absorption centrée à 2933  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements  $\text{NH}_2$  du cation impliqué dans des liaisons hydrogène.

La vibration de valence symétrique  $\nu_{\text{SnMe}_3}$  apparaît à 516  $\text{cm}^{-1}$  comme une bande très faible ce qui signifie que le résidu  $\text{SnMe}_3$  est plan.

En considérant l'ion complexe  $[\text{SnMe}_3(\text{HSeO}_4)]^-$ , la structure proposée est une chaîne infinie, le résidu  $\text{SnMe}_3$  plan montre que ce dernier est trans bipyramidal trigonal ; les anions occupant les positions axiales. Les ion-complexes sont connectés via des liaisons hydrogènes de type acide acétique (figure a<sub>12</sub>). Les molécules d'eau sont des molécules de réseau.



**Figure a<sub>12</sub>**



**Figure Ia<sub>12</sub>.** Spectre infrarouge de  $\text{Me}_2\text{NH}_2(\text{HSeO}_4)_2\text{SnMe}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**NB :** Dans ces différentes structures proposées l'introduction du cation qui s'implique dans des liaisons hydrogène donne une architecture supramoléculaire



Voir l'étude cristallographique

### 1-2-Composés et dérivés contenant le résidu $\text{SnR}_2$ (R=Ph, Bu, Me)

L'étude spectroscopique infrarouge et RMN des complexes Diméthylétain(II) ascorbate [ $\text{SnMe}_2(\text{Asc})$ ] et Dibutylétain(II) ascorbate [ $\text{SnBu}_2(\text{Asc})$ ] montre des valeurs de déplacements chimiques proche de -400 ppm en accord avec un atome d'étain hexacoordiné. Les structures cristallographiques confirment les interprétations spectroscopiques avec des résidus  $\text{SnR}_2$  linéaires et un environnement trans octaédrique de l'atome d'étain central. D'autres complexes contenant les résidus  $\text{SnR}_2$  ont été étudiés.

Nous proposons ici l'étude spectroscopique de cinq (5) complexes et dérivés séléniato contenant le résidu  $\text{SnR}_2$  (R=Bu, Me).

*a- Dérivés séléniate contenant le résidu SnR<sub>2</sub> (R=Ph, Me)*

**isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl (A<sub>14</sub>)**

**Bu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnBu<sub>2</sub>Cl (A<sub>15</sub>)**

**SnBu<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.EtOH(A<sub>16</sub>)**

- isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl(A<sub>14</sub>)

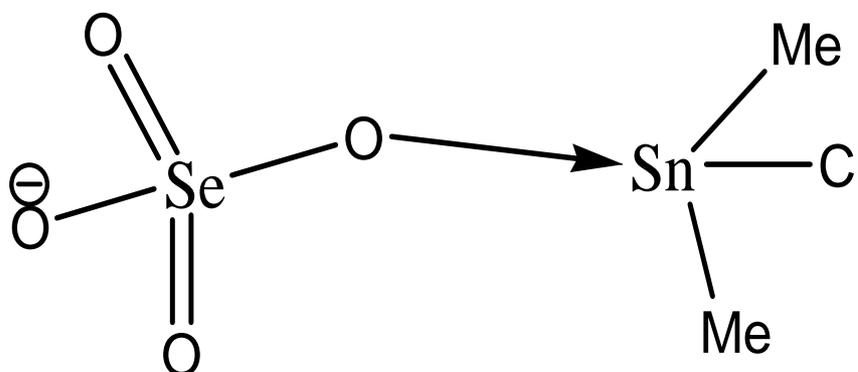
**Données IR (cm<sup>-1</sup>):** (ν<sub>1</sub> + ν<sub>3</sub>)SeO<sub>4</sub>= (832tF-721Tf); νasSnMe<sub>2</sub>= 536F νsSnMe<sub>2</sub>=510m

**Données RMN <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}**(DMSO): δ= -333,94 ppm

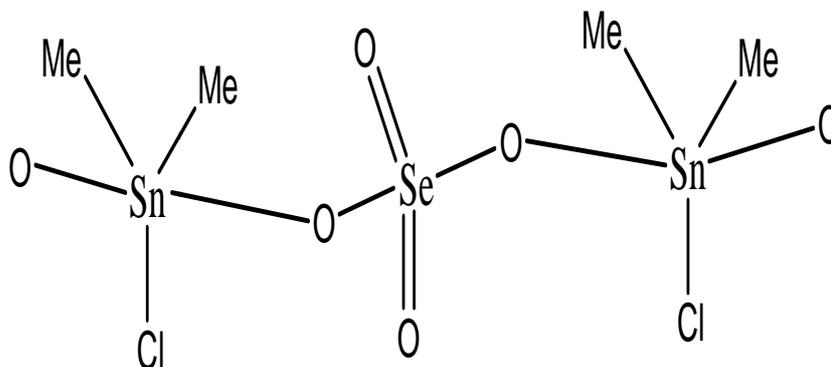
Nous présentons sur les figures Ia<sub>14</sub> et IIa<sub>14</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique <sup>119</sup>Sn de isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl.

Le spectre infrarouge de isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl présente plusieurs bandes dans la zone de valence de l'ion SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> montrant que cet oxo anion est de n'est pas symétrie Td. Plus bas, il apparait une bande moyenne à 509 cm<sup>-1</sup> qui correspond à νsSnC<sub>2</sub>. L'intensité de cette bande montre que le résidu SnC<sub>2</sub> est coudé. On peut proposer deux structures :

- une structure discrète avec un séléniate monodentate (figure a<sub>14a</sub>)
- une chaîne infinie avec un ion séléniate bidentate pontant (figure a<sub>14b</sub>)

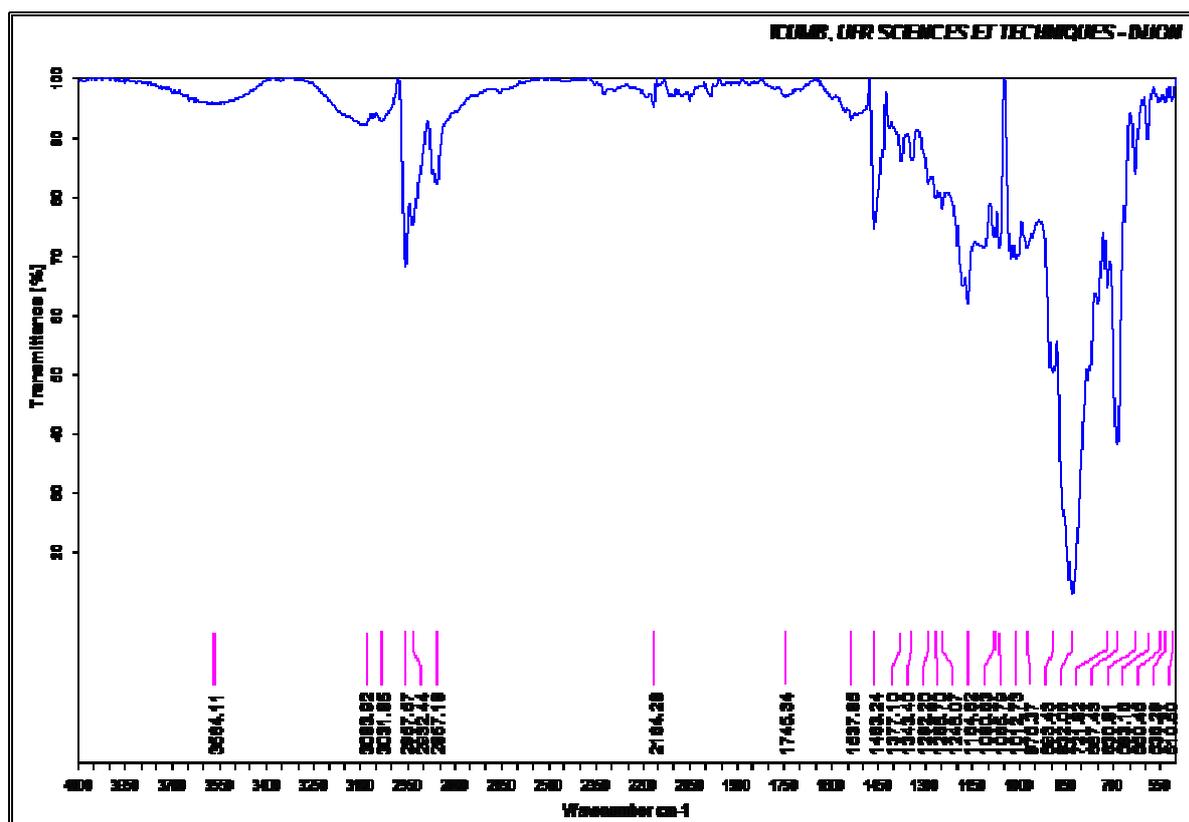


**Figure a<sub>14a</sub>**

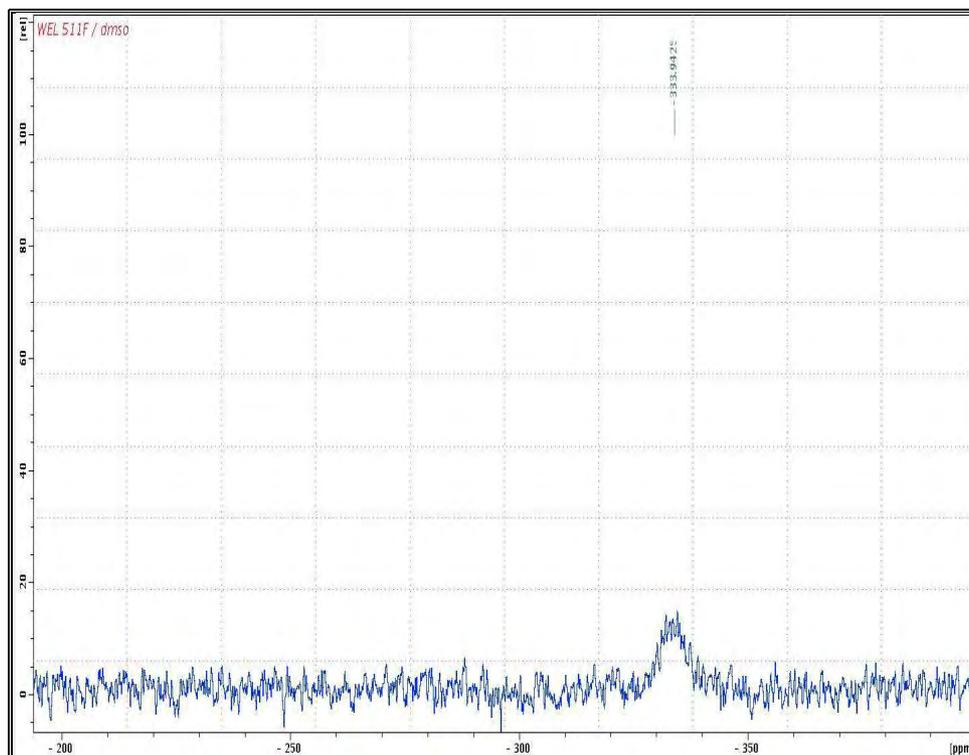


**Figure a<sub>14b</sub>**

Le spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{isoPr}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnMe}_2\text{Cl}$  en solution dans le DMSO, présente un pic à  $-333$  ppm en accord avec un atome d'étain heptacoordiné (coordiné à des molécules de DMSO). Il n'est pas possible de faire une corrélation entre les résultats de RMN et de l'infrarouge. L'entité présente en solution est donc un groupement  $[\text{SnMe}_2\text{Cl}]^+$  coordiné à  $\text{SeO}_4^{2-}$  et à des molécules de DMSO.



**Figure I<sub>a14</sub>**: Spectre infrarouge de  $\text{isoPr}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnMe}_2\text{Cl}$



**Figures IIa<sub>14</sub>**, Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  en solution dans DMSO de  $\text{isoPr}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnMe}_2\text{Cl}$

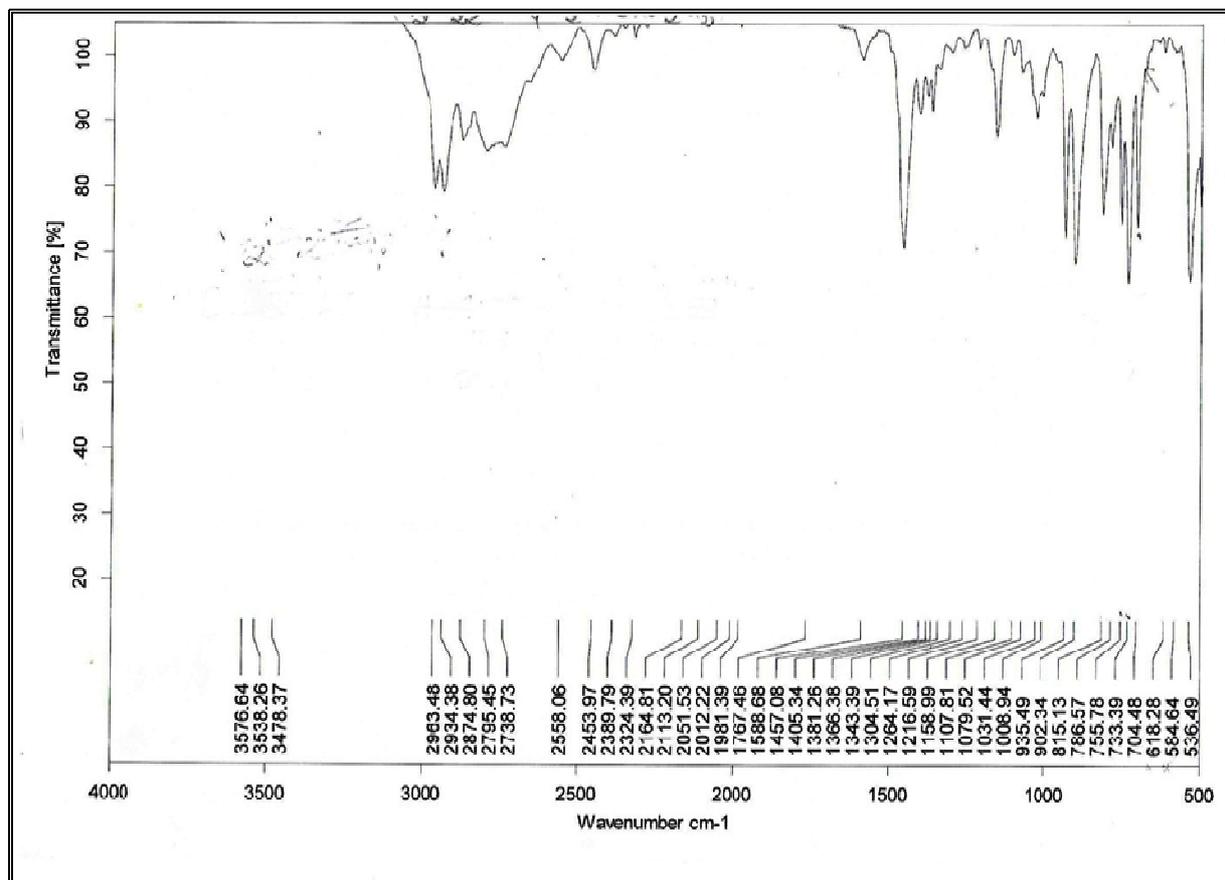
- $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnBu}_2\text{Cl}$  (A<sub>15</sub>)

**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** ( $\nu_1 + \nu_3$ ) $\text{SeO}_4=$  (902tF-815tF-786tF-755tF)

Nous présentons sur les figures Ia<sub>15</sub> le spectre infrarouge de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnBu}_2\text{Cl}$

Le spectre infrarouge de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnBu}_2\text{Cl}$  présente plusieurs bandes dans la zone de valence de l'ion  $\text{SeO}_4^{2-}$  de  $902\text{ cm}^{-1}$  à  $755\text{ cm}^{-1}$  en accord avec un oxoanion de symétrie non Td. Autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , apparaît une absorption large en accord avec la présence de liaison hydrogène.

La formule du complexe est du même type que le dérivé précédent  $\text{isoPr}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnMe}_2\text{Cl}$ , les structures proposées sont les mêmes, une discrète et une en chaîne infinie.



**Figure a15.** Spectre infrarouge de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SeO}_4\text{SnBu}_2\text{Cl}$

•  **$\text{SnBu}_2\text{SeO}_4\cdot\text{EtOH}$  ( $A_{16}$ )**

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu_3\text{SeO}_4 = 860\text{tF}-840\text{tF}-762\text{tF}$ ;  $\nu\text{asSnBu}_2=633\text{F}$ ;  $\nu\text{sSnBu}_2= 592\text{tF}$   
 $\nu\text{NH}_2$  (2956-2923-2856)L,  $\delta\text{NH}_2$  1608F

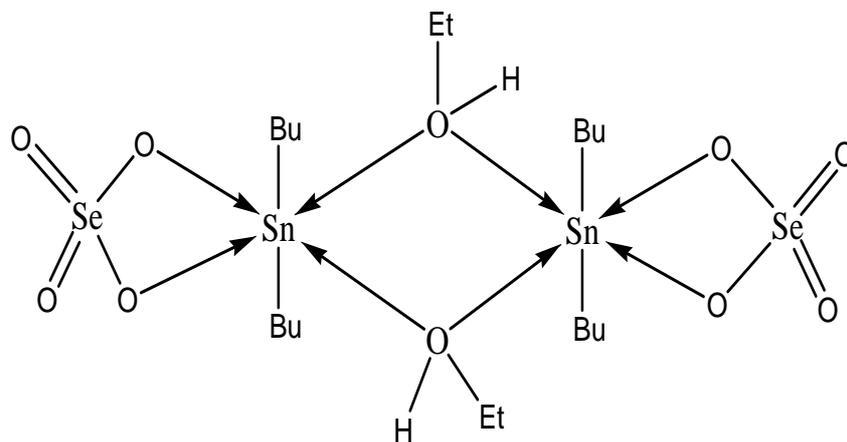
**Données RMN  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = -248,53$  ppm

Nous présentons sur les figures Ia<sub>16</sub> et IIa<sub>16</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{SnBu}_2\text{SeO}_4\cdot\text{EtOH}$ .

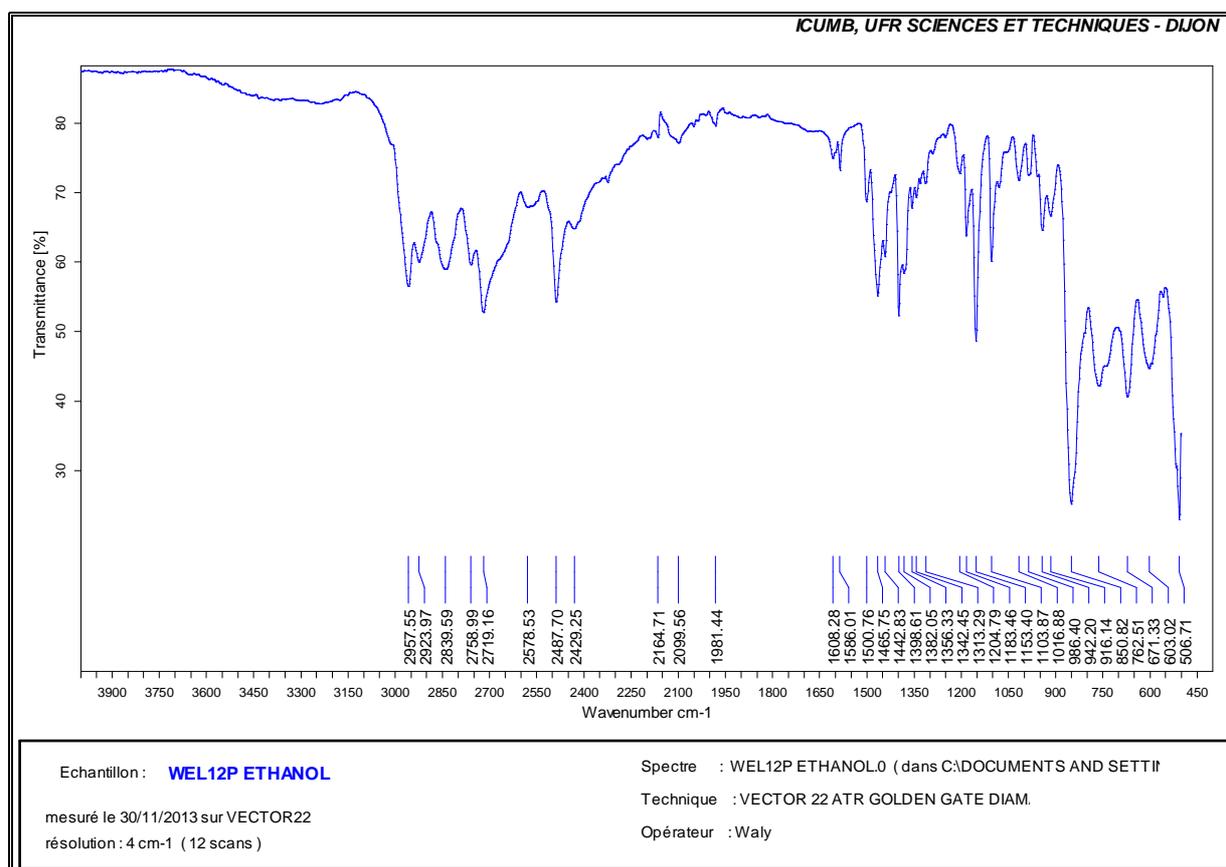
Le spectre infrarouge de ce complexe présente trois bandes fortes dans la zone de valence de l'ion  $\text{SeO}_4^{2-}$ . Ces trois bandes correspondent à l'éclatement de l'espèce  $T_2$  de  $\nu_3$  en trois espèces  $A_1$ ,  $B_1$  et  $B_2$ . Ces observations montrent que l'anion est de symétrie  $C_{2v}$  [85] :

- une structure dimérique est proposée pour  $\text{SnBu}_2\text{SeO}_4\cdot\text{EtOH}$ . Les ions sélénates sont monochélatants et les molécules de EtOH sont bicoordinées par les atomes oxygène (figure a<sub>16</sub>).

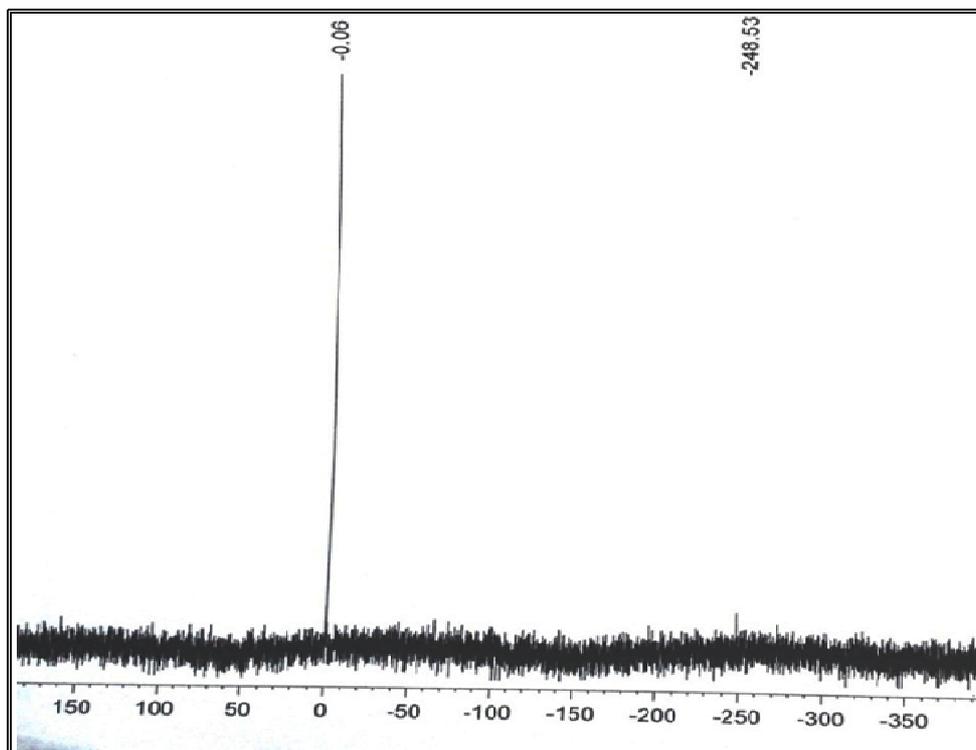
Dans le cas du complexe  $\text{SnBu}_2\text{SeO}_4\cdot\text{EtOH}$ , si on se base sur la valeur du déplacement chimique qui apparaît -248 ppm qui montre un atome d'étain hexacoordiné,



**Figure a<sub>16</sub>**



**Figure I<sub>a16</sub>**. Spectre infrarouge de SnBu<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.EtOH



**Figure I<sub>a16</sub>** : Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{SnBu}_2\text{SeO}_4\cdot\text{EtOH}$

*b- Complexes séléniate d'addition  $\text{SnBu}_2\text{Cl}_2$*

$\text{SnBu}_2\text{ClHSeO}_4\cdot\text{SnBu}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (A<sub>17</sub>)

$(\text{isoPr}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_4(\text{SnBu}_2\text{Cl}_2)_2$ (A<sub>18</sub>)

- $\text{SnBu}_2\text{ClHSeO}_4\cdot\text{SnBu}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (A<sub>17</sub>)

**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** ( $\nu_3 + \nu_1$ ) $\text{SeO}_3 = (834\text{vs}-775\text{vs})$ ;  $\nu\text{Se-OH}=749\text{s}$ ;  $\nu\text{asSnBu}_2$  625tF  
 $\nu\text{sSnBu}_2=592\text{f}$ ;  $\nu\text{OH} (2964-2880-2780)\text{L}$ ,  $\delta\text{OH}=1681\text{f}$

**Données RMN  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = +170,73$  ;  $\delta = +162,83$  ppm

Nous présentons sur les figures I<sub>a17</sub> et I<sub>a17</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique  $^{119}\text{Sn}$  de A<sub>17</sub>

Sur le spectre infrarouge de ce dérivé, apparaissent plusieurs bandes en deçà de  $1000\text{ cm}^{-1}$  montrant la présence de l'oxo anion. L'intensité faible de la  $\nu\text{sSnBu}_2$  à  $624\text{ cm}^{-1}$  montre que le résidu  $\text{SnBu}_2$  est presque linéaire (effet d'affaissement).

La structure proposée pour  $\text{SnBu}_2\text{ClHSeO}_4\cdot\text{SnBu}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide est discrète avec un ion  $\text{SeO}_4^{2-}$  bichélatant (figure a<sub>17</sub>).

Notons que la présence des deux pics (+170,73ppm ; +162,83ppm) sur le spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{SnBu}_2\text{ClHSeO}_4 \cdot \text{SnBu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  peut s'expliquer par une dissociation de la structure précédente ce qui donne deux composantes métalliques tétracoordinées :  $\text{HSeO}_4\text{SnBu}_2\text{Cl}$  et  $\text{SnBu}_2\text{Cl}_2$ . Remarquons ici que la molécule d'eau n'est pas une molécule de réseau.

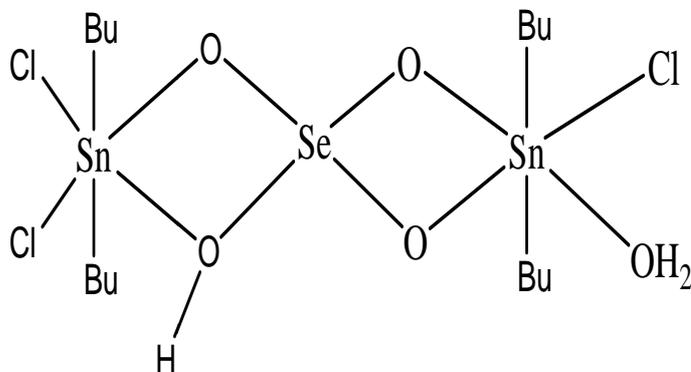


Figure a<sub>17</sub>

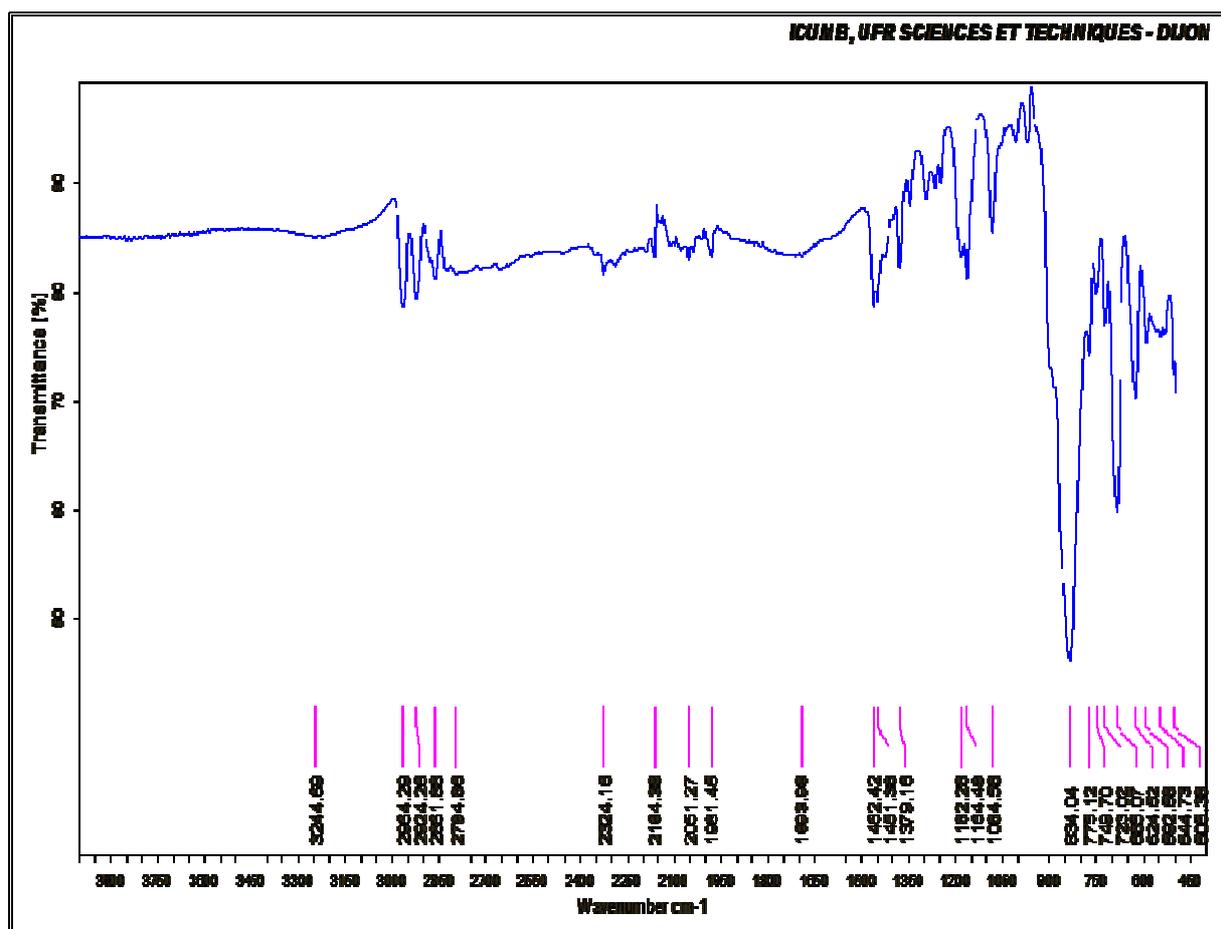
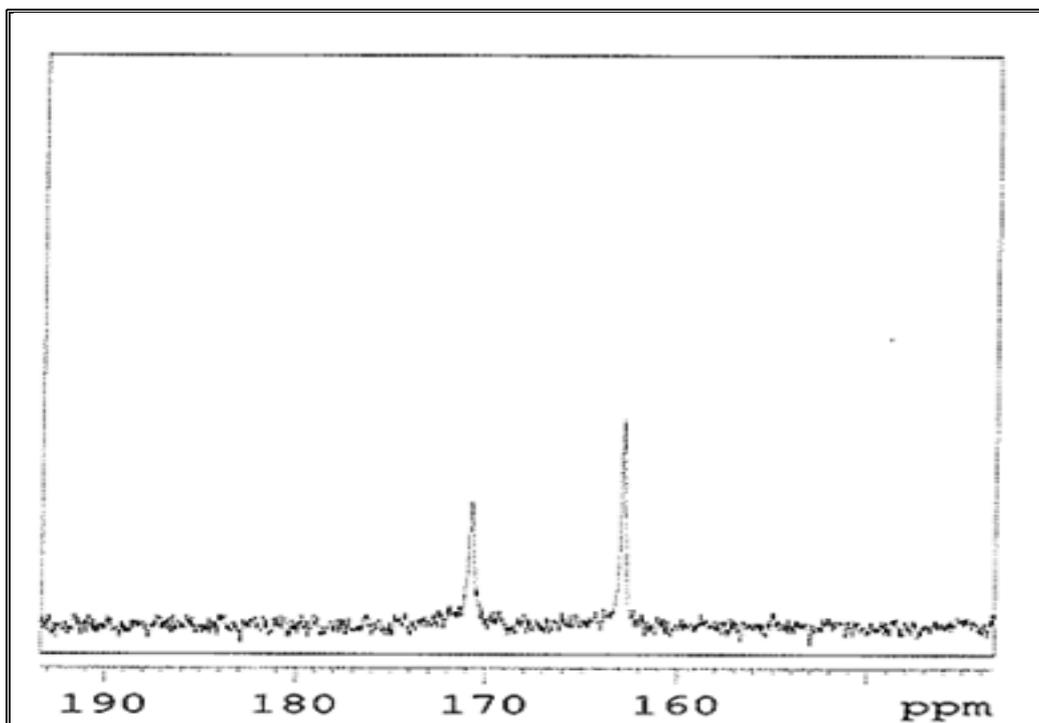


Figure I<sub>a17</sub>. Spectre infrarouge de  $\text{SnBu}_2\text{ClHSeO}_4 \cdot \text{SnBu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



**Figures IIa17.** Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  en solution de  $\text{SnBu}_2\text{ClHSeO}_4 \cdot \text{SnBu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- $(\text{isoPr}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_4(\text{SntBu}_2\text{Cl}_2)_2$  (A<sub>18</sub>)

**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_3\text{SeO}_4 = 854\text{tF}-843\text{tF}-799\text{F}$ ;  $\nu_{\text{asSnBu}_2} = 633\text{tf}$   $\nu_{\text{SnBu}_2} = 544\text{f}$ ;  
 $\nu_{\text{NH}_2} = (2966-2852-2739)\text{L}$ ,  $\delta_{\text{NH}_2} = 1586\text{F}$

Nous présentons sur les figures Ia<sub>18</sub> le spectre infrarouge de  $(\text{isoPr}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_4(\text{SntBu}_2\text{Cl}_2)_2$ . Le spectre infrarouge de ce complexe présente trois bandes fortes dans la zone de valence de l'ion  $\text{SeO}_4^{2-}$ . On observe une grande absorption sans éclatement correspondant à  $\nu_{\text{as}}\text{SeO}_4$  de symétrie Td [85]. Notons autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$  la présence d'une absorption large due aux liaisons hydrogène du cation. La  $\nu_{\text{SnBu}_2}$  apparaît faible à  $633\text{ cm}^{-1}$  en accord avec un résidu  $\text{SnBu}_2$  linéaire.

La structure proposée pour  $(\text{isoPr}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_4(\text{SntBu}_2\text{Cl}_2)_2$ , est discrète en considérant l'anion  $[\text{SeO}_4(\text{SntBu}_2\text{Cl}_2)_2]^{2-}$  avec un ion séléniate bichélatant, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique (figure a<sub>18</sub>).

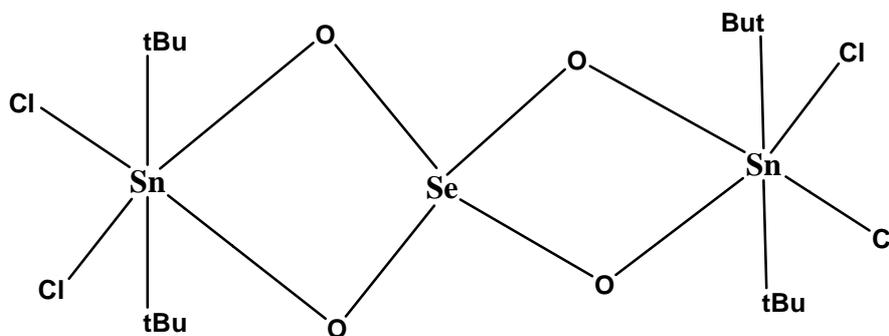


Figure a<sub>18</sub>

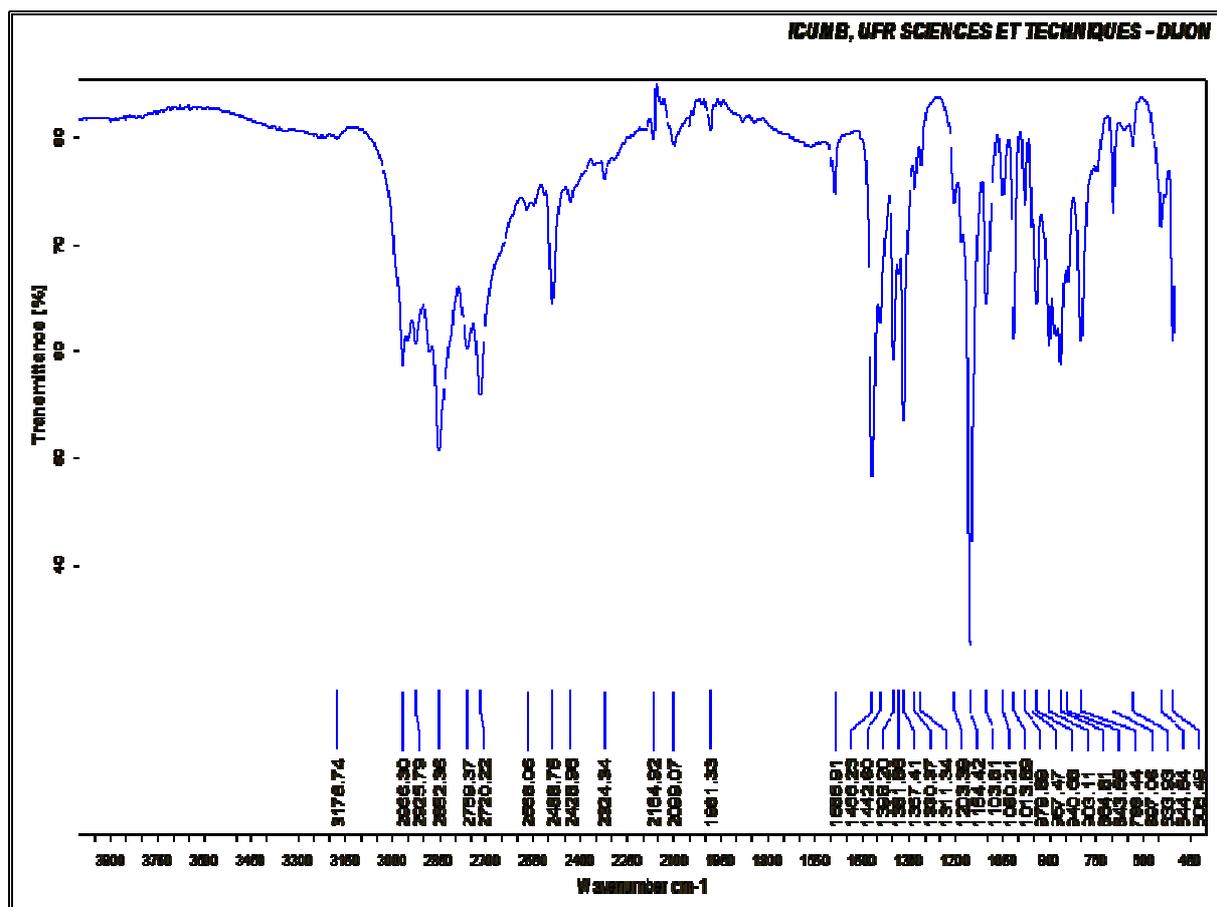


Figure I<sub>a18</sub>: Spectre infrarouge de  $(\text{isoPr}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_4(\text{SntBu}_2\text{Cl}_2)_2$

### 1-3- Complexes séléniate halostannique

Les composés halostanniques ont aussi fait l'objet de beaucoup d'études. Beckmann et co [89] qui ont publié l'étude spectroscopique et RMN et par diffraction aux rayons X de nouveaux complexes contenant les groupements  $\text{SnCl}_2$ . L'étude de quelques composés halostanniques cycliques et aromatiques contenant les molécules  $\text{SnCl}_4$  a été publiés par Blunden et al [90].

**isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.SnCl<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (A<sub>19</sub>)**

**(BzEt<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.SnCl<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (A<sub>20</sub>)**

- isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.SnCl<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (A<sub>19</sub>)

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):** νNH<sub>2</sub> (3103-2983-2853)L, δNH<sub>3</sub> 1601F; (ν<sub>1</sub> + ν<sub>3</sub>)SeO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 932tF-886F-; νSeOH= 808F

**Données RMN <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>): δ= -428,64 ppm ; δ=-103 ppm

Nous présentons sur les figures Ia<sub>19</sub> et IIa<sub>19</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire <sup>119</sup>Sn d'isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.SeO<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub>.

Le spectre infrarouge de ce composé isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.SeO<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub> présente plusieurs bandes dans la zone de valence du séléniate

Notons la présence de l'absorption large autour de 2900 cm<sup>-1</sup> due à la présence de liaison hydrogène.

Les spectres RMN de isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HSeO<sub>4</sub>.SnCl<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> présente un pic à -428 ppm en accord avec la présence d'atome d'étain octaédrique et un autre pic à -103 ppm en accord avec un étain hexacoordiné d'après Holecek et al. [76b] et Wrackmeyer [91].

Après dimérisation et réarrangement, on obtient [SeO<sub>4</sub>.SnCl<sub>4</sub>](iPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> et [Sn(SeO<sub>4</sub>)(HSeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>],

La raie -428 ppm correspond à [Sn(SeO<sub>4</sub>)(HSeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] et la raie -103 ppm à l'anion [SeO<sub>4</sub>.SnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

La structure proposée est ionique, avec des ions séléniate et hydrogénoséléniate monochélatants et des atomes d'étain hexacoordinés (figure a<sub>19</sub>).

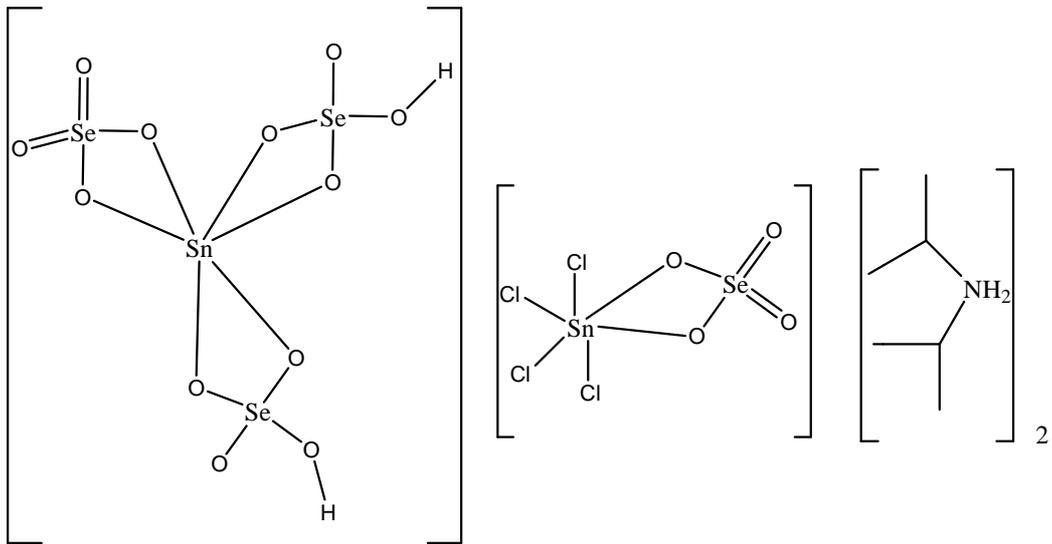


Figure a<sub>19</sub>

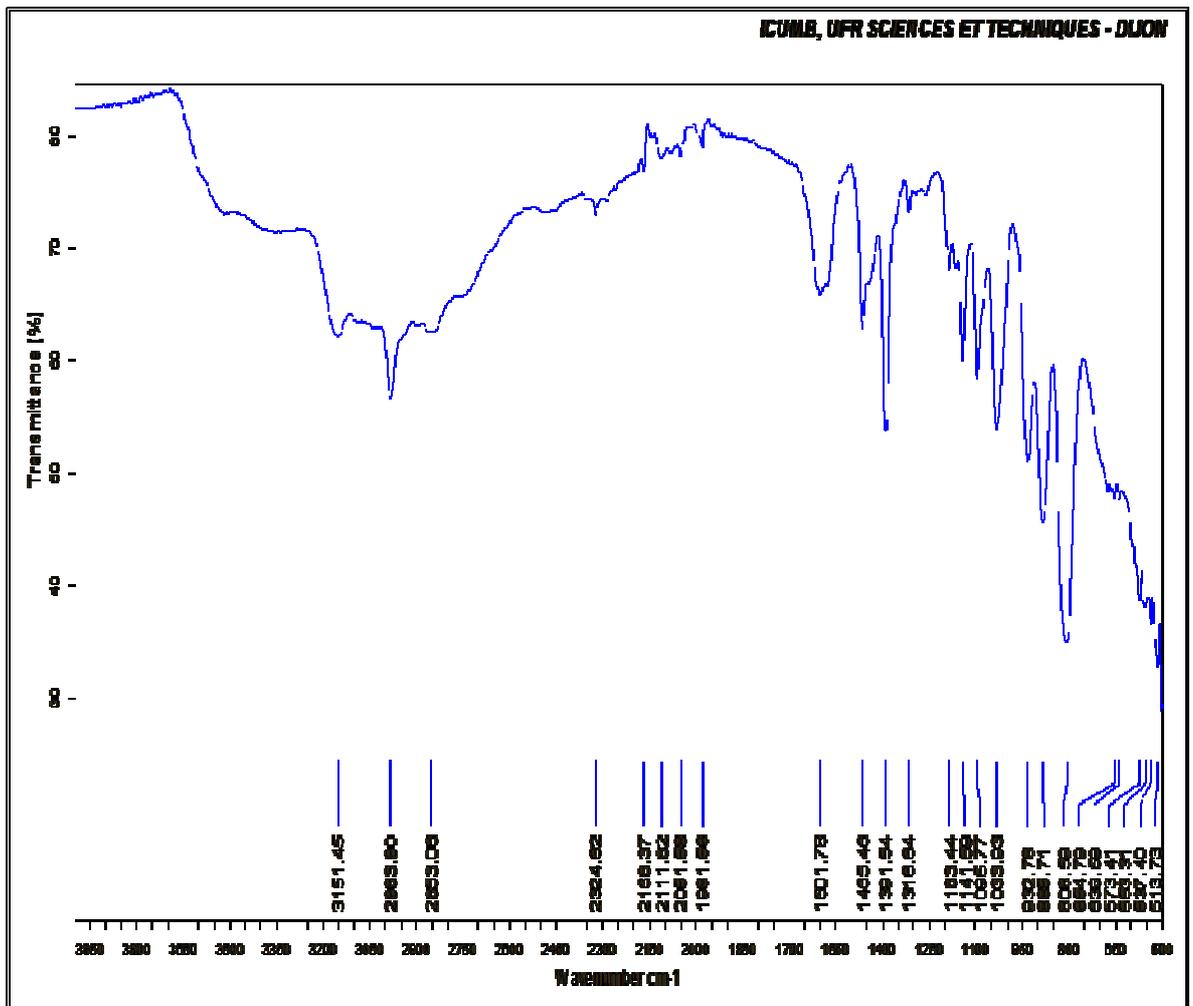
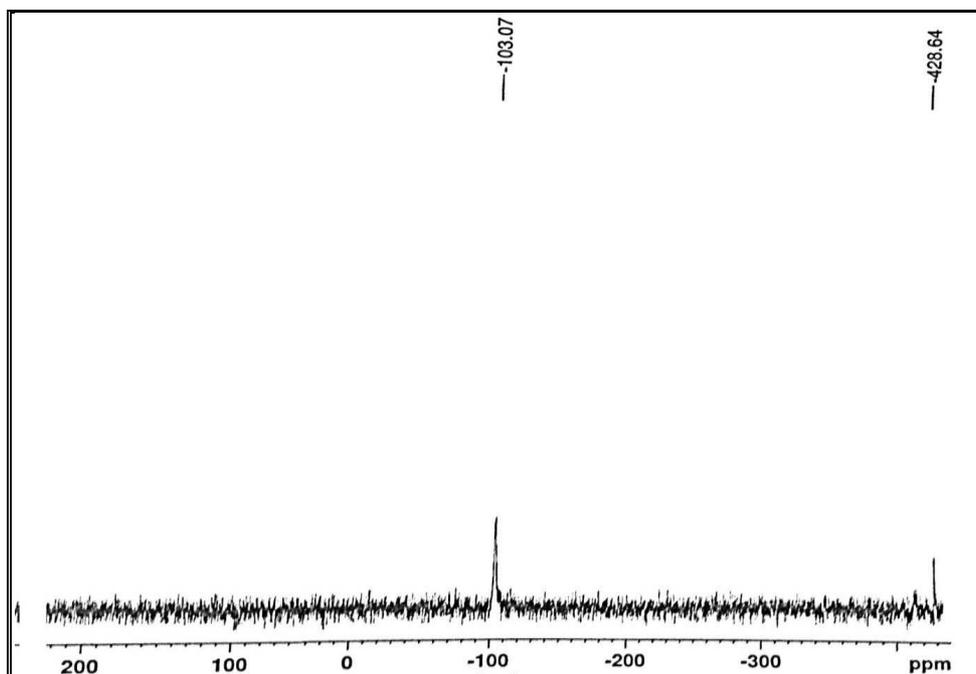


Figure I<sub>a19</sub>. Spectre infrarouge de  $\text{isoPr}_2\text{NH}_2\text{HSeO}_4 \cdot \text{SeO}_4\text{SnCl}_2$



**Figure II<sub>a19</sub>.** Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{isoPr}_2\text{NH}_2\text{HSeO}_4 \cdot \text{SnCl}_2\text{SeO}_4$

- $(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{SeO}_4 \cdot \text{SnCl}_2\text{SeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (A<sub>20</sub>)

**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_3\text{SeO}_4=893\text{F}-790\text{F}$   $\nu_1\text{SeO}_4=753\text{F}$

**Données RMN  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta= -411,59$  ppm;  $\delta= -103$  ppm

Nous présentons sur les figures Ia<sub>20</sub> et IIa<sub>20</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique  $^{119}\text{Sn}$  de  $(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{SeO}_4 \cdot \text{SnCl}_2\text{SeO}_4$ .

Le spectre infrarouge de  $(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{SeO}_4 \cdot \text{SnCl}_2\text{SeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  présente trois bandes dans la zone de valence de l'anion [83].

Le spectre RMN de  $(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{SeO}_4 \cdot \text{SnCl}_2\text{SeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  présente des pics respectivement à -411 ppm et -106 ppm en accord avec la présence d'atome d'étain hexacoordiné [2]

Après dimérisation et réarrangement, nous obtenons  $[\text{SeO}_4 \cdot \text{SnCl}_4](\text{BzEt}_3\text{N})_4[\text{Sn}(\text{SeO}_4)_3]$

La raie -428 ppm correspond à  $[\text{Sn}(\text{SeO}_4)_3]^{2-}$  et la raie -103 ppm à l'anion  $[\text{SeO}_4 \cdot \text{SnCl}_4]^{2-}$

La structure est presque identique à celle du complexe précédent à la différence du cation et des anions impliqués (figure a<sub>20</sub>).

***NB :*** L'anion  $[\text{SeO}_4 \cdot \text{SnCl}_4]^{2-}$  dans ces deux composés est caractérisé par la raie  $^{119}\text{Sn}$  à -103 ppm.

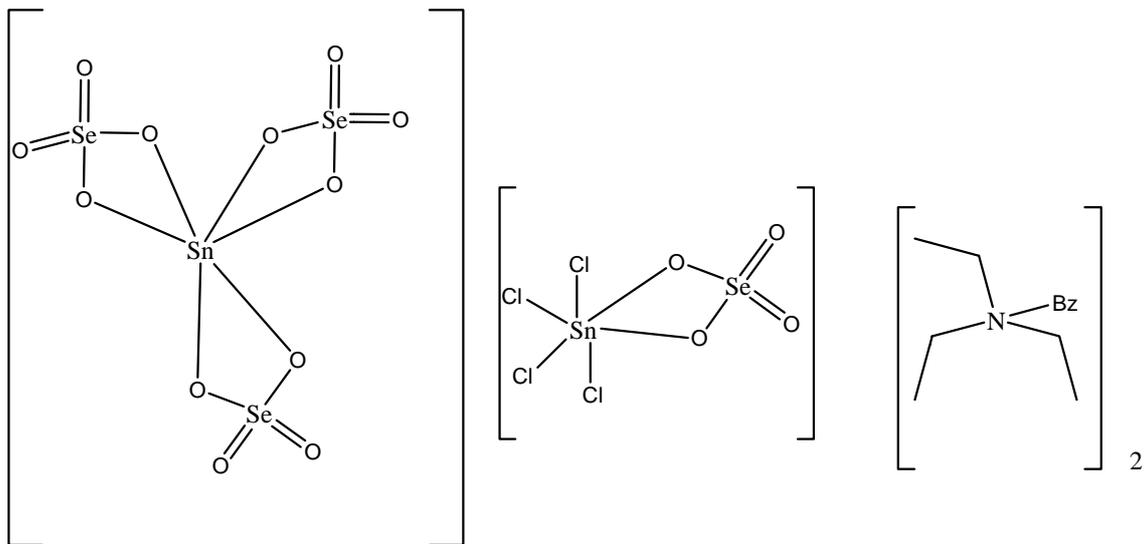


Figure a<sub>20</sub>

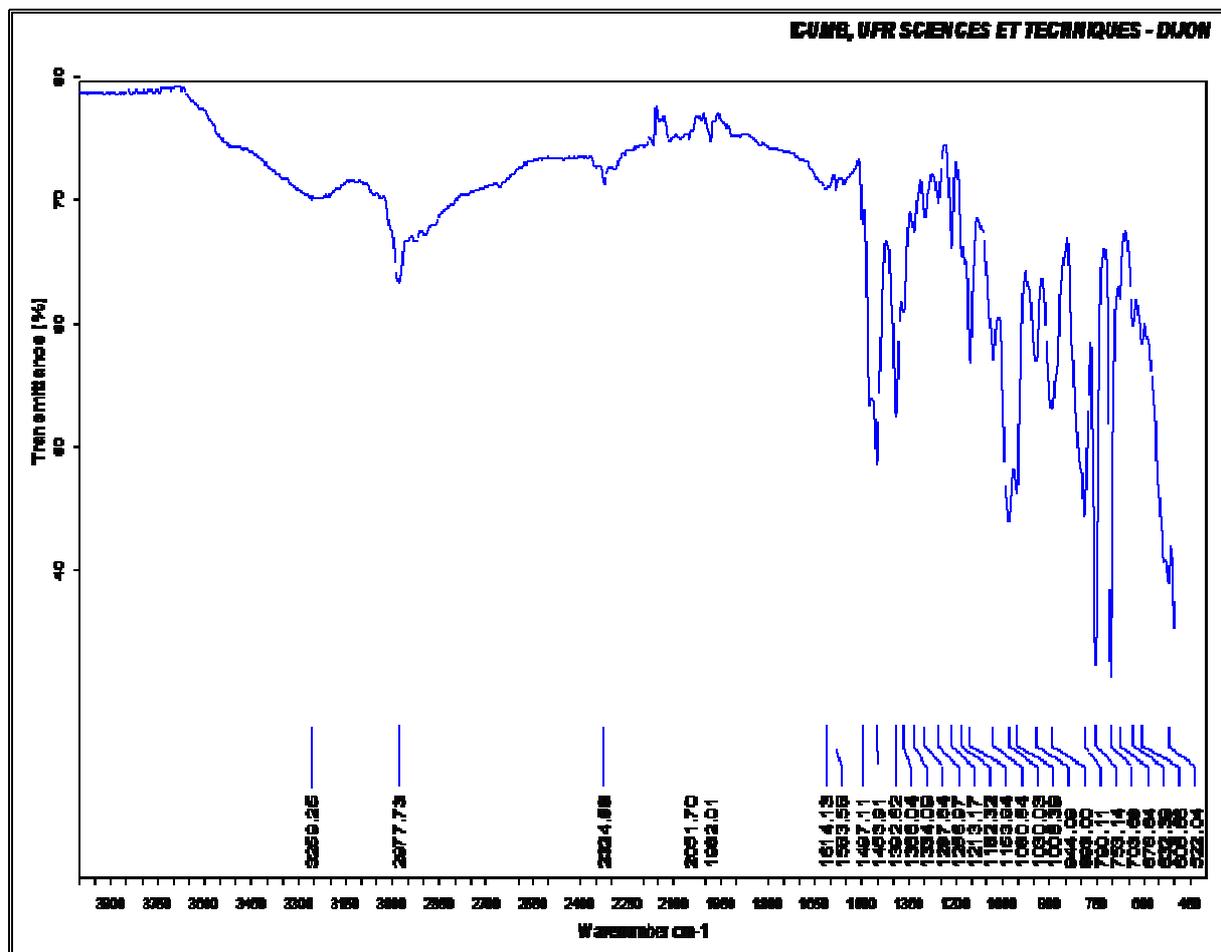
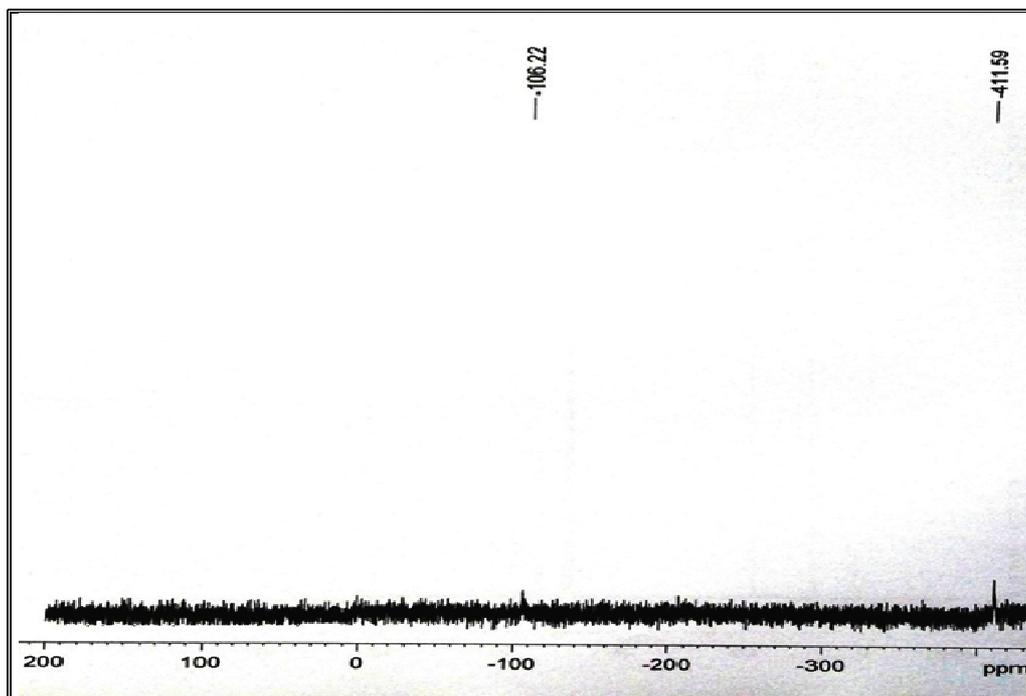
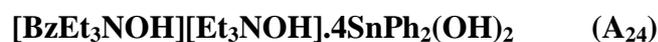


Figure I<sub>a20</sub>. Spectre infrarouge de  $(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{SeO}_4 \cdot \text{SnCl}_2\text{SeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



**Figure II<sub>a20</sub>.** Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{SeO}_4 \cdot \text{SnCl}_2\text{SeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

#### **1-4- Sels d'ions organostanniques et halostanniques**



- isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (A<sub>21</sub>)

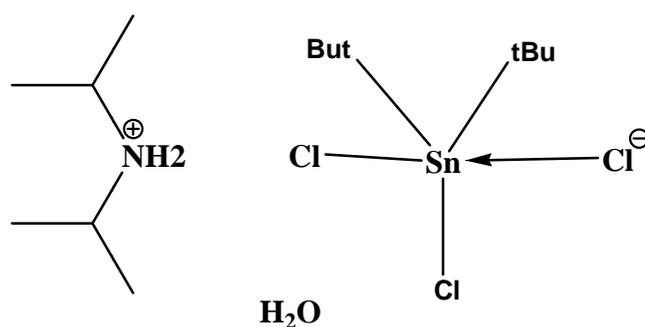
**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu_{\text{asSnBu}_2} = 633\text{f}$ ;  $\nu_{\text{SnBu}_2} = 590\text{f}$ ;  $\nu_{\text{NH}_2} = (2964-2880-2780)\text{L}$ ,  
 $\delta_{\text{NH}_2} = 1681\text{m}$

**Données RMN  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$**  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = +53,06$  ppm

Nous présentons sur les figures Ia<sub>21</sub> et IIa<sub>21</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique  $^{119}\text{Sn}$  de isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

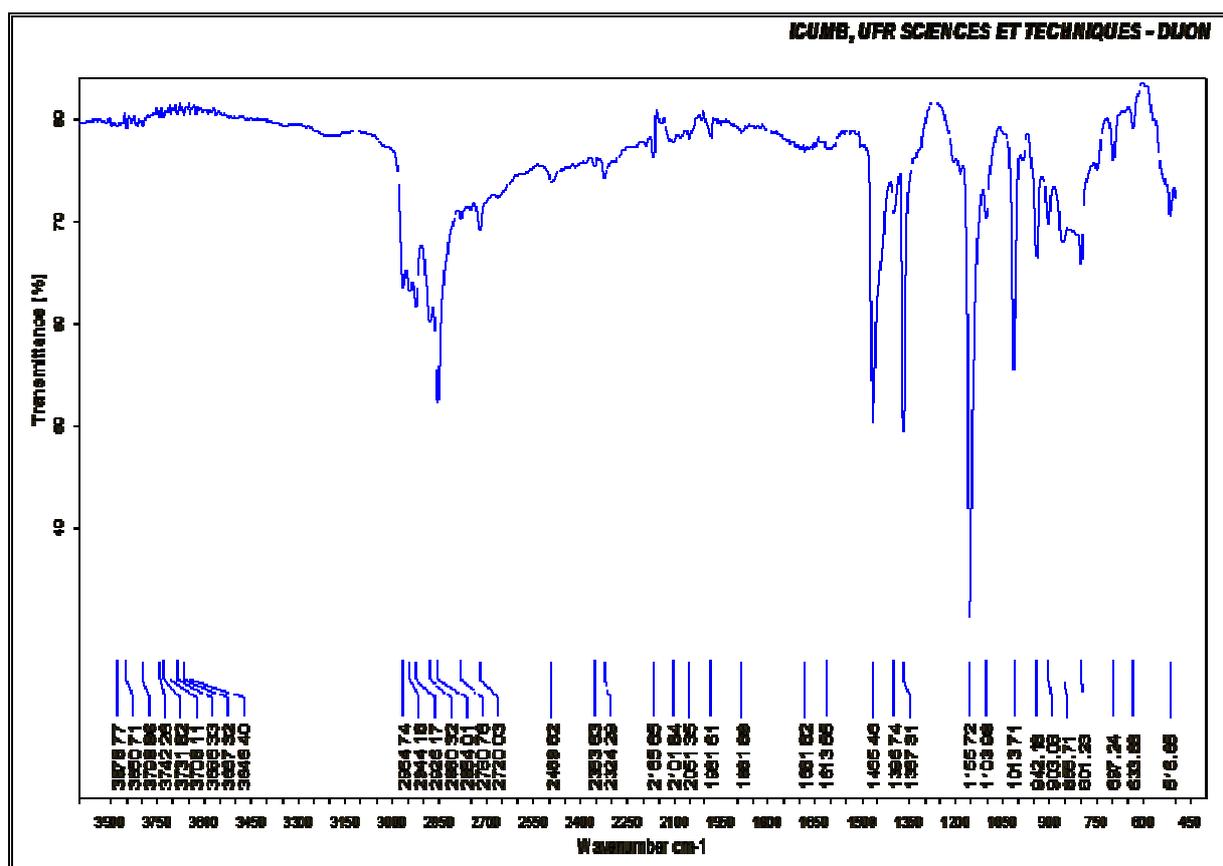
La caractéristique fondamentale de ce spectre est l'absence des bandes dues au séléniate. Le spectre infrarouge de ce composé montre une absorption large autour de 2900 cm<sup>-1</sup> due à la présence du groupement NH<sub>2</sub> du cation. La bande de valence symétrique du groupement SntBu<sub>2</sub> apparaît à 633 cm<sup>-1</sup> sous une intensité moyenne, donc le résidu SntBu<sub>2</sub> est coudé.

La structure proposée est ionique en considérant l'anion complexe  $\text{SntBu}_2\text{Cl}_3^-$ , le résidu  $\text{SntBu}_2$  étant linéaire, la molécule de  $\text{H}_2\text{O}$  étant en réseau (figure a<sub>21</sub>).

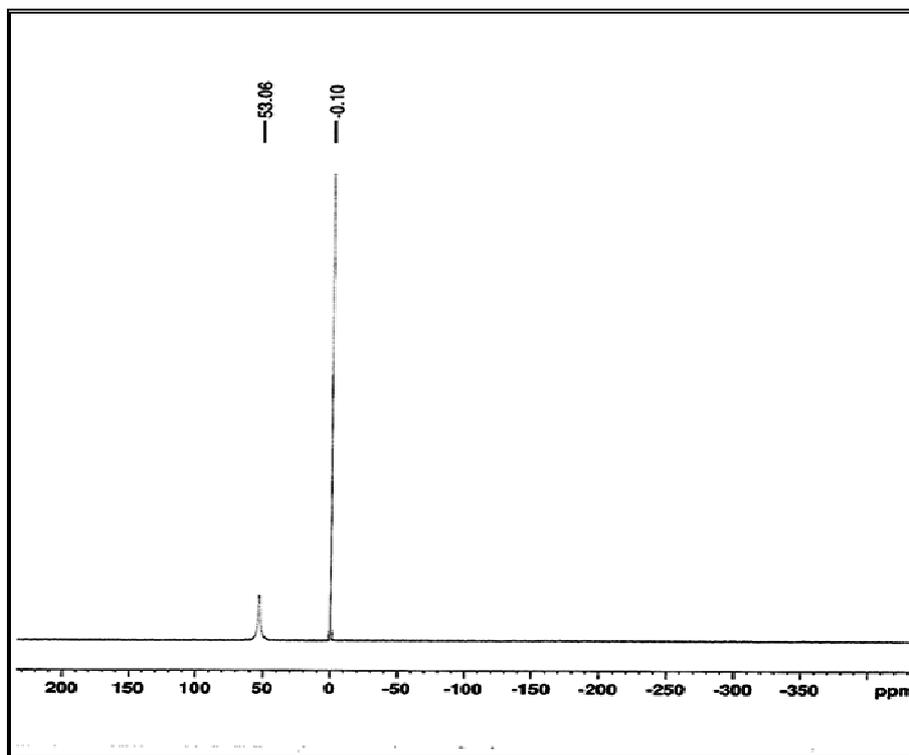


**Figure a<sub>21</sub>**

Les spectres RMN  $^{119}\text{Sn}$  de ce complexe présente un pic à +53 ppm en accord des atomes d'étain tétracoordinés [76].  $\text{SnBu}_2\text{Cl}_2$  qui est un isomère de  $\text{SntBu}_2\text{Cl}_2$ , a un signal RMN à +52ppm. On peut en déduire qu'il y a une dissociation en solution avec apparition de  $\text{SntBu}_2\text{Cl}_2$  libre.



**Figure Ia<sub>21</sub>**. Spectre infrarouge d'isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SntBu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O



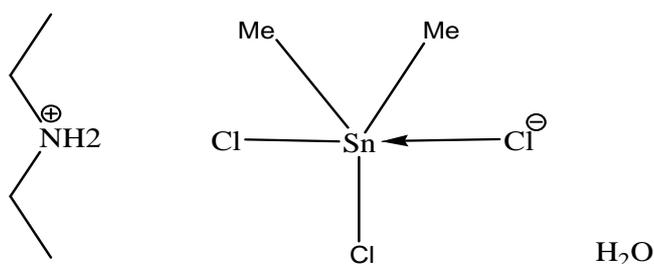
**Figures IIa<sub>21</sub>**. Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  en solution d'isoPr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Sn<sub>t</sub>Bu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O

- Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (A<sub>22</sub>)

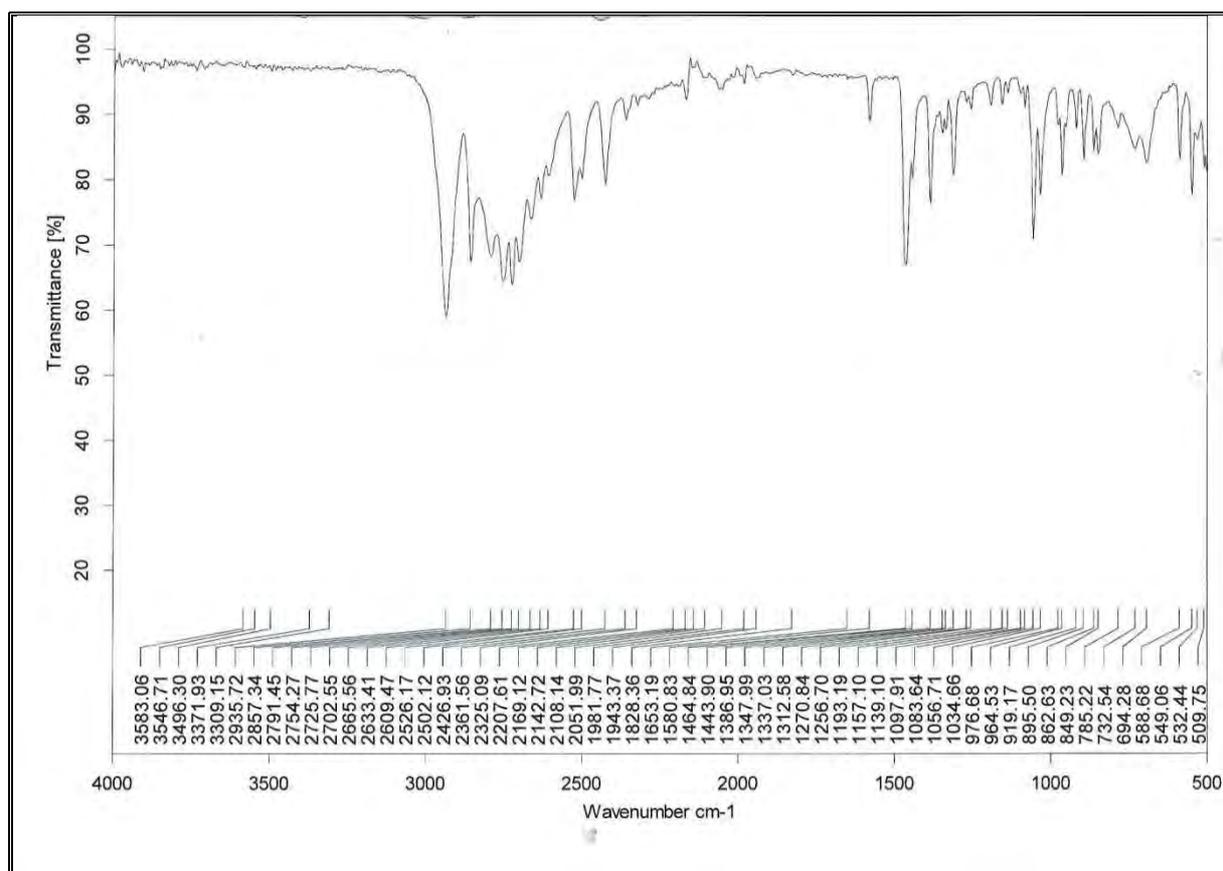
**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu_{\text{asSnMe}_2}$  549F  $\nu_{\text{SnBu}_2}$ =532f;  $\nu_{\text{NH}_2}$ = (3009-2791)L,  $\delta_{\text{NH}_2}$  1580m

Nous présentons sur les figures Ia<sub>22</sub> le spectre infrarouge Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O

La caractéristique fondamentale de ce spectre est l'absence des bandes dues au séléniate. Le spectre infrarouge de ce composé montre une absorption large autour de 2900 cm<sup>-1</sup> due à la présence de la NH<sub>2</sub> du cation. La bande de valence symétrique apparaît à 509 cm<sup>-1</sup> sous une intensité moyenne, donc le résidu SnMe<sub>2</sub> est non linéaire. La structure proposée est ionique en considérant l'anion complexe SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>, le résidu SnMe<sub>2</sub> étant non linéaire, la molécule de H<sub>2</sub>O étant en réseau (figure a<sub>22</sub>).



**Figure a<sub>22</sub>**



**Figures IIa<sub>22</sub>.** Spectre infrarouge d'Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O

- BzEt<sub>3</sub>NCl<sub>5</sub>Sn.SnCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O ou BzEt<sub>3</sub>N(SnCl<sub>4</sub>)Cl.2H<sub>2</sub>O (A<sub>23</sub>)

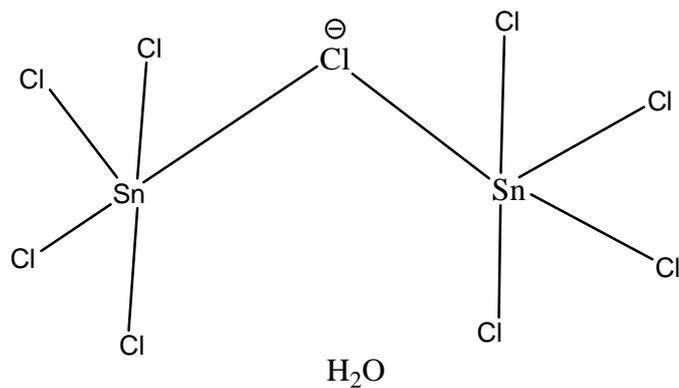
**Données RMN <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}** (CD<sub>3</sub>OD): δ= +86,11 ppm ; δ= -48,84 ppm

Nous présentons sur les figures Ia<sub>23</sub> et IIa<sub>23</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique <sup>119</sup>Sn de BzEt<sub>3</sub>NCl<sub>5</sub>Sn.SnCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O.

Une caractéristique fondamentale de ce spectre est l'absence de bandes dues à l'anion. Le doublet à 756 cm<sup>-1</sup> et 706 cm<sup>-1</sup> bandes très fortes sont dues aux groupements benzyl.

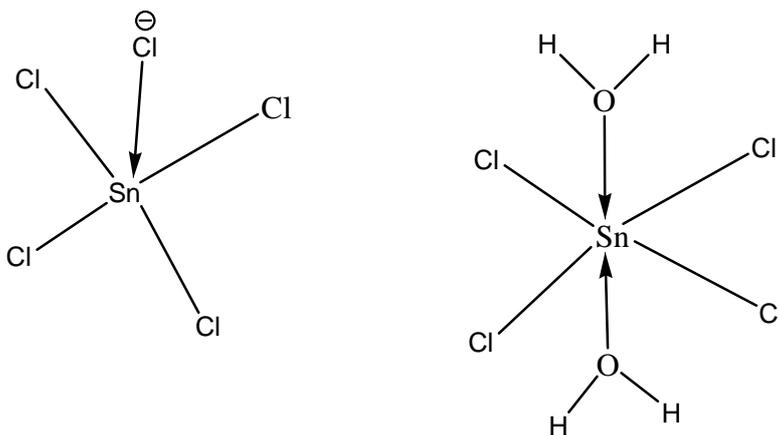
Sur le spectre RMN <sup>119</sup>Sn apparaissent deux signaux : Le signal à +86 ppm correspondant à une molécule de SnCl<sub>4</sub> libre et le signal à -49 ppm correspondant à une pentacoordination des l'atome d'étain, ce signal correspond à l'anion SnCl<sub>5</sub><sup>-</sup>. On peut proposer à l'état solide deux structures :

- Une discrète avec l'anion complexe [Sn<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> contenant un pont chloro, les molécules d'eau étant en réseau, le cation BzEt<sub>3</sub>N<sup>+</sup> interagissant électrostatiquement avec l'anion complexe (figure a<sub>23a</sub>)



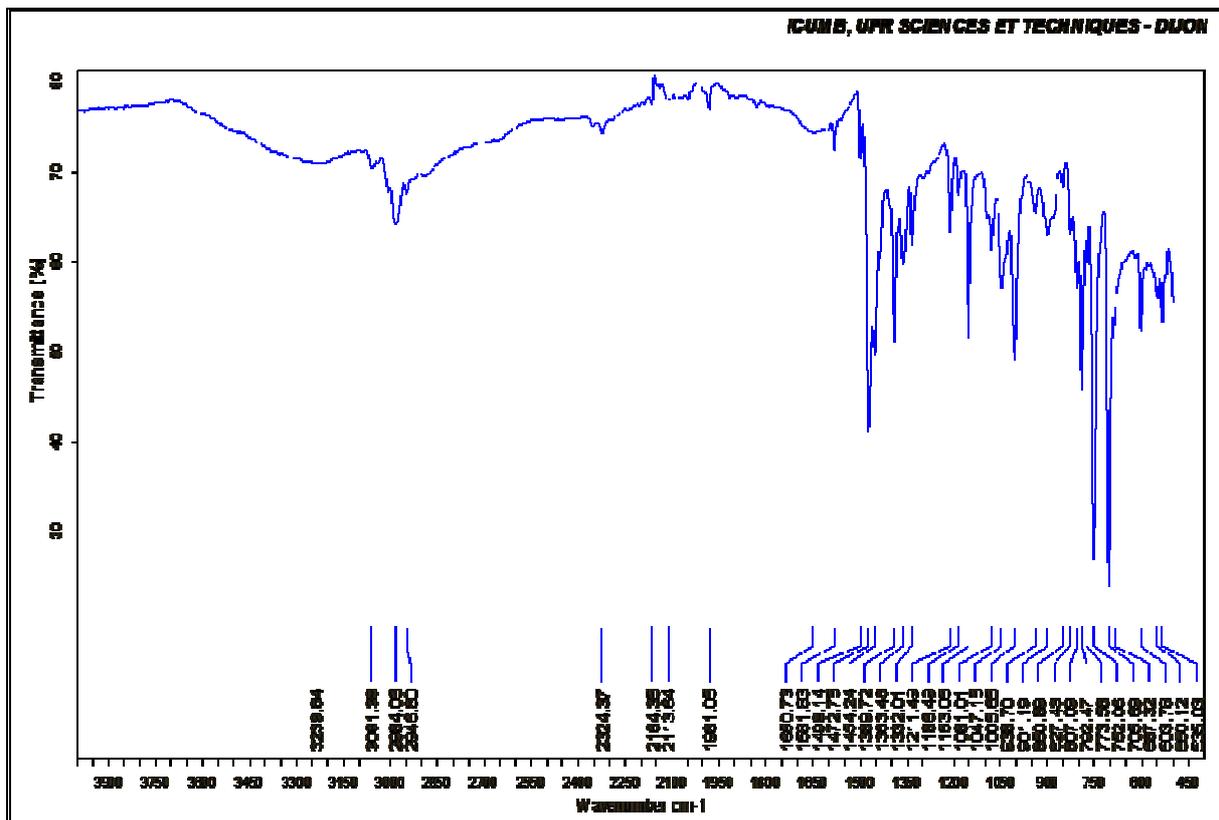
**Figure a<sub>23a</sub>**

- Une à double composante métallique  $[\text{SnCl}_5]^-$  à environnement bipyramidal trigonal et  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à environnement octaédrique (cis ou trans puisque les deux isomères existent)

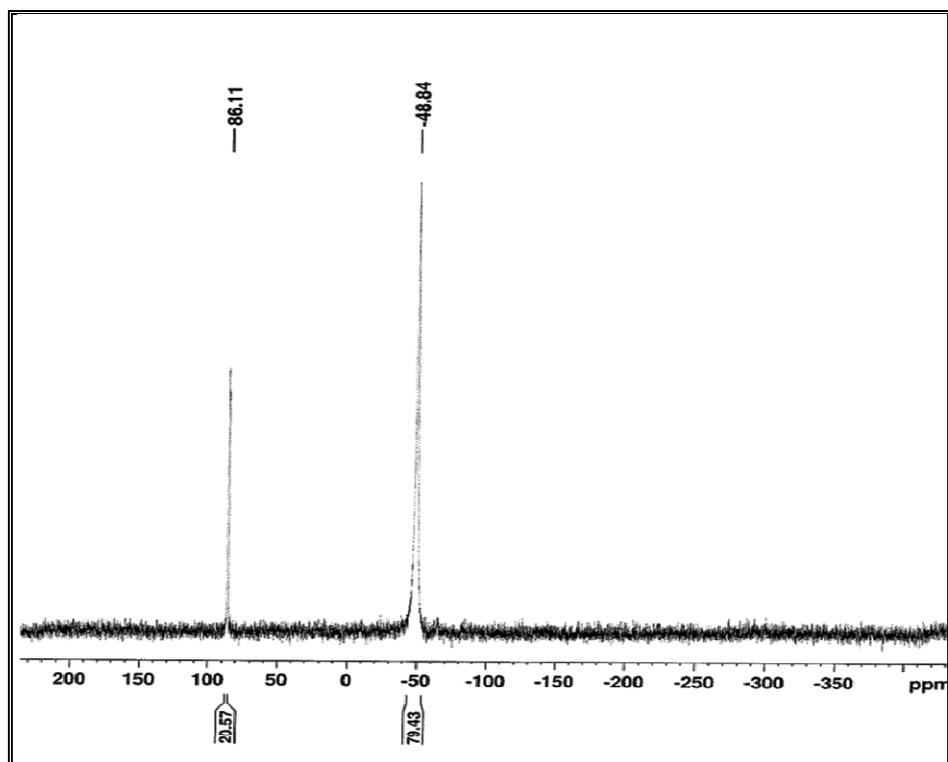


**Figure a<sub>23b</sub>**

**NB :** En solution, les molécules d'eau se libèrent de  $\text{SnCl}_4$ .



**Figure I<sub>a23</sub>.** Spectre infrarouge de  $\text{BzEt}_3\text{NCl}_5\text{Sn} \cdot \text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



**Figure I<sub>a23</sub>.** Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{BzEt}_3\text{NCl}_5\text{Sn} \cdot \text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- $[\text{BzEt}_3\text{NHOH}][\text{Et}_3\text{NOH}].4\text{SnPh}_2(\text{OH})_2(\text{A}_{24})$

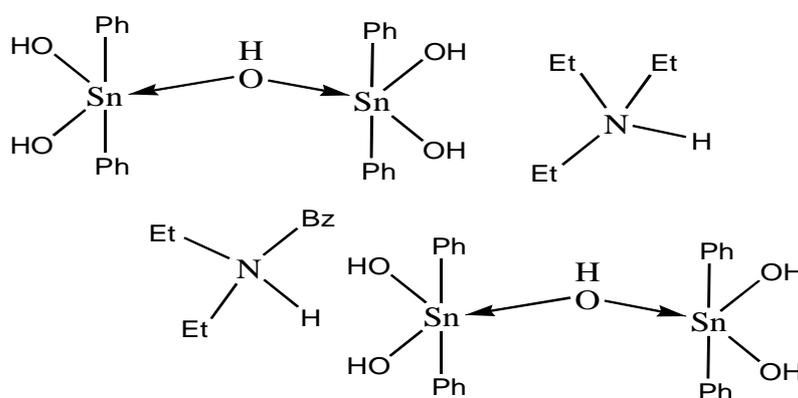
**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**

**Données RMN  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = +35$  ppm

Nous présentons sur les figures Ia<sub>24</sub> et IIa<sub>24</sub> les spectres infrarouge et de résonance magnétique  $^{119}\text{Sn}$  de  $[\text{BzEt}_3\text{NHOH}][\text{Et}_3\text{NOH}].4\text{SnPh}_2(\text{OH})_2$ .

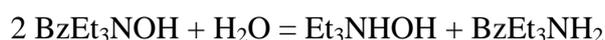
La particularité de ce spectre ir est l'absence de bandes dues à l'anion. Le doublet à  $752\text{ cm}^{-1}$  et  $702\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux groupements phényl et benzyl. Le spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  montre un signal intense à  $+35$  ppm montrant un atome d'étain pentacoordiné.

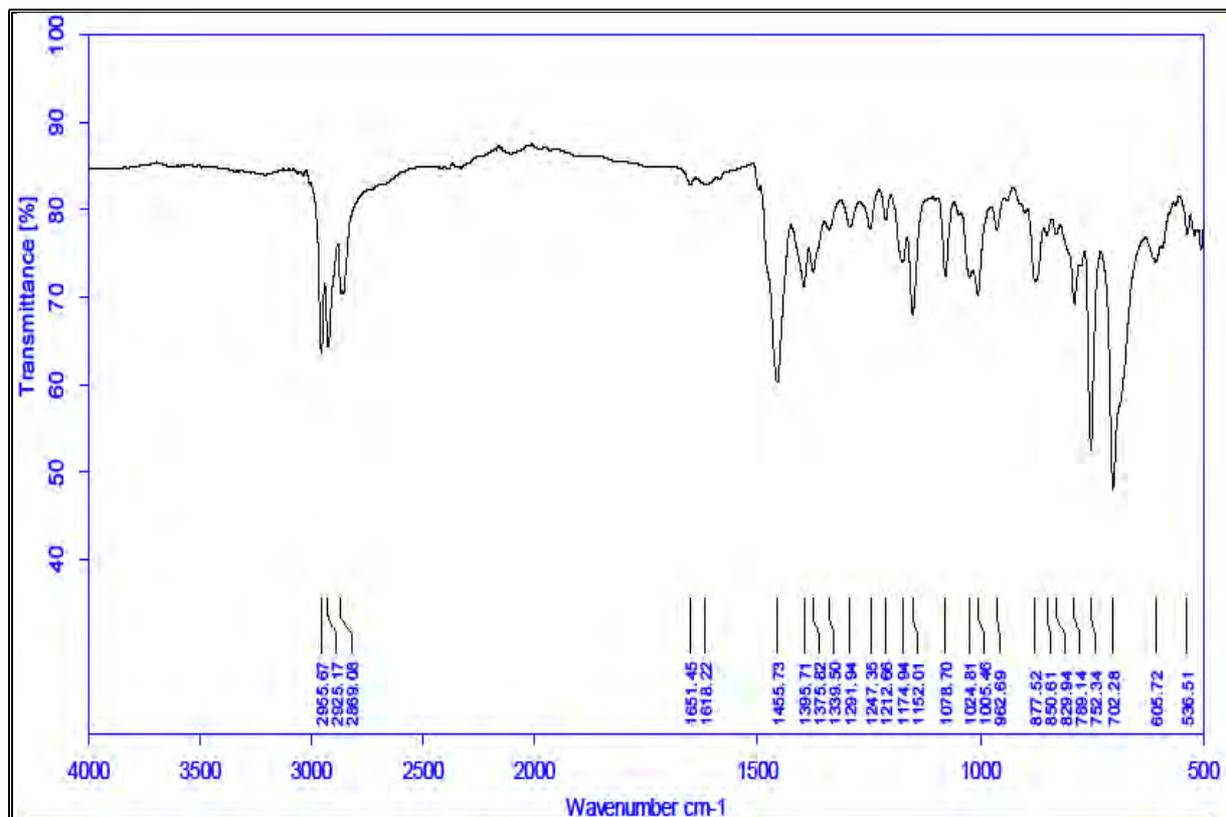
La structure ionique proposée est discrète avec deux molécules de  $(\text{OH})_2\text{SnPh}_2$  liées par un groupement OH pontant.



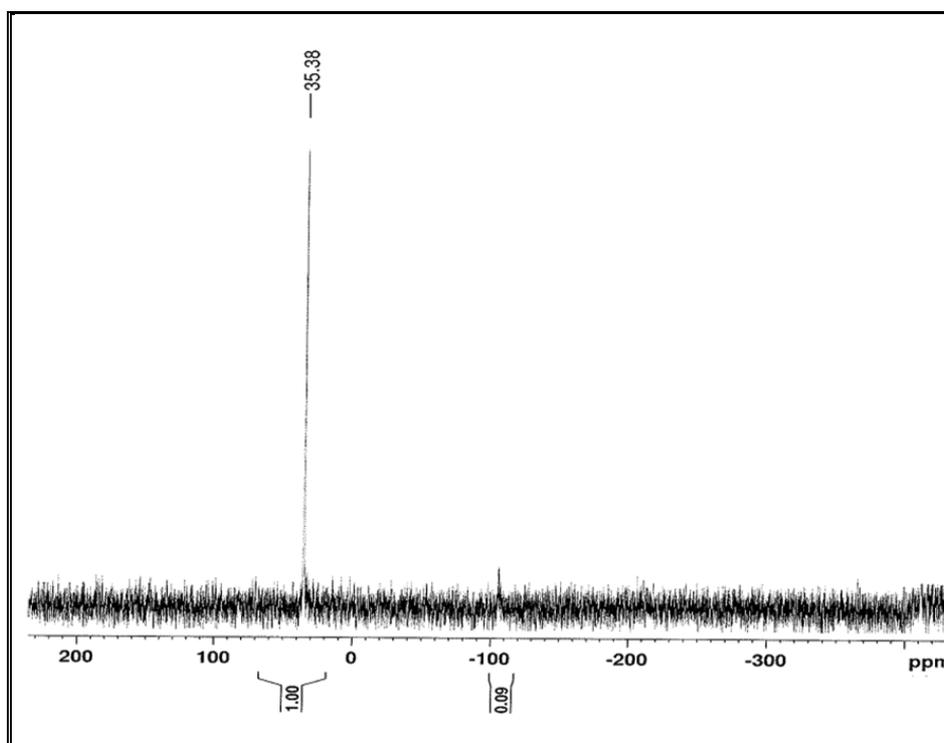
**Figure a<sub>24</sub>**

La présence du cation  $\text{Et}_3\text{NH}^+$  s'explique par un réarrangement in situ du cation  $\text{BzEt}_3\text{N}^+$





**Figure Ia<sub>24</sub>.** Spectre infrarouge de [BzEt<sub>3</sub>NHOH][Et<sub>3</sub>NOH].4SnPh<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>



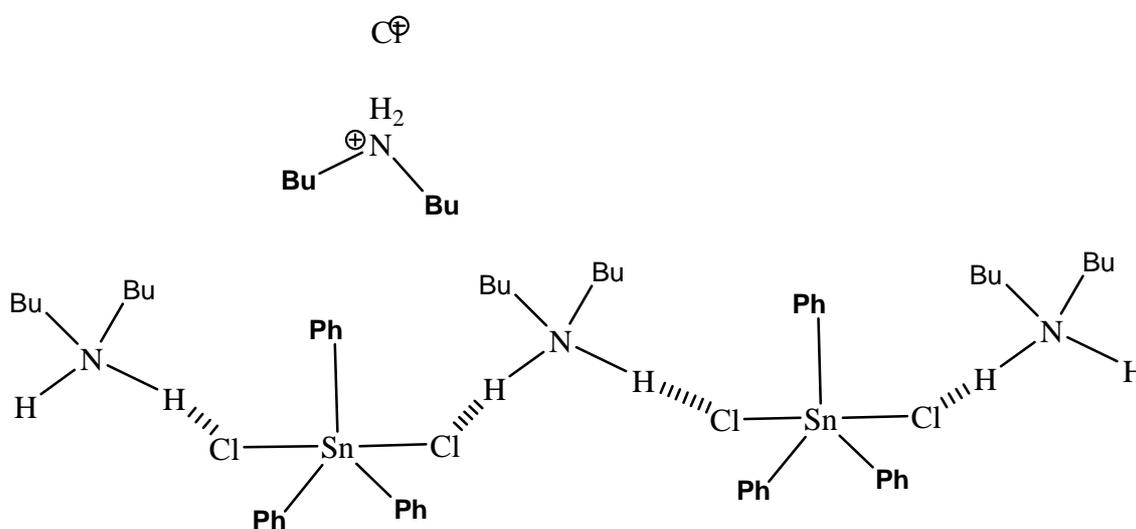
**Figure IIa<sub>24</sub>.** Spectre RMN <sup>119</sup>Sn de [BzEt<sub>3</sub>NHOH][Et<sub>3</sub>NOH].4SnPh<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>

- $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SnPh}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Bu}_2\text{NH}_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{A}_{25})$

**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_{\text{NH}_2} = (3064-2964-2873-2773)\text{L}$ ,  $\delta_{\text{NH}_2} = 1581\text{m}$

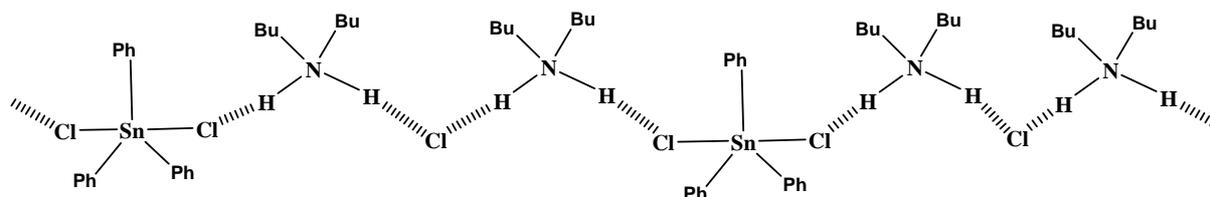
Le spectre présente une absorption large centrée vers  $2900 \text{ cm}^{-1}$  due au groupement  $\text{NH}_2$  du cation. Le doublet à  $729$  et  $694 \text{ cm}^{-1}$  représente les groupements phényl.

Une structure est proposée, en considérant l'ion complexe  $\text{SnPh}_3\text{Cl}_2^-$ , est discrète, l'atome d'étain central a un environnement trans bipyramidal. Les groupements phényl occupent les positions équatoriales et les atomes de chlore les positions axiales (figure  $a_{25a}$ ): l'un des cations relie les anion-complexes  $\text{SnPh}_3\text{Cl}_2^-$  donnant une chaîne infinie (les molécules de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont des molécules de réseau).

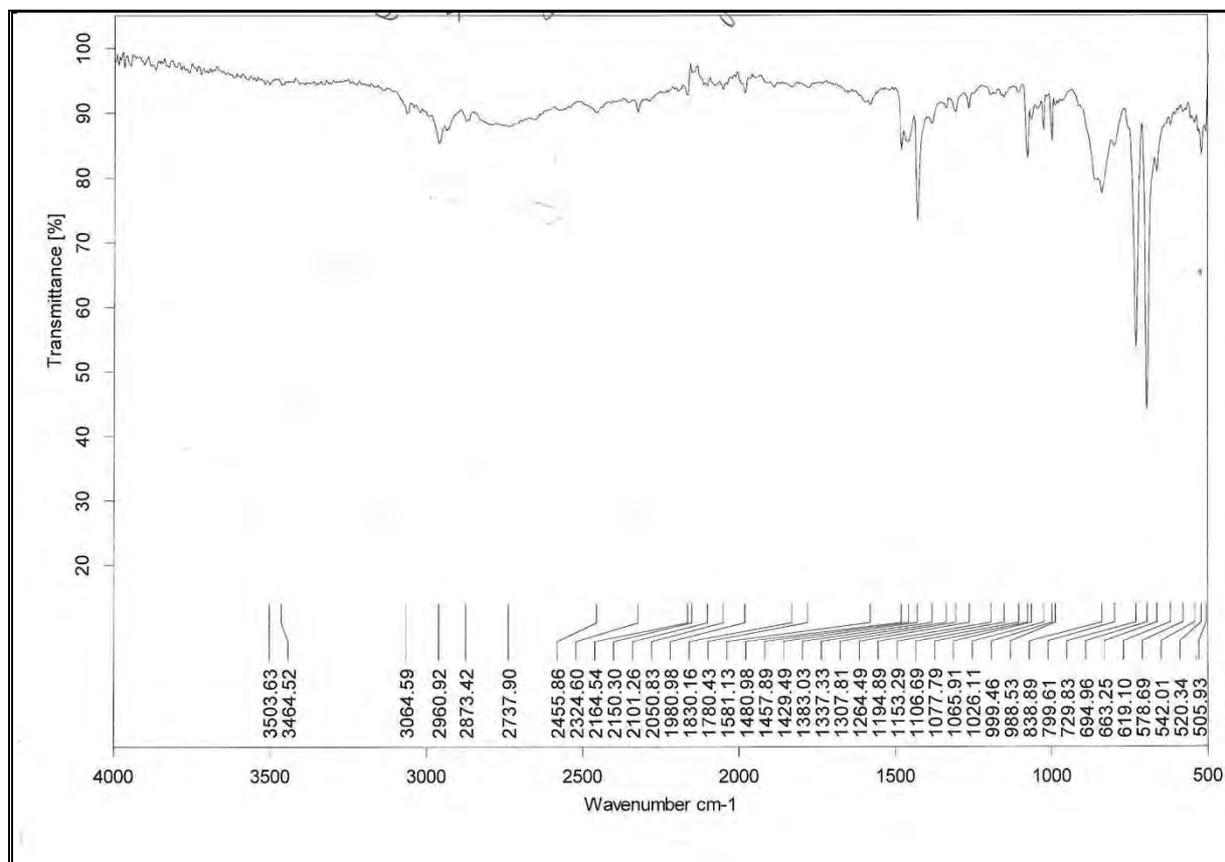


**Figure  $a_{25a}$**

- On peut aussi considérer un cordon à liaison hydrogène cation----Cl----cation qui relie les anions  $\text{SnPh}_3\text{Cl}_2^-$  donnant une chaîne infinie. Dans ce cas ci, seules les molécules d'eau sont en réseau (figure  $a_{25b}$ )



**Figure  $a_{25b}$**



**Figure Ia<sub>25</sub>**: Spectre infrarouge de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{SnPh}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Bu}_2\text{NH}_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## 2- Complexes et dérivés organostanniques contenant l'ion sélénite

### 2- 1- Complexes et dérivé contenant le résidu $\text{SnR}_3$ (R=Me, Ph)



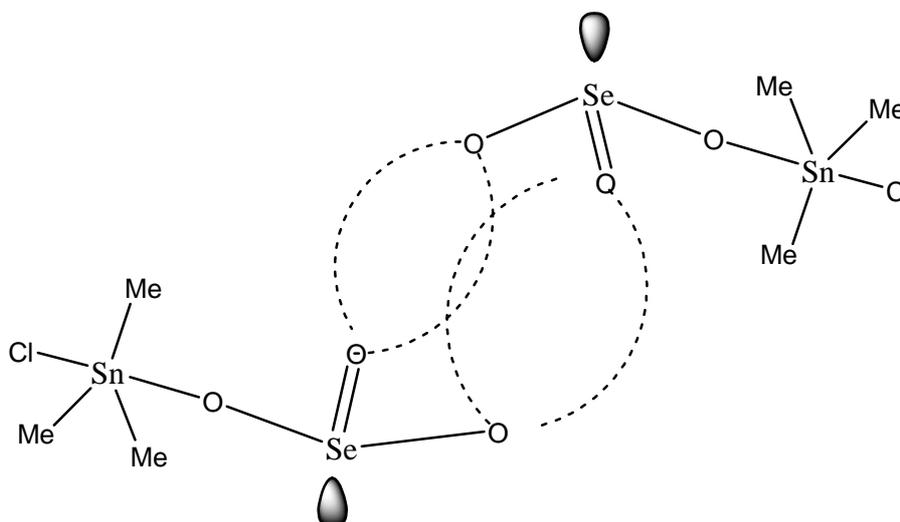
- $(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{Cl} (\text{B}_1)$

**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_{\text{NH}_2} = (3070\text{tF}-2934\text{tF})$ ,  $\delta_{\text{NH}_2} = (1610\text{F}-1582\text{F})$ ;  $(\nu_3 + \nu_1)\text{SeO}_3 = 887\text{tF}-823\text{F}-766\text{tF}-718\text{tF}$ ;  $\nu_{\text{asSnMe}_3} = 550\text{F}$ ,  $\nu_{\text{sSnMe}_3} = -$

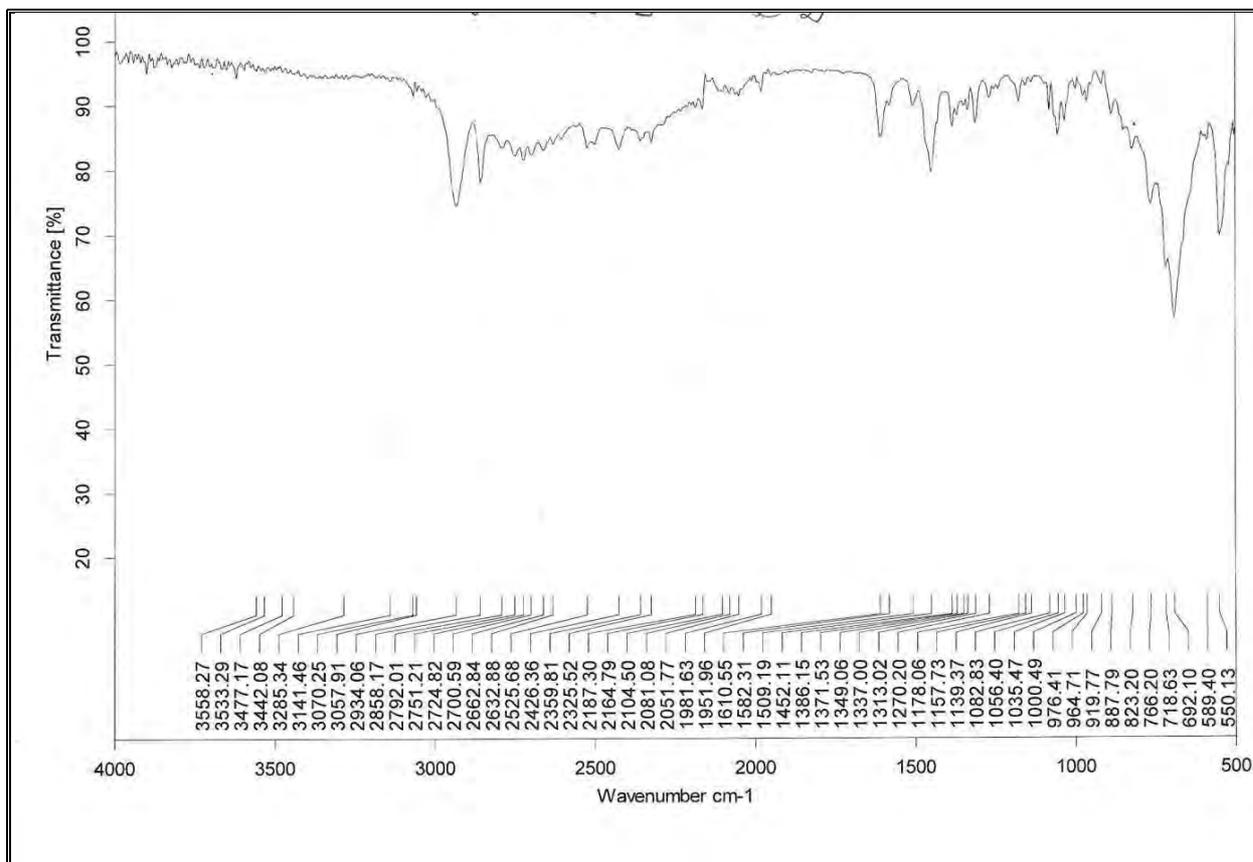
Nous présentons sur la figure  $\text{Ib}_1$  le spectre infrarouge du composé  $\text{B}_1$ .

Le spectre infrarouge de ce complexe d'addition présente une absorption large aux alentours de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  due à l'existence de liaisons hydrogène  $\text{NH} \cdots \text{O}$ . La bande très intense centrée à  $823 \text{ cm}^{-1}$  est due  $\nu_{\text{SeO}_3^{2-}}$  montrant la présence de l'anion. La bande forte à  $550 \text{ cm}^{-1}$  est due à  $\nu_{\text{asSnMe}_3}$  et l'apparition de la  $\nu_{\text{sSnMe}_3}$  à  $515 \text{ cm}^{-1}$  sous forme d'épaule faible est la preuve de la nature plane du groupement  $\text{SnMe}_3$ .

La structure est une dimérisation via les liaisons hydrogène  $\text{NH} \cdots \text{O}$  pour  $(\text{B}_1)$  avec un ion sélénite monocoordiné, l'environnement autour de l'étain central étant trans bipyramidal trigonal (figure  $\text{b}_1$ ).



**Figure  $\text{b}_1$**  (----- liaison hydrogène  $\text{Cy}_2\text{NH}_2 \cdots$ )



**Figure Ib<sub>1</sub>** : Spectre infrarouge de  $(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{Cl}$

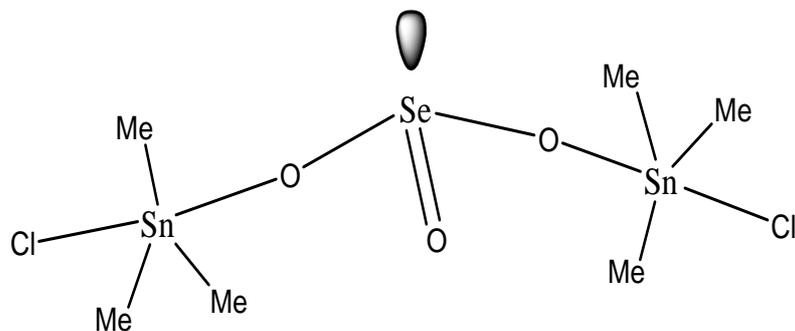
- $(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot 2\text{SnMe}_3\text{Cl}$  (B<sub>2</sub>)

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu\text{NH}_2 = (3075\text{tF}-2943\text{tF})$ ,  $\delta\text{NH}_2 = (1587\text{F}-1607\text{F})$ ;  $(\nu_3 + \nu_1)\text{SeO}_3 = 887\text{tF}-796\text{tF}-730\text{F}$ ;  $\nu_{\text{asSnMe}_3} = 555\text{F}$ ,  $\nu_{\text{sSnMe}_3} = -$

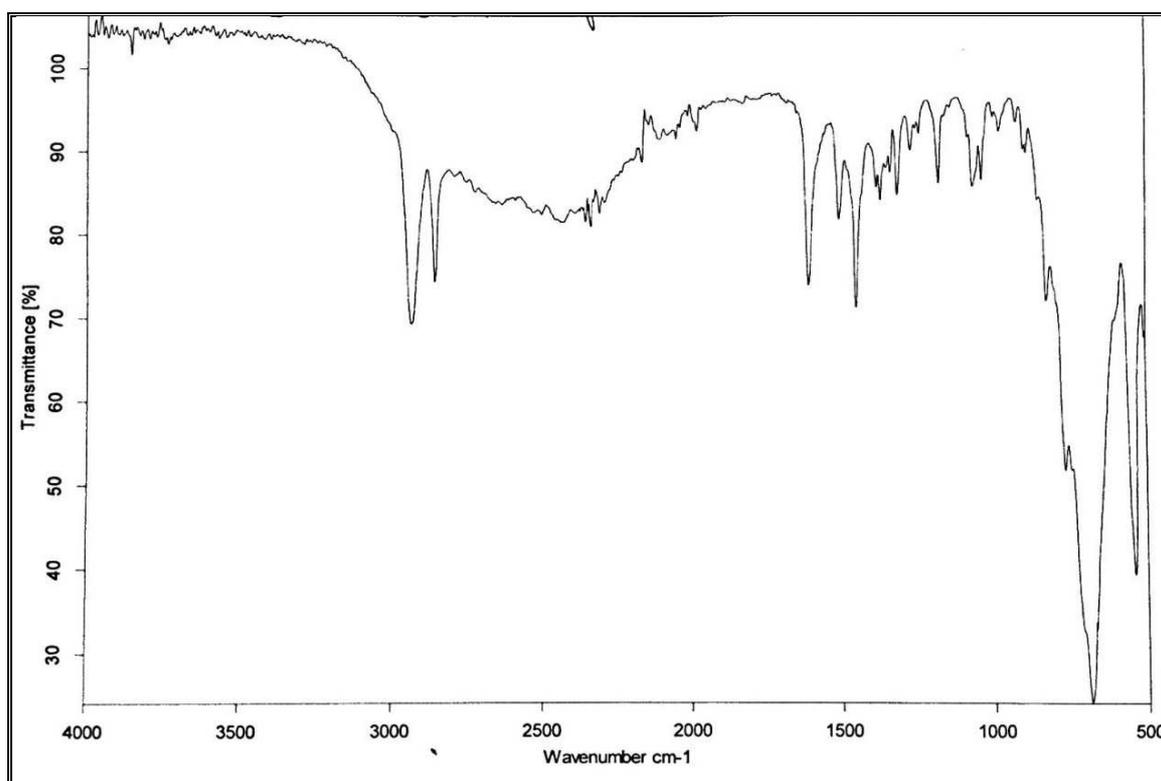
Nous présentons sur la figure I<sub>d2</sub> le spectre infrarouge de B<sub>1</sub>

Sur le spectre infrarouge de  $(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot 2\text{SnMe}_3\text{Cl}$ , on observe plusieurs bandes dans la zone de valence de l'anion mais aussi une absorption large centrée à  $2900 \text{ cm}^{-1}$ . L'absence de la bande de valence symétrique  $\nu_{\text{sSnMe}_3}$  confirme la présence d'un résidu  $\text{SnMe}_3$  plan.

Une structure discrète avec un sélénite bidentate, l'environnement autour de l'étain étant trans bipyramidal trigonal (figure b<sub>2</sub>)



**Figure b<sub>2</sub>**



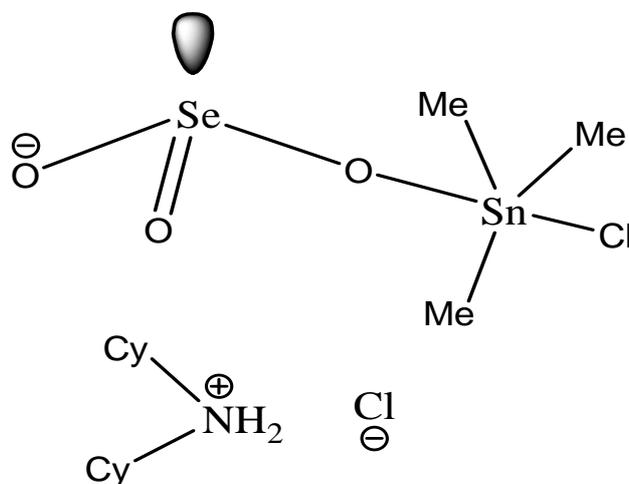
**Figure Ib<sub>2</sub>**: Spectre infrarouge  $(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot 2\text{SnMe}_3\text{Cl}$

- $(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{Cl} \cdot \text{Cy}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  ( $\text{B}_3$ )

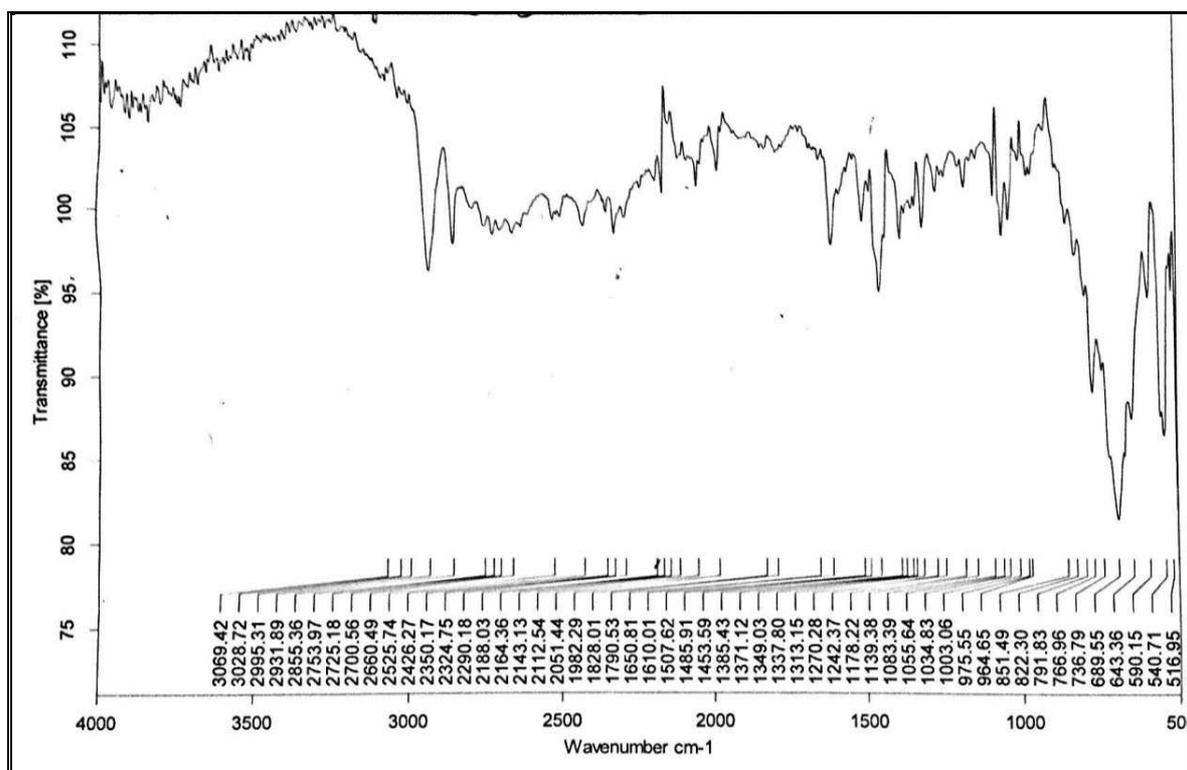
**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_{\text{NH}_2} = (3070\text{tF}-2934\text{tF})$ ,  $\delta_{\text{NH}_2} = (1582\text{F}-1509\text{F})$ ;  $(\nu_3 + \nu_1)\text{SeO}_3 = 887\text{tF}-823\text{tF}-766\text{tF}$ ;  $\nu_{\text{asSnMe}_3} = (540)\text{tF}$ ,  $\nu_{\text{sSnMe}_3} = 516\text{f}$

Nous présentons sur la figure Ib<sub>3</sub> le spectre infrarouge de B<sub>3</sub>. Le spectre infrarouge du complexe présente une absorption large entre 3000 et 2900  $\text{cm}^{-1}$  due aux liaisons hydrogène  $\text{NH}_2$  du cation. Il présente aussi plusieurs bandes dans la zone de valence du séléniate et surtout la bande faible de la  $\nu_{\text{sSnMe}_3}$  montrant un résidu plan.

Une structure discrète identique à pour B<sub>1</sub> est proposée avec un ion sélénite monocoordiné, l'environnement autour de l'étain central étant trans bipyramidal trigonal, la molécule de Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl s'insère comme une molécule de réseau (figure b<sub>3</sub>).



**Figure b<sub>3</sub>**



**Figure Ib<sub>3</sub>**. Spectre infrarouge (Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl.Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl

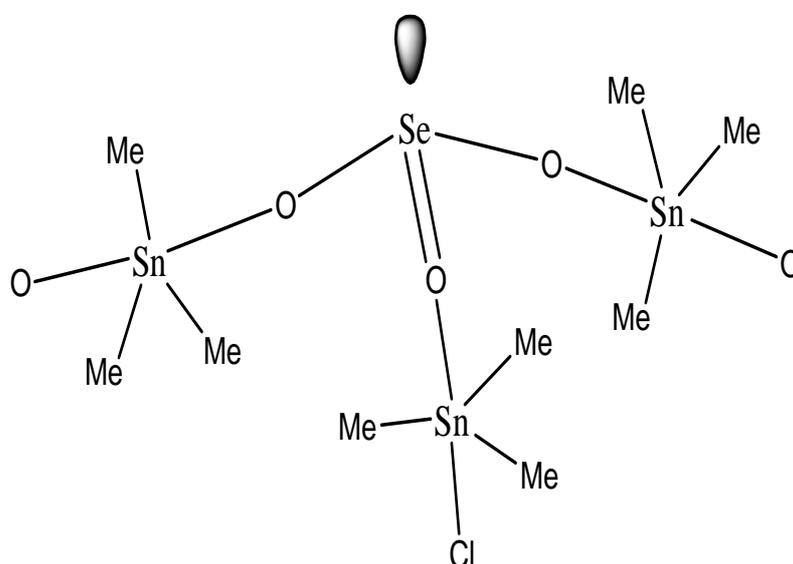
- $Cy_2NH_2SeO_3SnMe_3 \cdot SnMe_3Cl$  ( $B_4$ )

**Données IR ( $cm^{-1}$ ):**  $\nu_{NH_2} = (3049tF-2987tF-2938tF)$ ,  $\delta_{NH_2} = (1577F)$ ;  $(\nu_3 + \nu_1)SeO_4 = 809tF-732tF-712F$ ;  $\nu_{asSnMe_3} = 552F$ ,  $\nu_{sSnMe_3} = -$

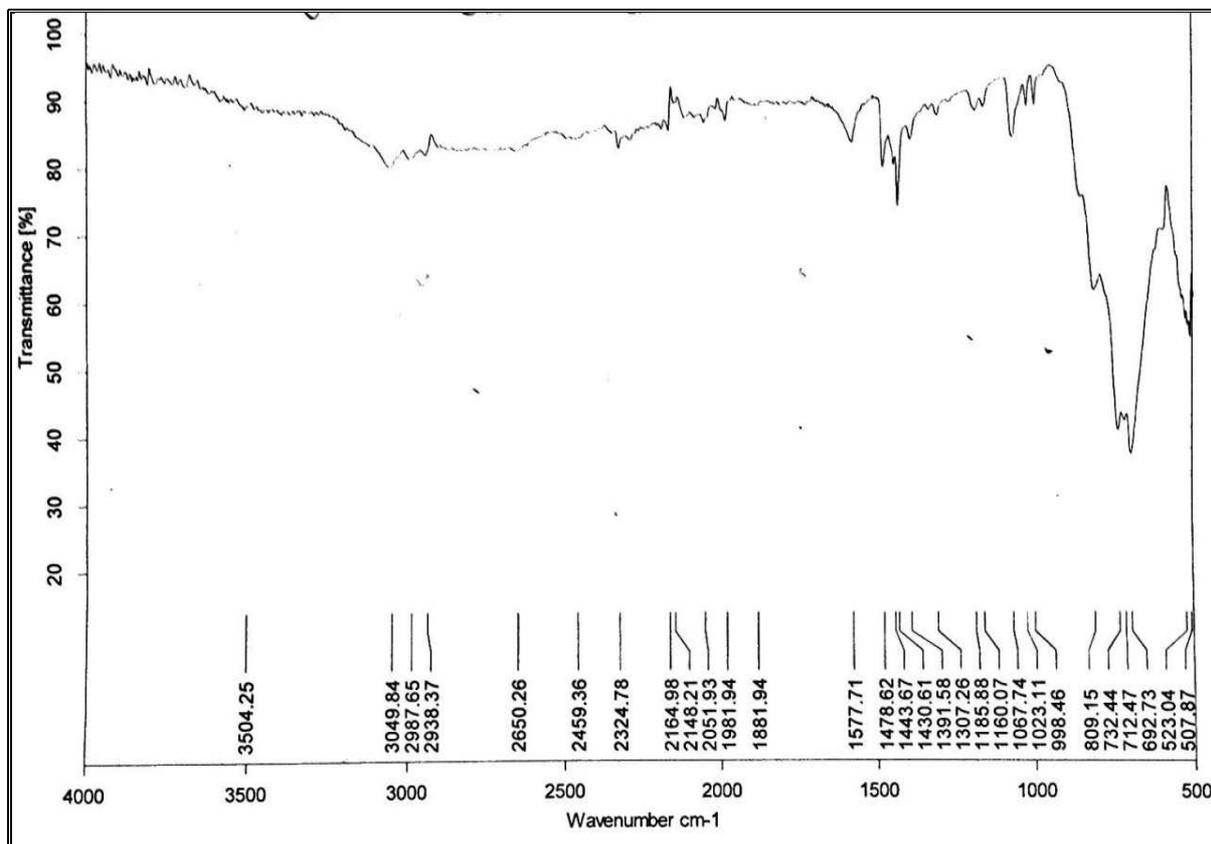
Nous présentons sur la figure  $I_{b_4}$  le spectre infrarouge de  $B_4$

Sur le spectre infrarouge de  $Cy_2NH_2SeO_3SnMe_3 \cdot SnMe_3Cl$ , on observe plusieurs bandes dans la zone de valence de l'ion mais aussi une absorption large centrée à  $2900\text{ cm}^{-1}$ .

Le composé ( $B_4$ ) se présente comme un complexe 1 : 1 entre  $Cy_2NH_2SeO_3SnMe_3$  et  $SnMe_3Cl$ , sa structure est une chaîne infinie de  $[SeO_3SnMe_3]^-$  avec une ion sélénite bi-unidentate et un atome d'étain trans bipyramidal trigonal à laquelle une molécule de  $SnMe_3Cl$  se lie par l'atome d'oxygène libre de l'oxoanion comme dans  $Bu_4NSO_4SnMe_3 \cdot SnMe_3Cl$  [87] (figure $b_4$ )



**Figure  $b_4$**



**Figure Ib<sub>4</sub>.** Spectre infrarouge de  $\text{Cy}_2\text{NH}_2\text{SeO}_3\text{SnMe}_3\cdot\text{SnMe}_3\text{Cl}$

***NB :*** Dans ces composés, l'implication du cation sous forme de liaisons hydrogène donne une architecture supramoléculaire.

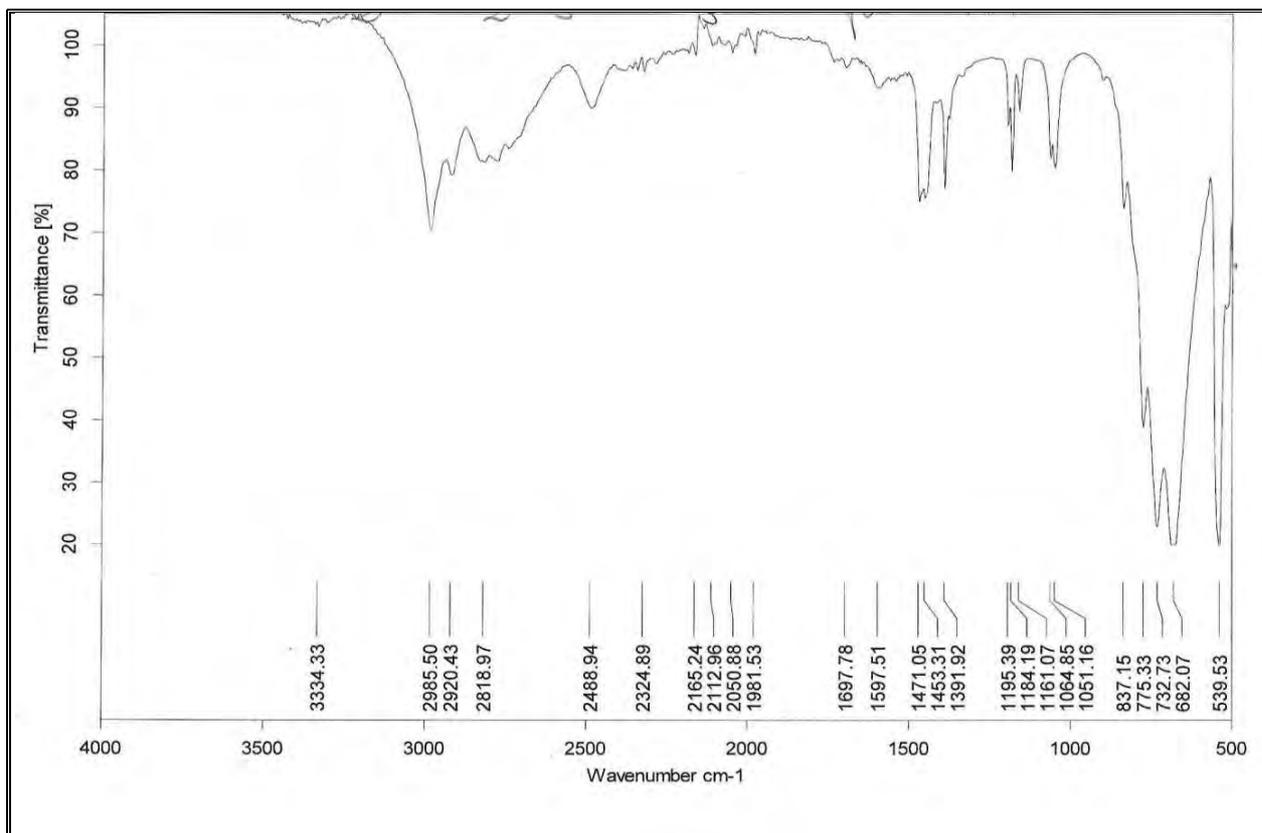
- $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HSeO}_3\cdot\text{SnMe}_3\text{HSeO}_3\cdot 2\text{MeOH}\cdot 1/4\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  (B<sub>5</sub>)

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu_{\text{NH}_2} = (2985\text{tF}-2920-2818\text{tF})$ ,  $\delta_{\text{NH}_2} = (1597\text{F})$ ,  $\nu_{\text{Se-OH}} = 775\text{m}$ ,  $(\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}})\text{SeO}_2 = (732-682)\text{d}$ ;  $\nu_{\text{asSnMe}_3} = 539\text{tF}$ ,  $\nu_{\text{sSnMe}_3} = 515\text{tf}$

Nous présentons sur les figures I<sub>b5</sub> le spectre infrarouge de  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HSeO}_3\cdot\text{SnMe}_3\text{HSeO}_3\cdot 2\text{MeOH}\cdot 1/4\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  (B<sub>5</sub>).

Ce spectre présente un doublet à 732 et 682 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations du groupement  $\text{SeO}_2$  et une bande moyenne à 775 cm<sup>-1</sup> due  $\nu_{\text{Se-OH}}$ . Il présente une absorption large centrée à 2920 cm<sup>-1</sup> due aux liaisons  $\text{NH}_2$  du cation. L'intensité faible de  $\nu_{\text{sSnMe}_3}$  à 515 cm<sup>-1</sup> montre que  $\text{SnMe}_3$  est plan.

La formule de ce complexe est du même type que celle de  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HSeO}_3\cdot\text{SnMe}_3\text{HSeO}_3\cdot 2\text{MeOH}\cdot 1/4\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ . La structure proposée est identique en remplaçant le groupement  $\text{SeO}_4$  par le groupement  $\text{SeO}_3$ . Les molécules de méthanol sont des molécules de réseau.



**Figure Ib<sub>5</sub>.** Spectre infrarouge de  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HSeO}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{HSeO}_3 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 1/4\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$

- $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2(\text{HSeO}_3)_2 \cdot \text{SnPh}_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{B}_6$ )

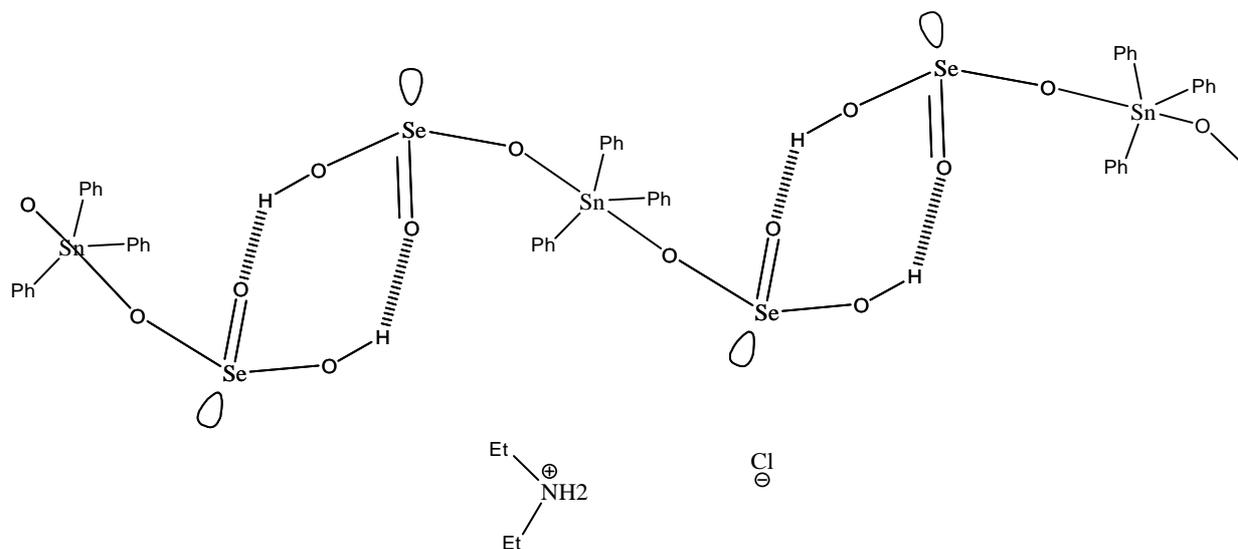
**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu\text{NH}_2 = (3047\text{m}-2987\text{m})$ ,  $\delta\text{NH}_2 = (1613\text{s})$ ,  $\nu\text{Se-OH} = 829\text{m}$  ( $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}$ )  $\text{SeO}_2 = (729-692)\text{d}$ ;  $\nu_{\text{asSnPh}_3} = -$

Nous présentons sur les figures Ib<sub>6</sub> le spectre infrarouge de  $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2(\text{HSeO}_3)_2 \cdot \text{SnPh}_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{B}_6$ ).

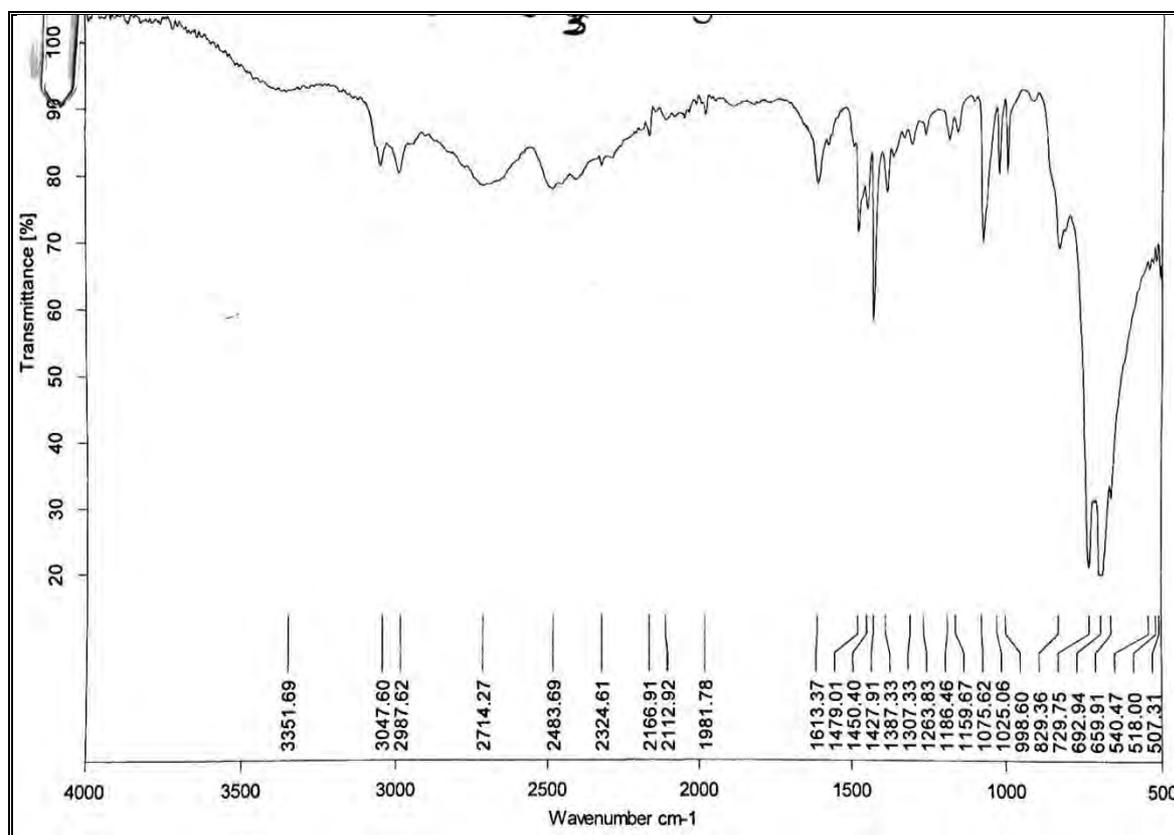
Sur le spectre infrarouge on note la présence d'une absorption large autour de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de  $\text{NH}_2$ . Le spectre présente aussi deux bandes à  $729-692 \text{ cm}^{-1}$  responsables des vibrations du groupement  $\text{SeO}_2$  et un bande forte à  $829 \text{ cm}^{-1}$  due à la vibration  $\nu\text{Se-OH}$ .

Ce composé peut être considéré comme  $\text{Et}_2\text{NH}_2(\text{HSeO}_3)_2\text{SnPh}_3 \cdot \text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ce type de formule a été obtenu par Sarr et al. dans  $(\text{CyNH}_3)_2\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{CyNH}_3\text{Cl}$  [48] dont les rayons X révèle la présence de  $\text{CyNH}_3\text{Cl}$  comme une molécule de réseau.

La structure proposée est une chaîne infinie, l'ion hydrogénosélénite étant monodentate et engendrant des liaisons hydrogène de type acide acétique, la molécule de  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  étant dans le réseau.



**Figure b<sub>6</sub>**



**Figure Ib<sub>6</sub>**. Spectre infrarouge de  $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2(\text{HSeO}_3)_2 \cdot \text{SnPh}_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

## 2-2- Les dérivés sélénito contenant le résidu SnMe<sub>2</sub>Cl

Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl (B<sub>7</sub>)

Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl (B<sub>8</sub>)

(SnMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> (B<sub>9</sub>)

- Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl (B<sub>7</sub>)

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):** νNH<sub>2</sub>= (3047tF-2955tF), δNH<sub>2</sub>= (1581F-1620F); (ν<sub>3</sub>+ ν<sub>1</sub>)SeO<sub>3</sub>= 905tF-822tF-725F; νasSnMe<sub>2</sub>=573m, νsSnMe<sub>2</sub>= 512m

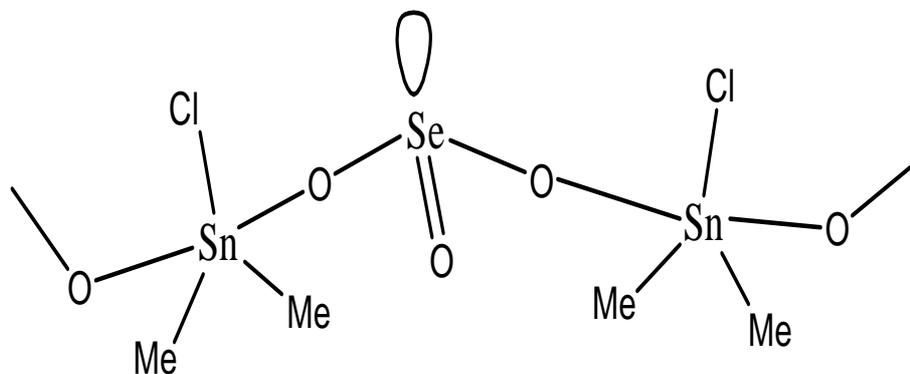
Nous présentons sur la figure I<sub>b7</sub> le spectre infrarouge de B<sub>7</sub>

Le spectre infrarouge des composés D<sub>7</sub> montre plusieurs bandes dans la zone de valence de l'oxoanion sélénite entre 905 et 725 cm<sup>-1</sup>.

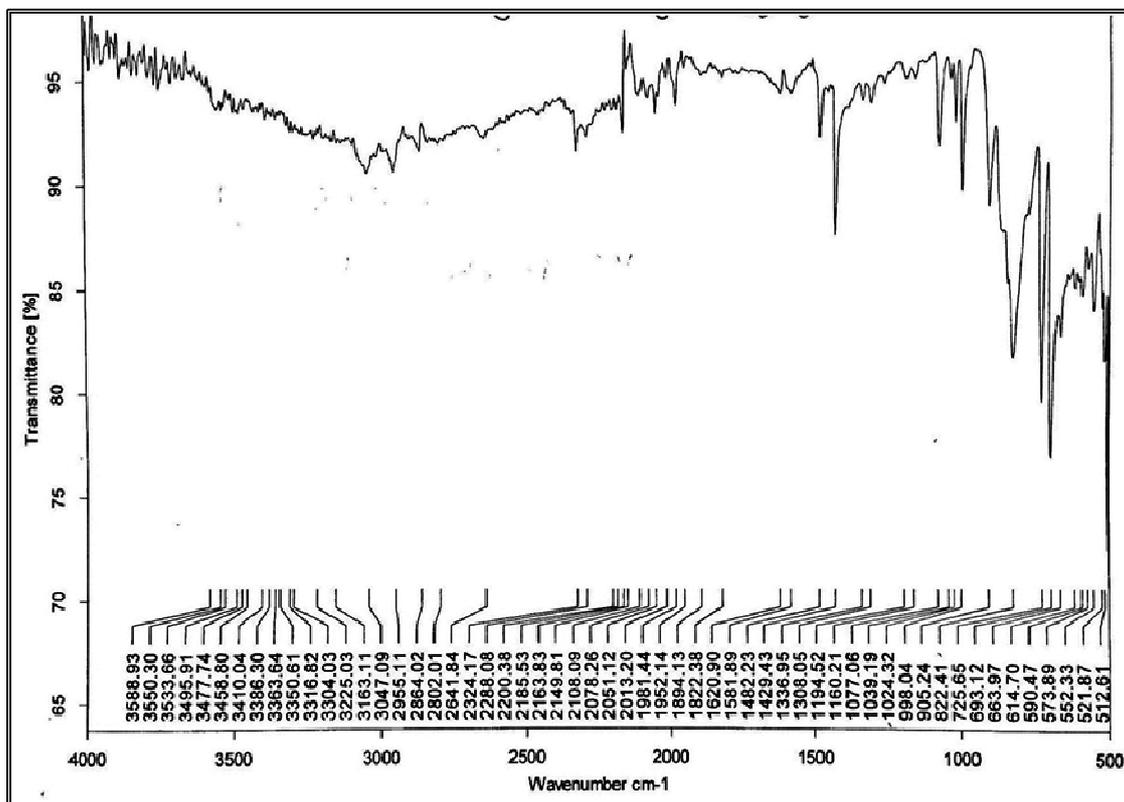
La vibration de valence symétrique des résidus SnMe<sub>2</sub> apparait comme une bande moyenne à 512 cm<sup>-1</sup>. Cette intensité de la νsSnMe<sub>2</sub> montre un résidu SnMe<sub>2</sub> non linéaire.

Il faut noter l'absorption large autour de 2900 cm<sup>-1</sup> montrant la présence de liaisons hydrogène.

La structure proposée est une chaîne infinie avec un ion sélénite bidentate pontant ; l'environnement autour de l'atome d'étain est trans bipyramidal trigonal (figure b<sub>7</sub>)



**Figure b<sub>7</sub>**



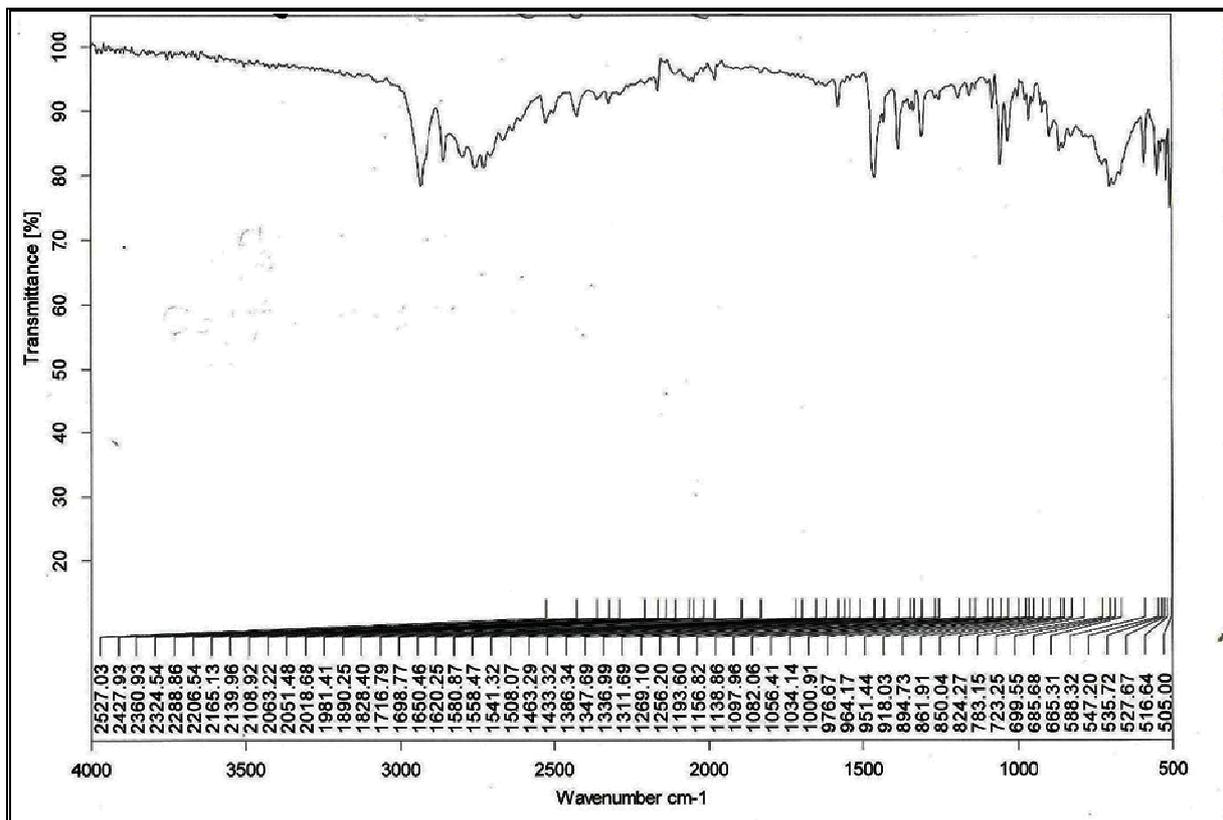
**Figure Ib<sub>7</sub>.** Spectre infrarouge de  $Cy_2NH_2SeO_3SnMe_2Cl$

- $Et_2NH_2SeO_3SnMe_2Cl$  ( $B_8$ )

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu NH_2 = (2933tF-2856tF)$ ,  $\delta NH_2 = (1620F-1580F)$ ;  $(\nu_3 + \nu_1) SeO_3 = 861tF-783F-723F$ ;  $\nu asSnMe_2 = 588m$ ,  $\nu sSnMe_2 = 516m$

Nous présentons sur la figure Ib<sub>8</sub> le spectre infrarouge de  $B_8$ .

Plusieurs bandes apparaissent dans la zone de valence du séléniate en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$  et une absorption aux alentours de  $2900\text{ cm}^{-1}$ . La  $\nu sSnMe_2$  se présente comme une bande moyenne à  $516\text{ cm}^{-1}$  d'où un résidu  $SnMe_2$  coudé comme dans  $B_8$ . La structure proposée est identique à celle proposée dans le cas de  $B_8$ .



**Figure Ib<sub>8</sub>**. Spectre infrarouge de Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl

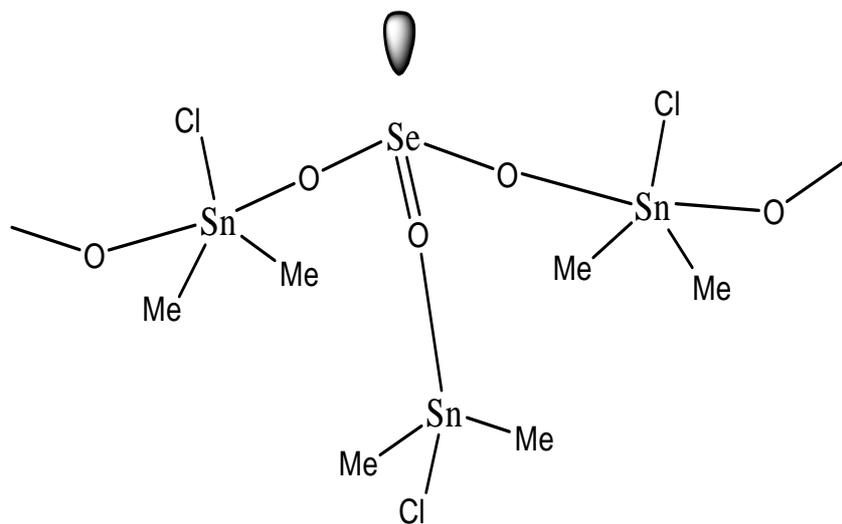
- SeO<sub>3</sub>(SnMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>(B<sub>9</sub>)

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):** (ν<sub>3</sub>+ ν<sub>1</sub>)SeO<sub>4</sub>= 863tF-724F; ν<sub>as</sub>SnMe<sub>2</sub>=549m, ν<sub>s</sub>SnMe<sub>2</sub>= 524m

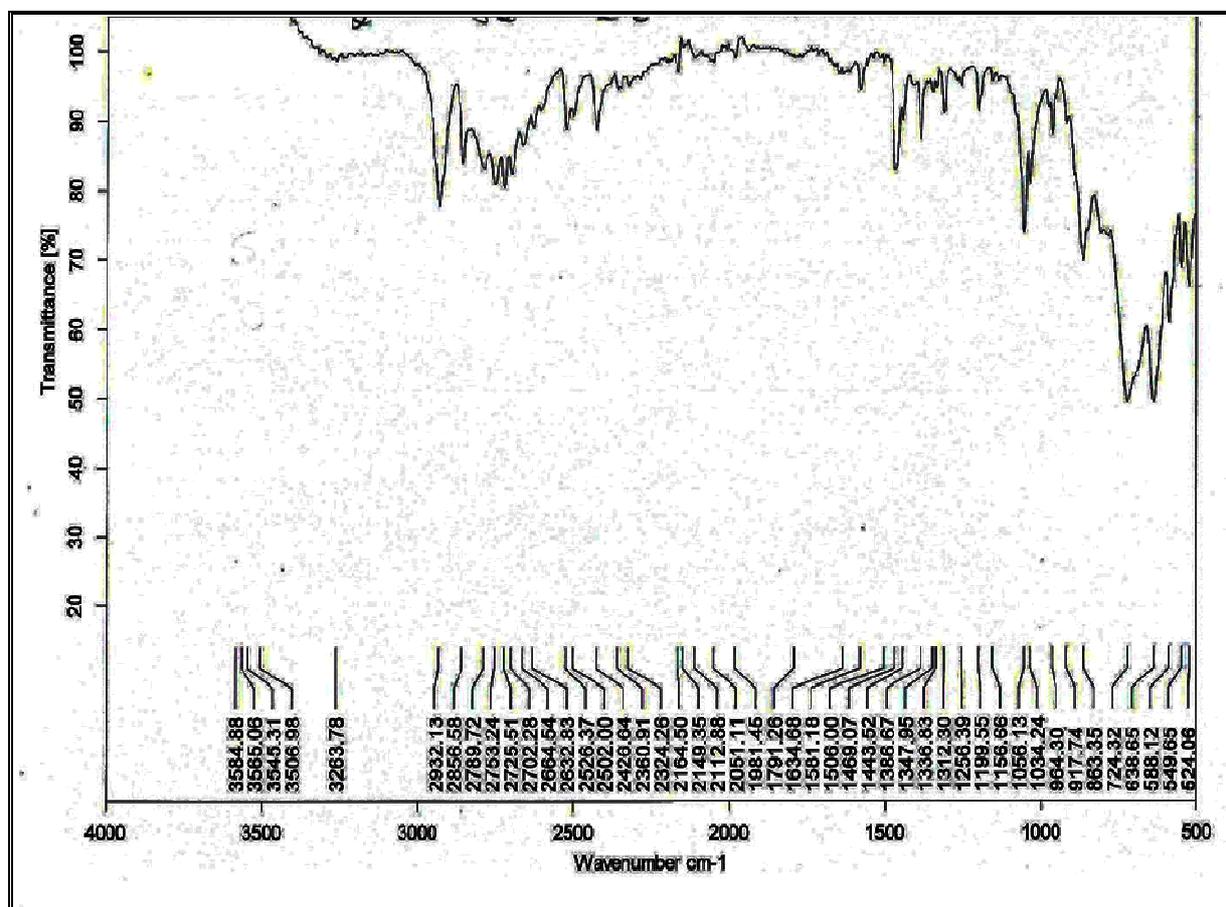
Nous présentons sur la figure I<sub>b9</sub> le spectre infrarouge de B<sub>9</sub>

Ce spectre présente plusieurs bandes dans la zone de valence entre 917 et 724 cm<sup>-1</sup>. A 524 cm<sup>-1</sup>, la ν<sub>s</sub>SnMe<sub>2</sub> apparaît moyenne ce qui démontre la présence d'un résidu SnMe<sub>2</sub> non linéaire.

La structure proposée est infinie, l'ion sélénite est tridentate avec un atome d'étain central trans bipyramidal trigonal et un autre tétraédrique (figure b<sub>9</sub>)



**Figure b<sub>9</sub>**



**Figure I<sub>b9</sub>**. Spectre infrarouge de  $\text{SeO}_3(\text{SnMe}_2\text{Cl})_2$

***NB :*** Dans les composés contenant un cation, son implication sous forme de liaisons hydrogène donne une architecture supramoléculaire.

## 2-3- Complexes sélénito organostanniques polynucléaires et/ou polyanioniques

(Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl (B<sub>10</sub>)

(Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnPh<sub>2</sub>Cl (B<sub>11</sub>)

(Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnPh<sub>2</sub>Cl (B<sub>12</sub>)

(Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)SeO<sub>3</sub>.2SnMe<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.4MeOH (B<sub>13</sub>)

- (Cy<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl (B<sub>10</sub>)

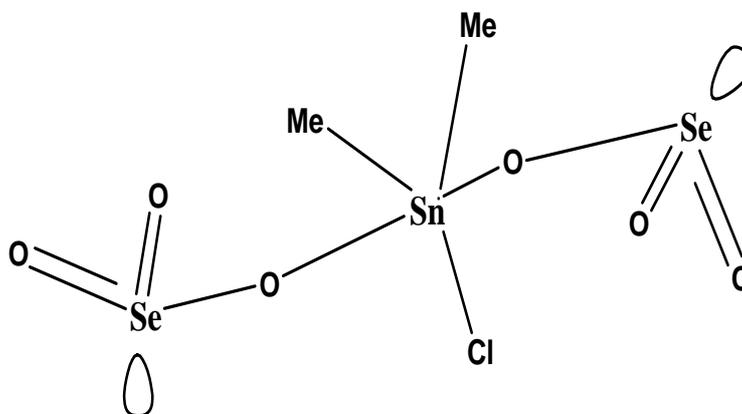
**Données IR (cm<sup>-1</sup>):** νNH<sub>2</sub>= (3014tF-2933tF), δNH<sub>2</sub>= (1591F); (ν<sub>3</sub>+ ν<sub>1</sub>)SeO<sub>4</sub>= 894tF-850tF-733F; ν<sub>as</sub>SnMe<sub>2</sub>=589m, ν<sub>s</sub>SnMe<sub>2</sub>= 515m

Nous présentons sur la figure I<sub>b10</sub> le spectre infrarouge de B<sub>10</sub>.

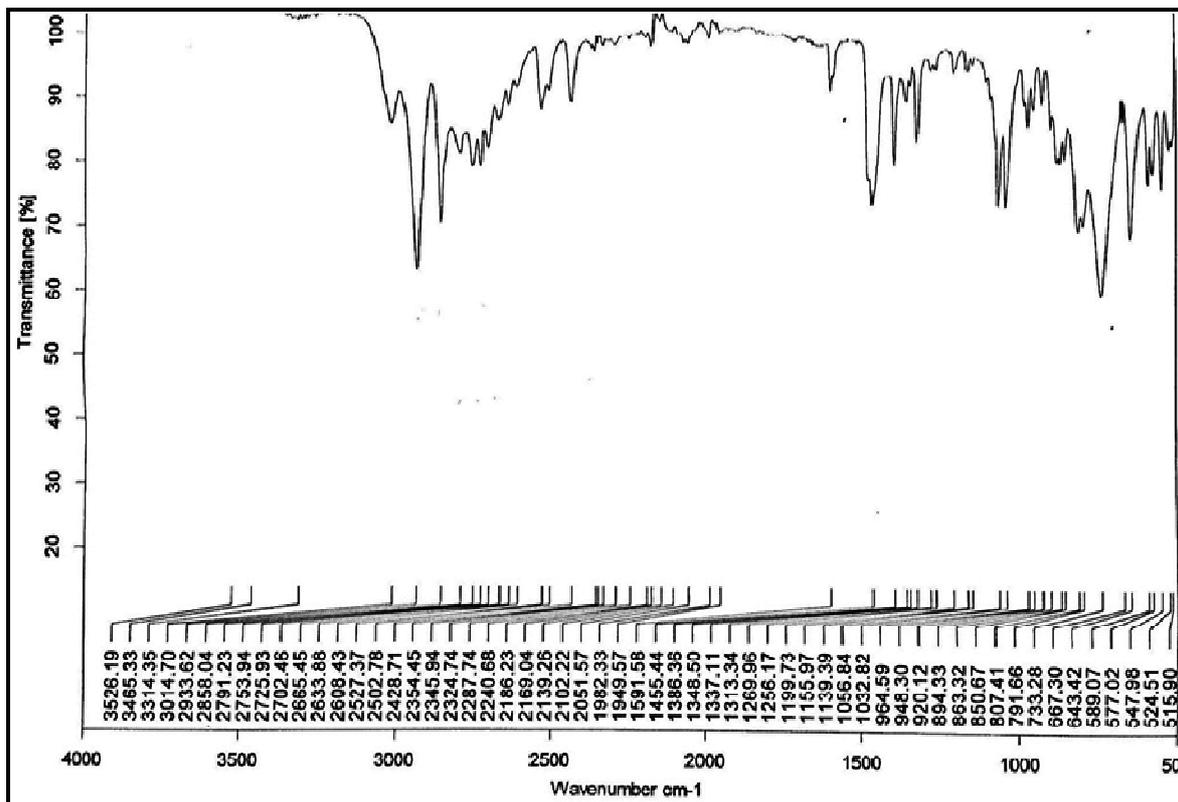
Le spectre infrarouge de complexe B<sub>10</sub> montre plusieurs bandes dans la zone de valence de l'oxoanion sélénite. La vibration de valence symétrique du résidu SnMe<sub>2</sub> apparaît comme une bande moyenne à 515 cm<sup>-1</sup>. Cette intensité de la ν<sub>s</sub>SnMe<sub>2</sub> montre un résidu SnMe<sub>2</sub> non linéaire.

L'absorption large autour de 2900 cm<sup>-1</sup> montrant la présence de liaison hydrogène.

La structure proposée est discrète avec deux ions séléniate monodentate, l'atome de l'étain étant pentacoordiné (figure b<sub>10</sub>).



**Figure b<sub>10</sub>**



**Figure I<sub>b10</sub>.** Spectre infrarouge de  $(C_2NH_2)_3(SeO_3)_2SnMe_2Cl$

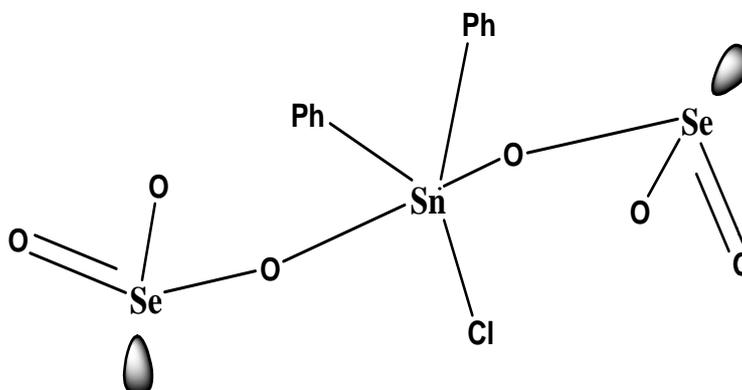
- $(Et_2NH_2)_3(SeO_3)_2SnPh_2Cl$  (B<sub>11</sub>)

$\nu_{NH_2} = (3049tF-2991tF)$ ,  $\delta_{NH_2} = (1013tF-1579F)$ ;  $(\nu_3 + \nu_1)SeO_4 = 831tF-729F$

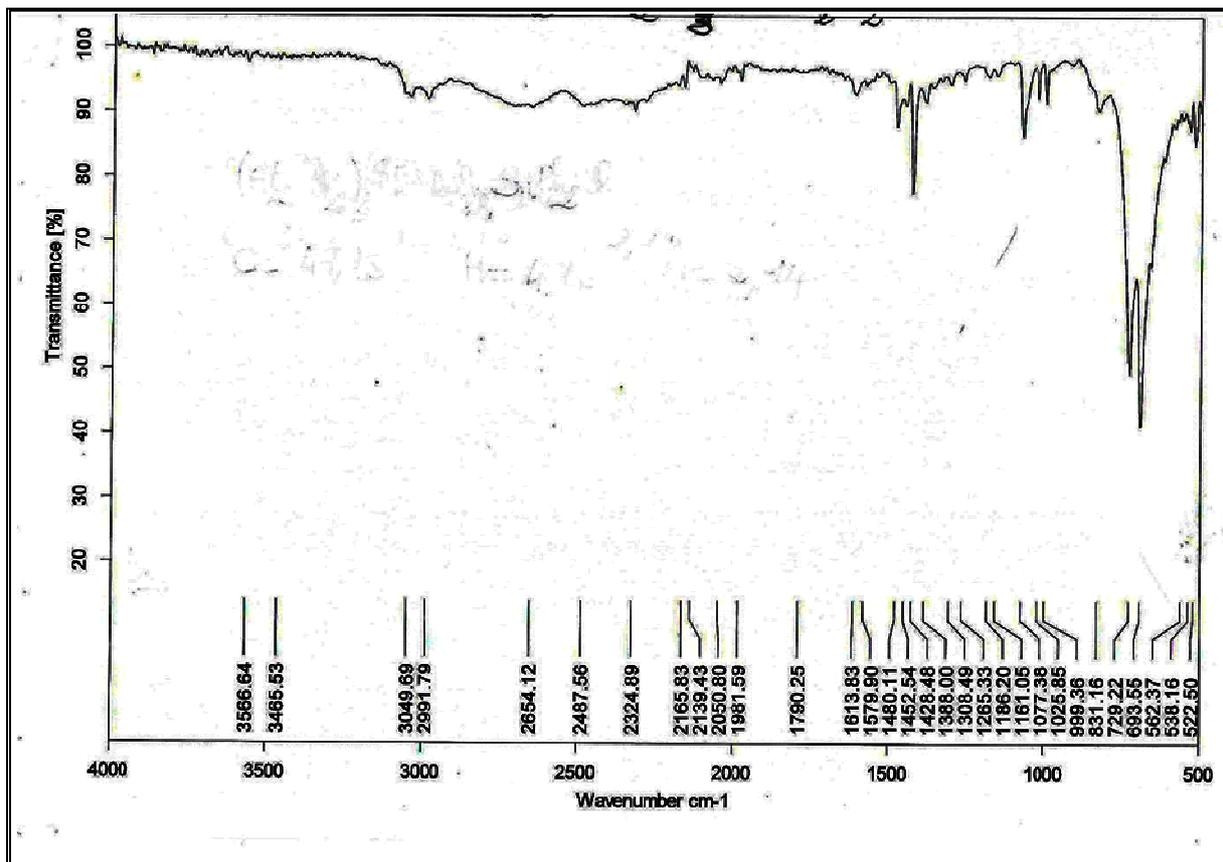
Considérons la figure I<sub>b11</sub>, le spectre infrarouge de B<sub>11</sub>.

Les bandes relatives à l'anion se superposent avec le doublet de SnPh<sub>3</sub> présent à 729 et 693 cm<sup>-1</sup>. L'absorption centrée vers 2500 cm<sup>-1</sup> est due aux liaisons hydrogène.

Nous proposons une structure dans laquelle le résidu SnPh<sub>2</sub>Cl est coordonné par deux ions sélénite monodentate comme dans le composé précédent.



**Figure b<sub>11</sub>**



**Figure I<sub>b11</sub>:** Spectre infrarouge de  $(Et_2NH_2)_3(SeO_3)_2SnPh_2Cl$

**NB :** Le composé  $(C_2H_5)_3N(SeO_3)_2SnPh_2Cl$  ( $B_{12}$ ) est isostructural à  $(Et_2NH_2)_3(SeO_3)_2SnPh_2Cl$ .

- $(Et_2NH_2)SeO_3 \cdot 2SnMe_2SeO_3 \cdot 4MeOH$  ( $B_{13}$ )

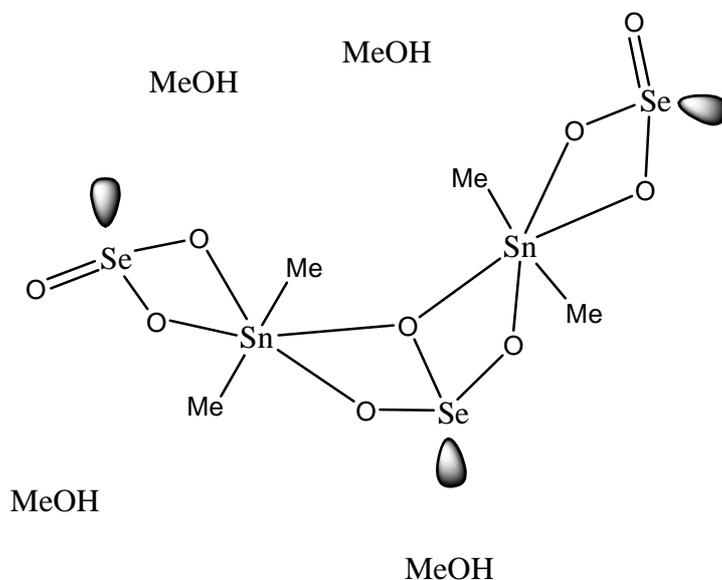
**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu_{NH_2} = (3055tF-2991tF)$ ,  $\delta_{NH_2} = 1601F$ ;  $(\nu_3 + \nu_1)SeO_3 = -780F-729F$ ;  $\nu_{asSnMe_2} = 580m$ ,  $\nu_{sSnMe_2} = 515ep$

Nous présentons sur la figure I<sub>b13</sub> le spectre infrarouge de  $B_{13}$

Le spectre ir de ce complexe présente une absorption vers 2900 cm<sup>-1</sup> due aux groupements NH<sub>2</sub> du cation mais aussi plusieurs bandes dans la zone de valence du sélénite. La bande  $\nu_{asSnMe_2}$  sous forme de bande forte à 533 cm<sup>-1</sup> alors que  $\nu_{sSnMe_2}$  est absente donc la présence d'un résidu SnMe<sub>2</sub> linéaire.

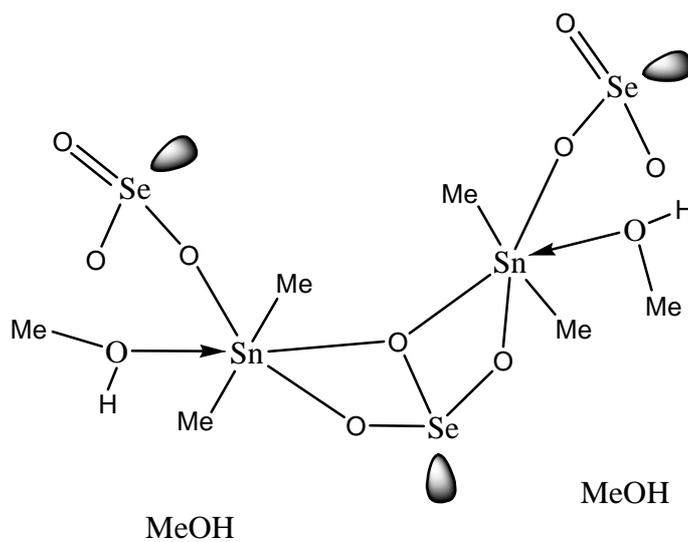
Les structures proposées pour  $(Et_2NH_2)SeO_3 \cdot 2SnMe_2SeO_3 \cdot 4MeOH$  sont aussi discrètes :

- une première structure avec un sélénite central bichélatant, les sélénites externes étant monochélatant (figure b<sub>13a</sub>) – les MeOH sont en réseau-

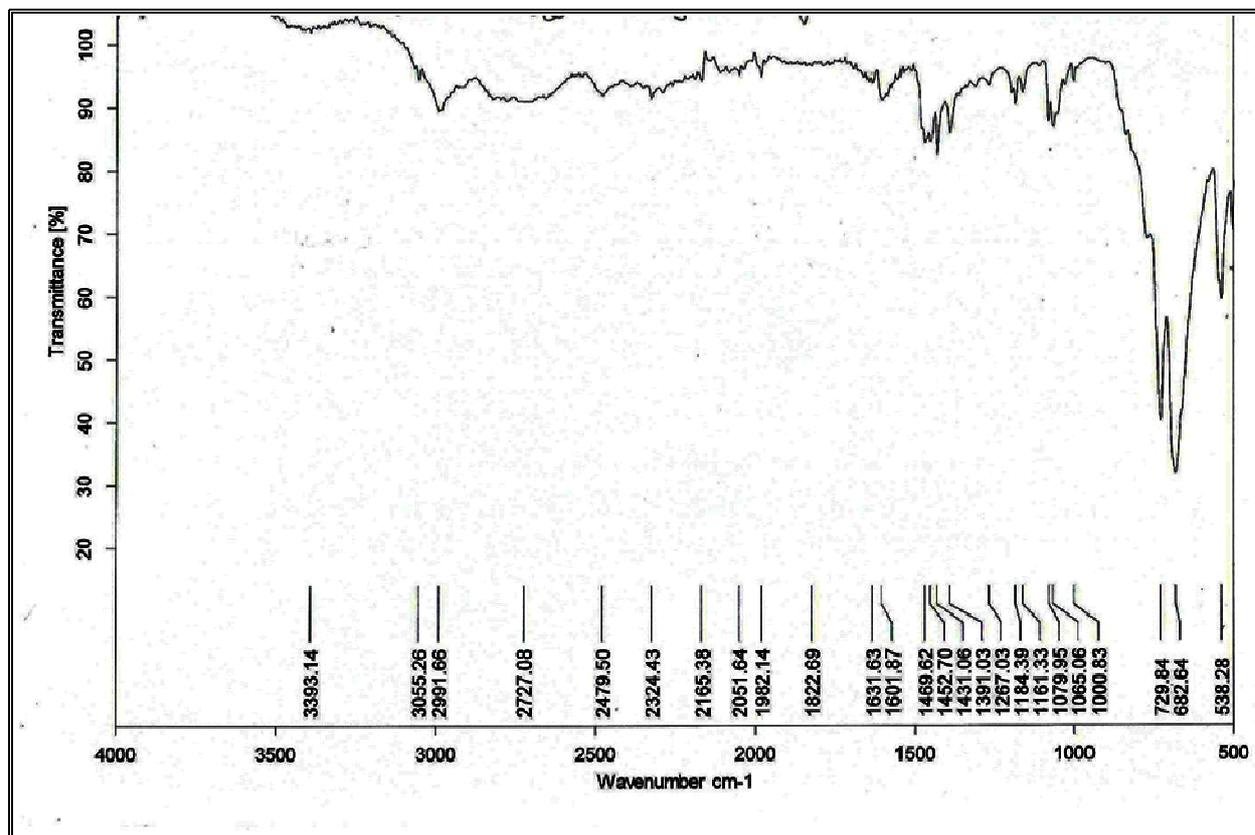


**Figure b<sub>13a</sub>**

- une deuxième structure avec une sélénite central bichélatant, les sélénites externes étant monodentate, deux des MeOH étant liés à Sn alors que les deux autres sont en réseaux. - L'environnement autour de l'atome d'étain est octaédrique (figure b<sub>13b</sub>).



**Figure b<sub>13b</sub>**



**Figure I<sub>b13</sub>.** Spectre infrarouge de  $(Et_2NH_2)SeO_3 \cdot 2SnMe_2SeO_3 \cdot 4MeOH$

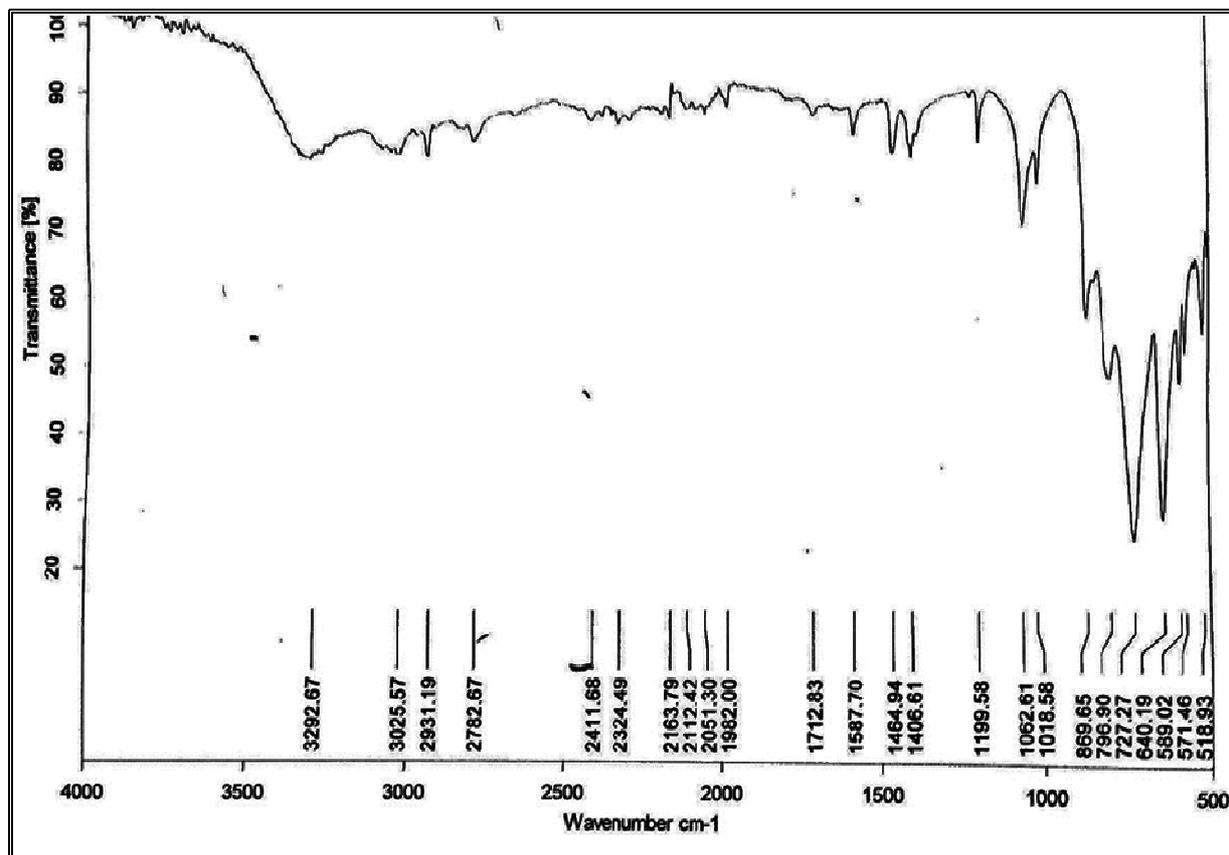
## 2 -4- Les composés sélénito d'addition contenant la molécule $SnMe_2Cl_2$

$(Cy_2NH_2)_2SeO_3 \cdot SnMe_2Cl_2$  (B<sub>14</sub>)

$(Cy_2NH_2)_2SeO_3 \cdot 2SnMe_2Cl_2$  (B<sub>15</sub>)

- $(Cy_2NH_2)_2SeO_3 \cdot SnMe_2Cl_2$  (B<sub>14</sub>)

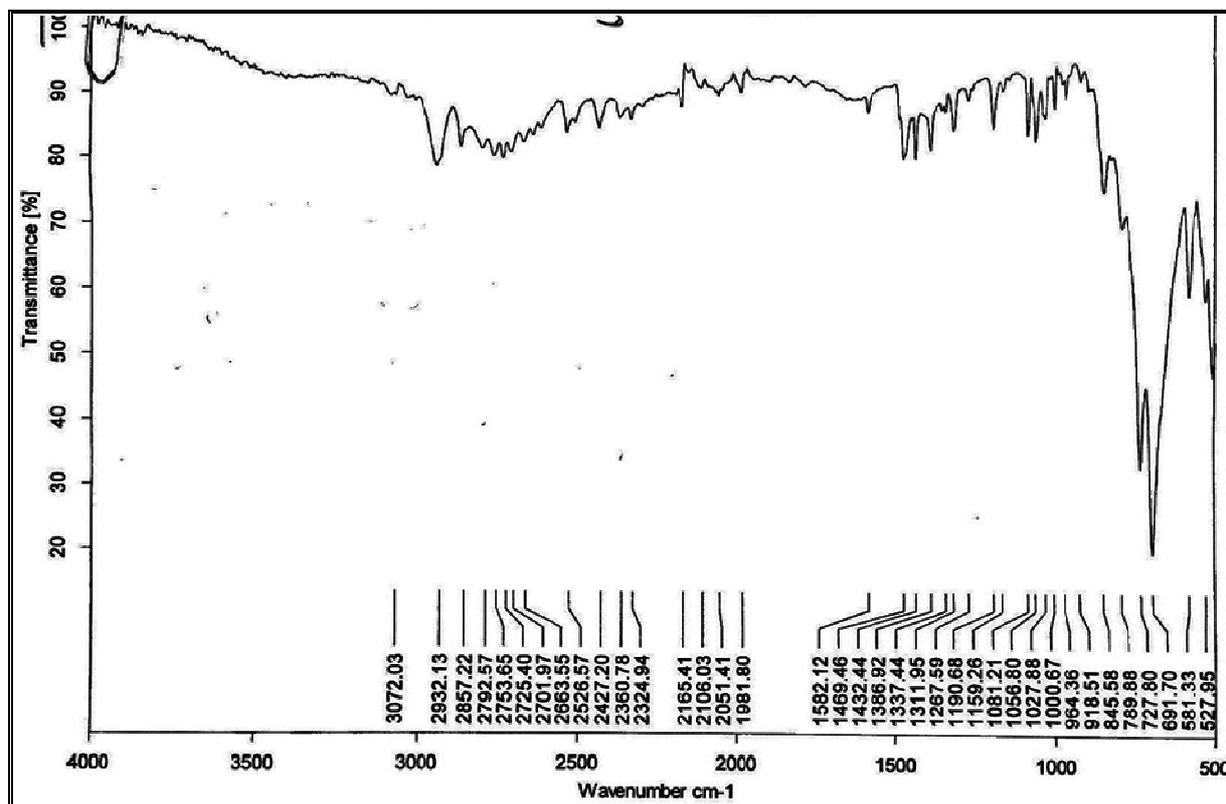
**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu_{NH_2} = (3025tF-2931tF)$ ,  $\delta_{NH_2} = (1587F)$ ;  $(\nu_3 + \nu_1)SeO_4 = 869tF-796tF-727F$ ;  $\nu_{asSnMe_2} = 571m$ ,  $\nu_{sSnMe_2} = 519m$



**Figure Ib<sub>14</sub>**: Spectre infrarouge de  $(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot \text{SnMe}_2\text{Cl}_2$

- $(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot 2\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  (B<sub>15</sub>)

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu\text{NH}_2 = (3072\text{tF}-2932\text{tF})$ ,  $\delta\text{NH}_2 = (1582\text{F})$ ,  $(\nu_3 + \nu_1)\text{SeO}_4 = 845\text{tF}-789\text{tF}-727\text{F}$ ;  $\nu\text{asSnMe}_2 = 581\text{m}$ ,  $\nu\text{sSnMe}_2 = 527\text{m}$

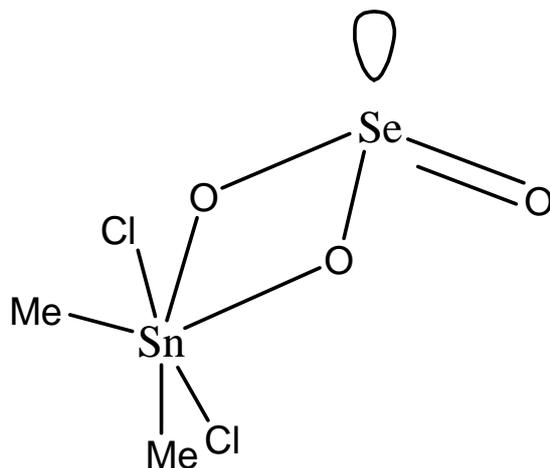


**Figure I<sub>b15</sub>** : Spectre infrarouge de  $(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot 2\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$

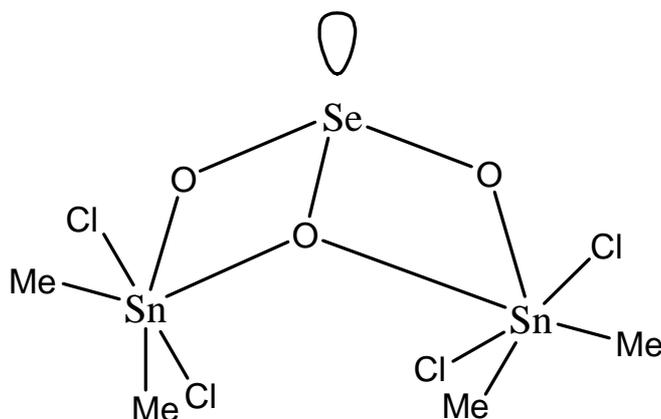
Nous présentons sur les figures I<sub>b14</sub> et I<sub>b15</sub> ci-dessus les spectres infrarouge de B<sub>14</sub> et B<sub>15</sub>.

Pour les composés mono- et dinucléaire contenant la molécule  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$ , on note la présence de plusieurs bandes de vibration de l'ion  $\text{SeO}_3^{2-}$  dans la région  $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  (comme dans le cas des complexes précédents). La bande de vibration symétrique  $\nu_s\text{SnMe}_2$  est difficilement repérable sur le spectre de B<sub>15</sub> alors qu'elle apparaît comme moyenne à  $515\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de B<sub>14</sub> révélant la présence d'un résidu  $\text{SnMe}_2$  non linéaire.

En considérant l'environnement octaédrique de l'anion  $[\text{SnMe}_2\text{Cl}_4]^-$  [87], une structure discrète est proposée avec un environnement cis octaédrique autour de l'étain. L'oxoanion est monochélatant ou bichélatant (figures b<sub>14</sub> et b<sub>15</sub>). La dissymétrie créée par la présence dans le plan de l'octaèdre de deux atomes d'oxygène d'un côté et deux atomes de chlore de l'autre explique la non linéarité du groupement  $\text{SnMe}_2$ .



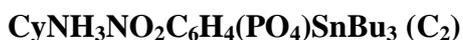
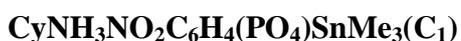
**Figure b<sub>14</sub>**



**Figure b<sub>15</sub>**

***NB :*** Dans ces composés, l'implication du cation par le biais de liaisons hydrogène de type N-H---O donne à chaque fois une architecture supramoléculaire

### 3- Complexes et dérivés organostanniques issus des sels (CyNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>) et (Bz<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

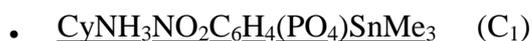


L'acide 4-Nitrophenylphosphorique, incolore est un précurseur de pigments endogènes ou exogènes souvent utilisés dans les transformations et mécanismes biologiques, aussi pour colorier des composés dans plusieurs domaines d'application. Dans le domaine enzymologique, il est particulièrement utilisé comme substrat [92-93]

Du point de vue cristallographique, la structure de  $2[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3]^+ [\text{4-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{O})\text{O}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été publiée pour la première fois dans les années 80 par Jones et al [94]. Des

structures de quelques complexes de coordination des métaux de transition contenant l'ion 4-nitrophenylphosphate comme ligand ont été par la suite isolés [93].

Nous avons pu isoler et étudier par spectroscopie infrarouge et RMN trois complexes organostanniques contenant l'ion  $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)]^-$ . L'étude cristallographique du complexe  $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_4(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a aussi été faite.



**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** ( $\nu_1 + \nu_3$ )  $\text{PO}_3=$  (1163F-983F);  $\nu_{\text{POC}}= 879 \text{ F}$ ;  $\nu_{\text{asSnMe}_3}=550\text{F}$   
 $\nu_{\text{sSnMe}_3}=520\text{ép}$   $\nu_{\text{NH}_3}=(2936\text{F}-2516\text{F})$

**Données RMN  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta= -43$

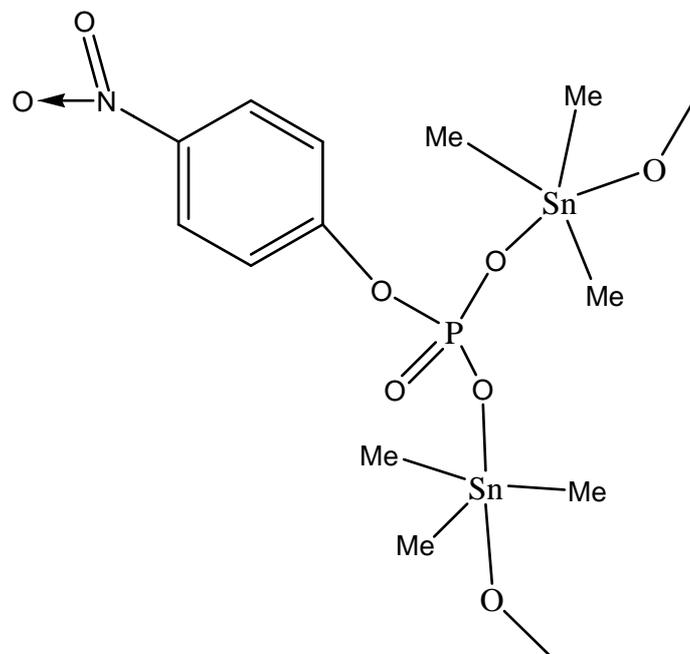
Nous présentons sur la figure I<sub>c1</sub> et II<sub>c1</sub> le spectre infrarouge et RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{C}_1$

Le spectre infrarouge de ce complexe présente plusieurs bandes dans la zone de valence de l'ion phosphate. L'absorption large centrée à  $2937 \text{ cm}^{-1}$  est dues aux liaisons hydrogène du cation.

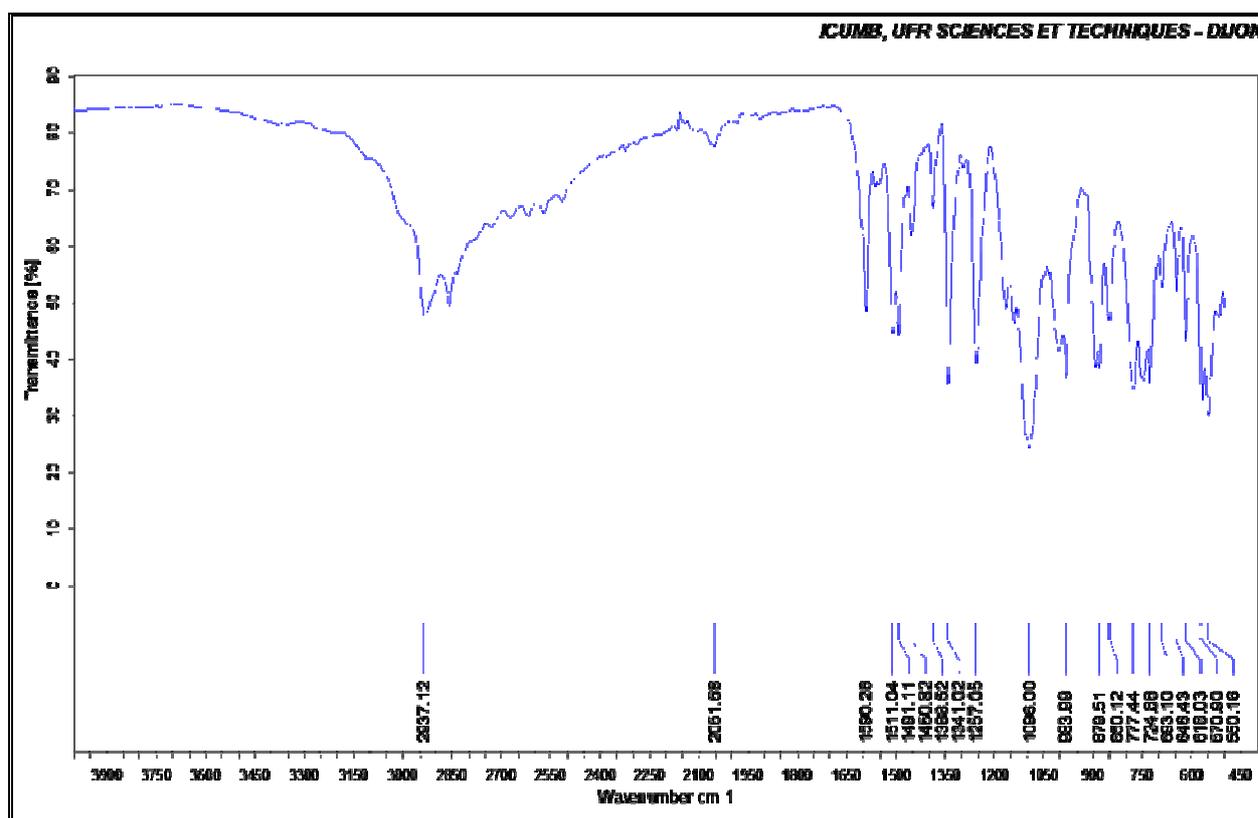
$\nu_{\text{asSnMe}_3}$  d'espèce E, apparait sous forme de doublet à  $570$  et  $550 \text{ cm}^{-1}$ . L'intensité faible de  $\nu_{\text{asSnMe}_3}$  montre que le résidu  $\text{SnMe}_3$  est plan.

La structure proposée est infinie avec un ligand bidentate. Le résidu  $\text{SnMe}_3$  est transcoordiné (figure c<sub>1</sub>).

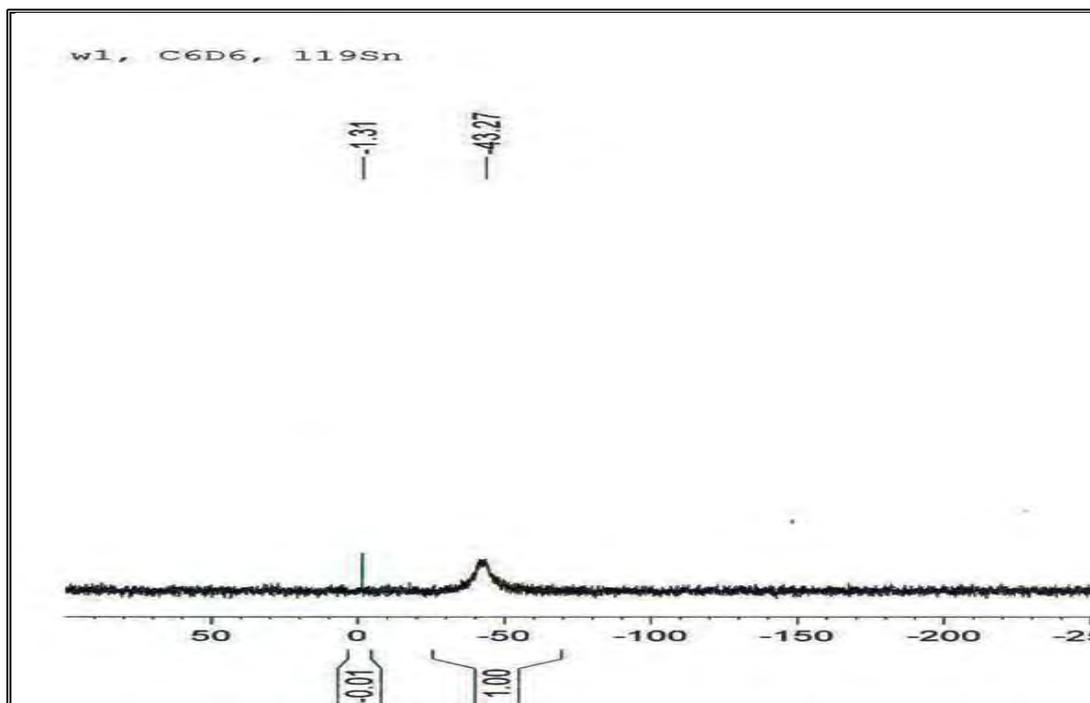
La valeur  $-43 \text{ ppm}$  du spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  nous rappelle les dérivés de 1,3-butadiène contenant  $\text{SnMe}_3$  avec une coordinence 4 de Sn publiés par Khan et co [77c]. Ces valeurs montrent ainsi une dissociation du complexe en solution.



**Figure c<sub>1</sub>**



**Figure I<sub>c1</sub>**. Spectre infrarouge de  $\text{CyNH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)\text{SnMe}_3$



**Figure II<sub>c1</sub>.** Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{CyNH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)\text{SnMe}_3$

- $\text{CyNH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)\text{SnBu}_3$  ( $\text{C}_2$ )

**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** ( $\nu_1 + \nu_3$ )  $\text{PO}_3 = (1155\text{F}-977\text{F})$ ;  $\nu_{\text{POC}} = 882\text{ F}$   $\nu_{\text{SnBu}_3} = 688\text{F}$   
 $\nu_{\text{SnBu}_3} = 643\text{m}$   $\nu_{\text{NH}_3} (2936\text{F}-2516\text{F})$

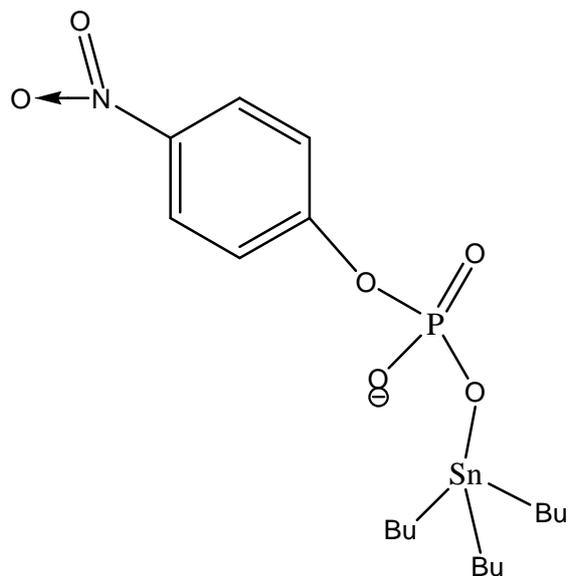
**Données RMN  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$  :**  $\delta = +144\text{ppm}$

Nous présentons sur la figure Ic<sub>2</sub> et Iic<sub>2</sub> le spectre infrarouge et RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{C}_2$

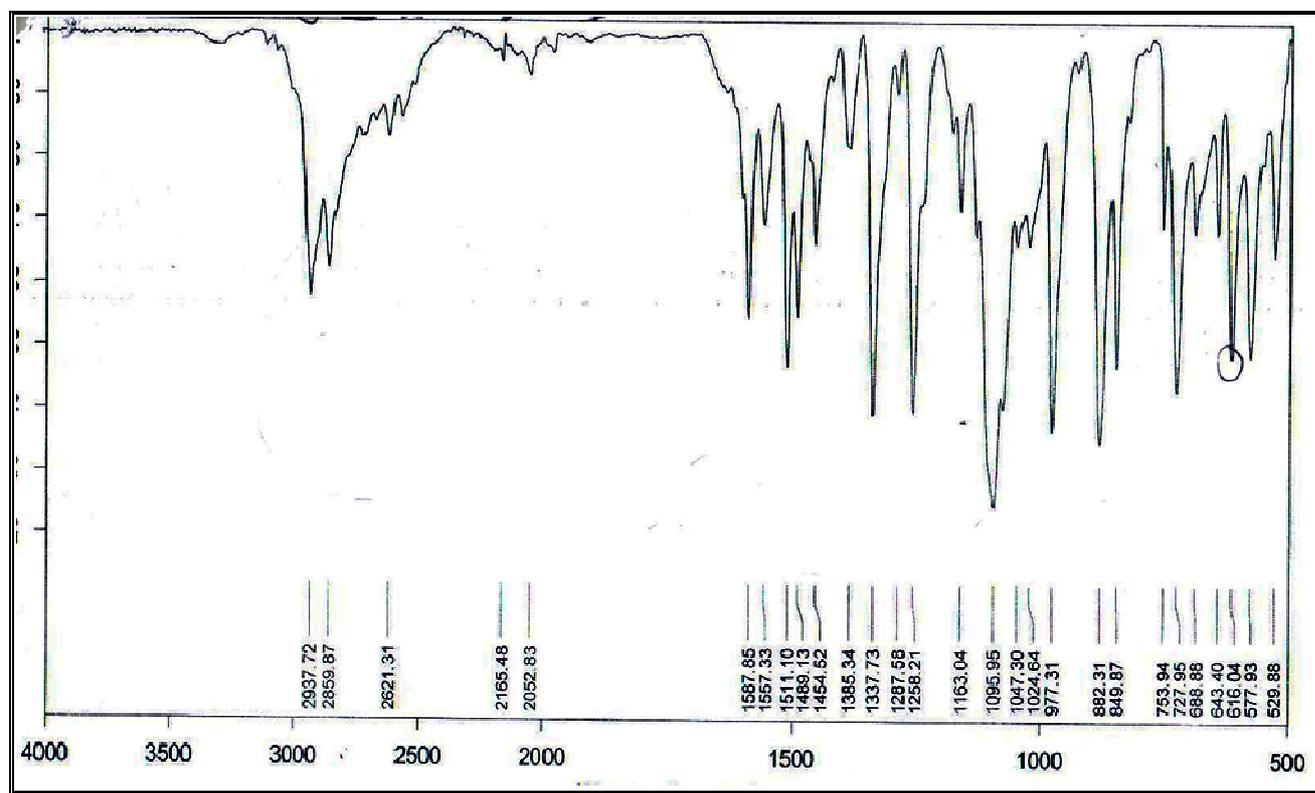
Le spectre infrarouge montre plusieurs bandes dans la zone de valence de l'oxoanion. L'absorption centrée à  $2900\text{ cm}^{-1}$  est due au groupement  $\text{NH}_3$  du cation. La  $\nu_{\text{SnBu}_3}$  apparaît à  $643\text{ cm}^{-1}$  sous forme de bande moyenne en accord avec un groupement  $\text{SnBu}_3$  non plan.

La structure proposée est discrète avec un ligand monodentate et un groupement  $\text{SnBu}_3$  monocoordiné (La taille des substituants butyl comparée à celle des méthyl dans les composés explique la difficulté association sous forme de chaîne d'où la structure discrète et monomère pour  $\text{C}_2$ ).

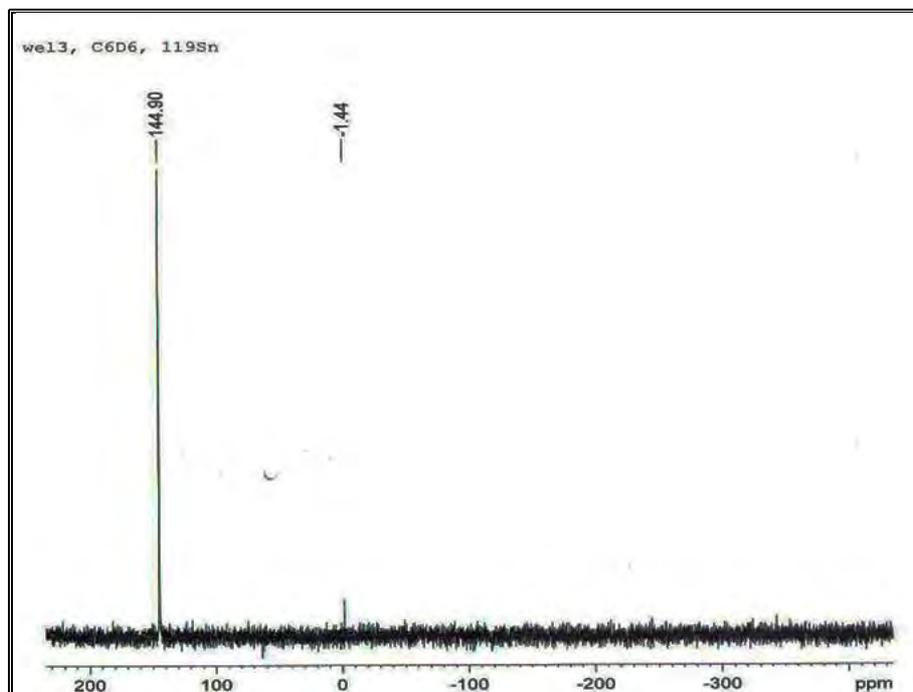
La valeur du signal sur le spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  en solution ( $+144\text{ ppm}$ ) montre un atome d'étain tétracoordiné. Rappelons, en littérature, les dérivés de type  $\text{QSnBu}_3$  ( $\text{Q} = \text{pNO}_2\text{C}_6\text{O}_4$  et  $\text{pBr-C}_6\text{H}_4$ ) publiés par Marchetti et co [77b] qui présentent des atomes d'étain tétracoordinés avec des valeurs  $\delta = +139\text{ ppm}$  et  $+135\text{ ppm}$  respectivement en accord avec le spectre infrarouge.



**Figure c<sub>2</sub>.**



**Figure l<sub>c2</sub>.** Spectre infrarouge de  $\text{CyNH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)\text{SnBu}_3$



**Figure II<sub>c2</sub>.** Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{CyNH}_3\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)\text{SnBu}_3$

- $(\text{Bz}_3\text{N})\text{HPO}_4\text{SnMe}_3\cdot\text{SnMe}_3\text{Cl}$  ( $\text{C}_3$ )

**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_{\text{OH}}$  (3066-2946)  $\delta_{\text{OH}}$  (1601-1582)m;  $(\nu_1 + \nu_3)\text{PO}_3=$  (1110tF-1074tF-995tF);  $\nu_{\text{POH}}= 858\text{tF}$  ;  $\nu_{\text{asSnMe}_3}= 547\text{m}$   $\nu_{\text{vsSnMe}_3}= -$

**Données RMN  $^{119}\text{Sn}$ :**  $\delta= -94$   $\delta= -227$

Nous présentons sur la figure I<sub>c3</sub> et II<sub>c3</sub> le spectre infrarouge et RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{C}_3$

Le spectre infrarouge présente plusieurs bandes dans la zone de valence de l'oxoanion.

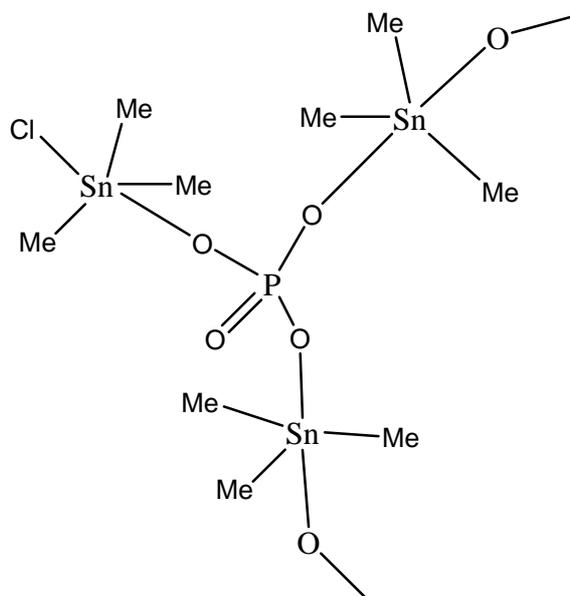
L'absorption autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations du groupement OH confirmées par l'absorption moyenne centrée à  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

Il est difficile de se prononcer sur l'attribution de  $\nu_{\text{vsSnMe}_3}$  vu la superposition de plusieurs bandes.

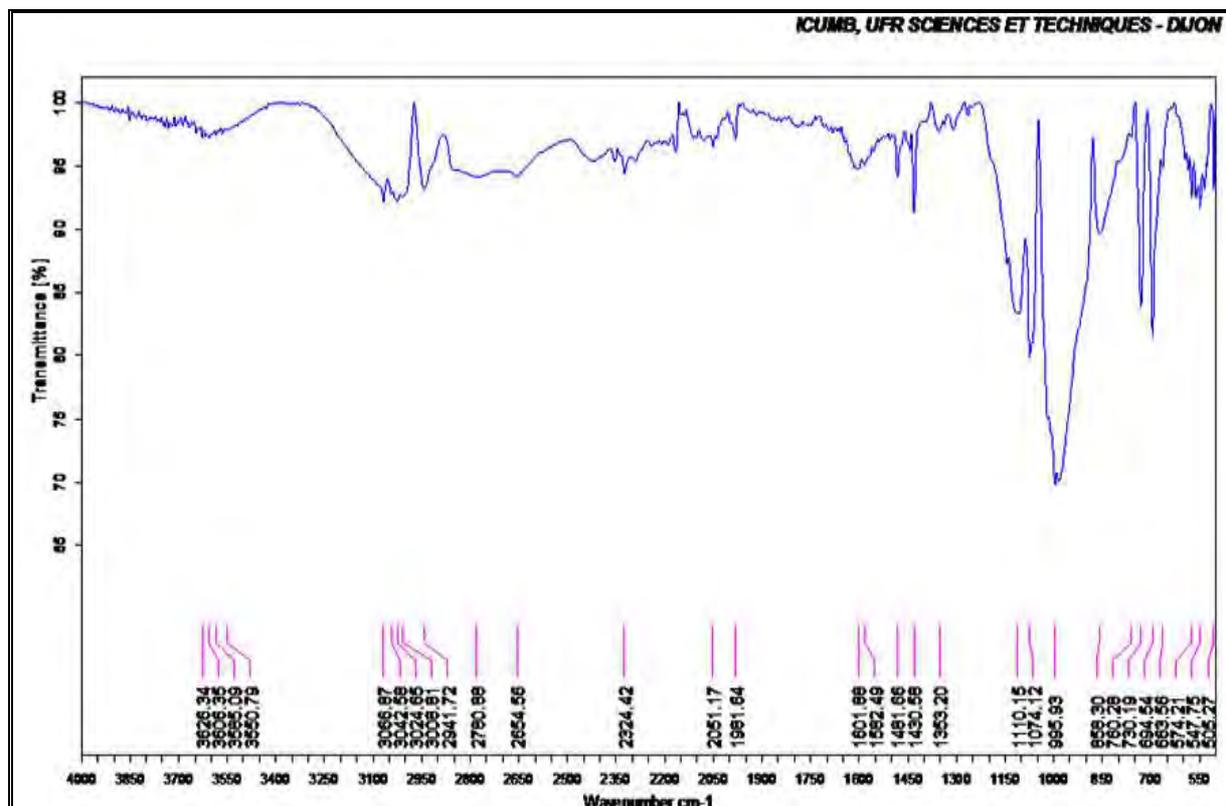
Le spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  étant pris dans le DMSO, aucune corrélation n'est possible avec les résultats infrarouge

Il montre une dissociation du complexe en solution et la formation de deux types d'atomes d'étain : un pic à  $-94\text{ ppm}$  qui montre un atome d'étain tétracoordiné et un autre à  $-227\text{ ppm}$  en accord avec un atome d'étain bipyramidal trigonal [77b, 91].

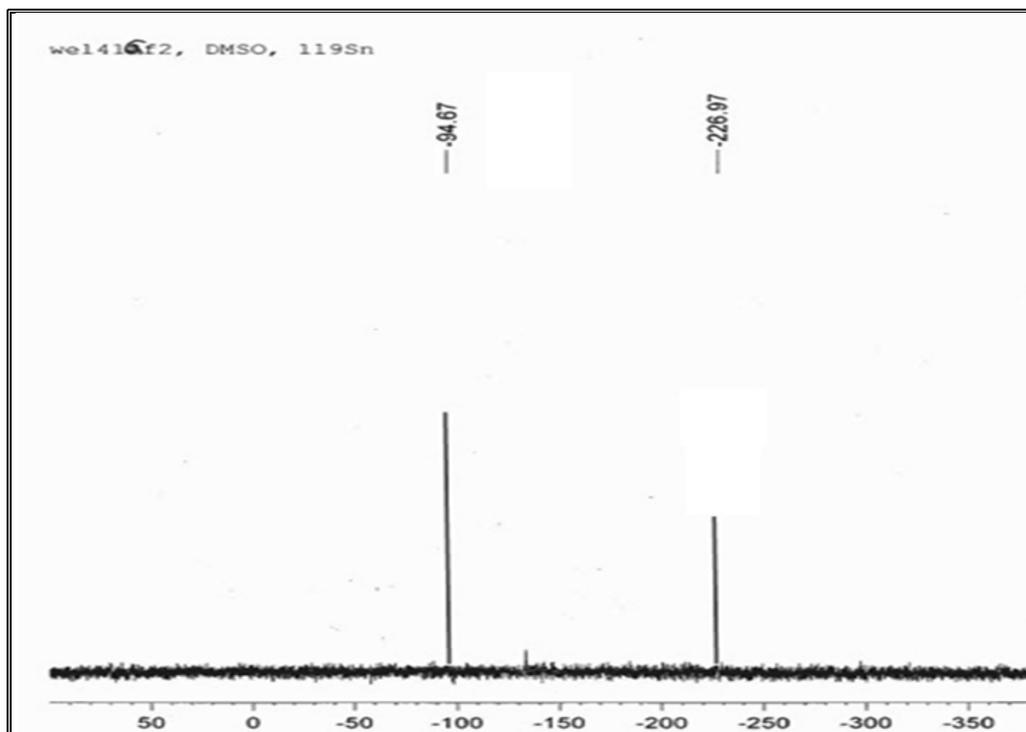
La structure proposée à l'état solide est une chaîne infinie de  $[\text{HPO}_4\text{SnMe}_3]^-$  sur laquelle vient se fixer une molécule de  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  comme dans  $\text{Bu}_4\text{NSO}_4\text{SnMe}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{Cl}$  publiée par Diop et al. [87].



**Schéma c<sub>3</sub>**



**Figure I<sub>c3</sub>**. Spectre infrarouge de  $(\text{Bz}_3\text{N})\text{HPO}_4\text{SnMe}_3 \cdot \text{SnMe}_3\text{Cl}$



**Figure II.c3.** Spectre RMN <sup>119</sup>Sn solution de (Bz<sub>3</sub>N)HPO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>.SnMe<sub>3</sub>Cl

#### 4-Complexe et dérivé oxalato



- SnBu<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (D<sub>1</sub>)

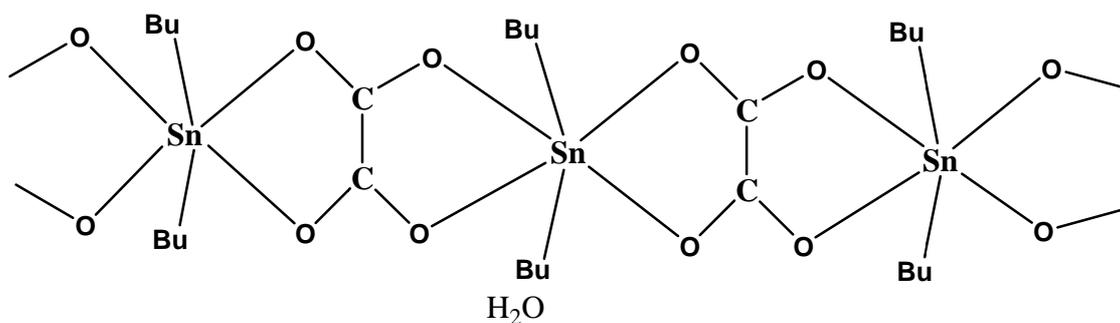
**Données IR (cm<sup>-1</sup>):** (ν<sub>1</sub> + ν<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>= 1681tF-1613tF ; ν<sub>as</sub>SnBu<sub>2</sub>=683F ; νSnBu<sub>2</sub> 580f

Nous présentons sur les figures Id<sub>1</sub> et IId<sub>1</sub> le spectre infrarouge et RMN <sup>119</sup>Sn du complexe D<sub>1</sub>.

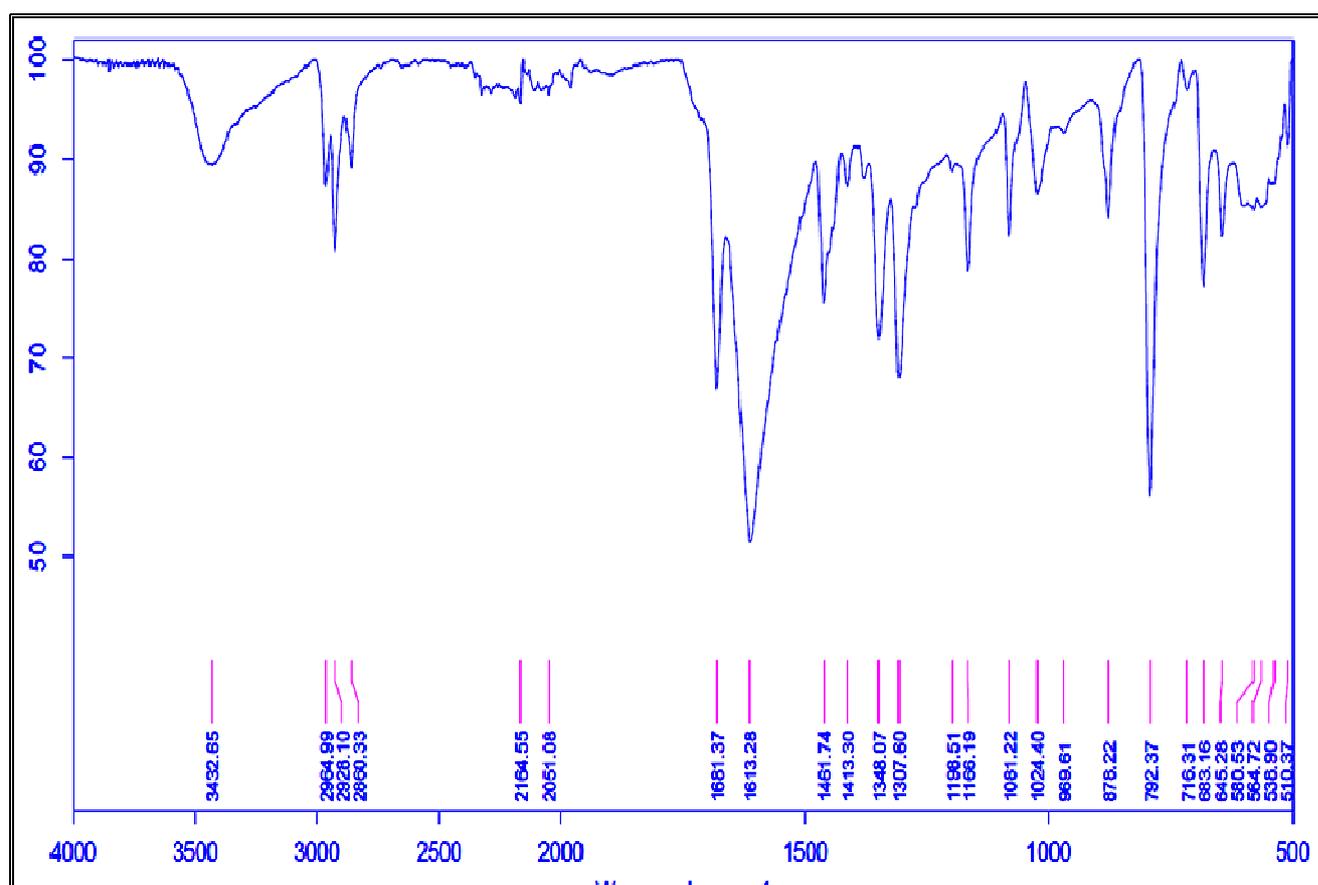
Ce spectre présent deux bandes larges à 1681 et 1613 cm<sup>-1</sup> dues aux vibrations de valence de l'ion oxalate. La vibration de valence antisymétrique apparait forte à 683 cm<sup>-1</sup> alors que ν<sub>s</sub>SnBu<sub>2</sub> attendue à 617 cm<sup>-1</sup>n'est pas visible d'où le résidu SnBu<sub>2</sub> est linéaire.

La structure proposée pour C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SnBu<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O est une chaine infinie ; les ions oxalates étant bichélatantet l'environnement autour de l'étain étant trans octaédrique (figure d<sub>1</sub>).

-La molécule d'eau est en réseau-



**Figure d<sub>1</sub>**



**Figures I<sub>d1</sub>** Spectre infrarouge de C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SnBu<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O

- CyNH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl (D<sub>2</sub>)

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):** ν<sub>NH<sub>3</sub></sub>= (3070-2955)L, δ<sub>NH<sub>3</sub></sub>= (1627m-1556m) (ν<sub>1</sub> + ν<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>= 1556tF-1625tF ; ν<sub>as</sub>SnMe<sub>2</sub>=586F ; ν<sub>s</sub>SnMe<sub>2</sub>= 549 m

**Données RMN (ppm):** <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ= -608

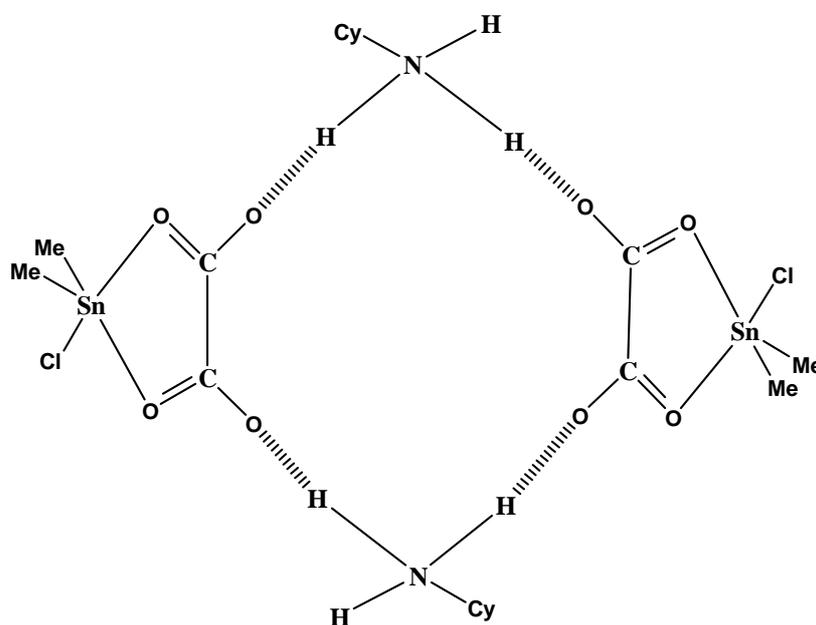
Nous présentons sur la figure I<sub>d2</sub> et II<sub>d2</sub> le spectre infrarouge et RMN <sup>119</sup>Sn du complexe D<sub>2</sub>.

Le spectre infrarouge de ce complexe présente des bandes intenses dans la zone de valence de l'oxalate. L'absorption centrée à  $2950\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations du groupement  $\text{NH}_3$  du cation.

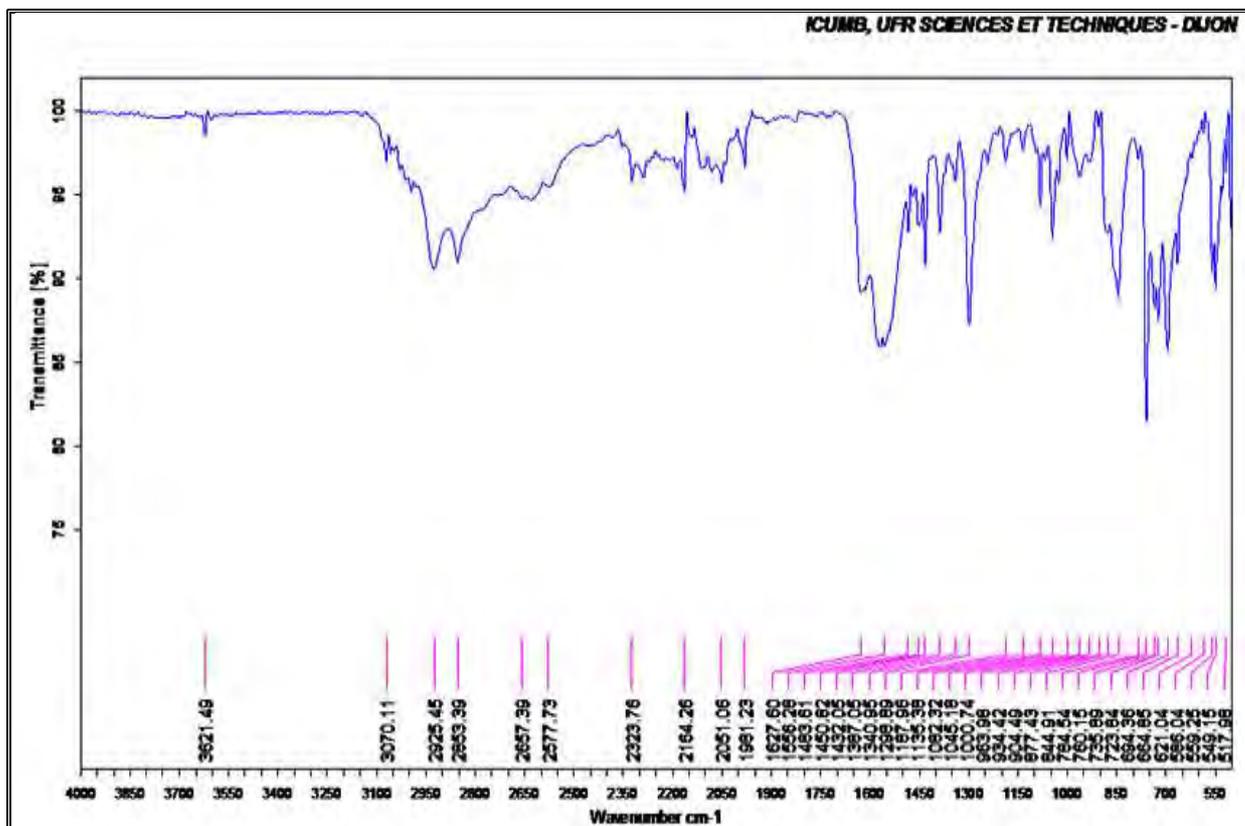
Il est difficile de se prononcer sur  $\nu_{\text{SnMe}_2}$  par la présence de plusieurs bandes dans la zone. La structure proposée est un dimère avec des ions oxalate monochélatant. Le résidu  $\text{SnMe}_2\text{Cl}$  est monochélaté. Les monomères sont reliés par les cations via des liaisons hydrogène  $\text{NH}\cdots\text{O}$ .

Cette structure centrosymétrique ressemble à celle de  $\text{Cy}_2\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{SnPh}_3$  publiée par Ng et Rae [95].

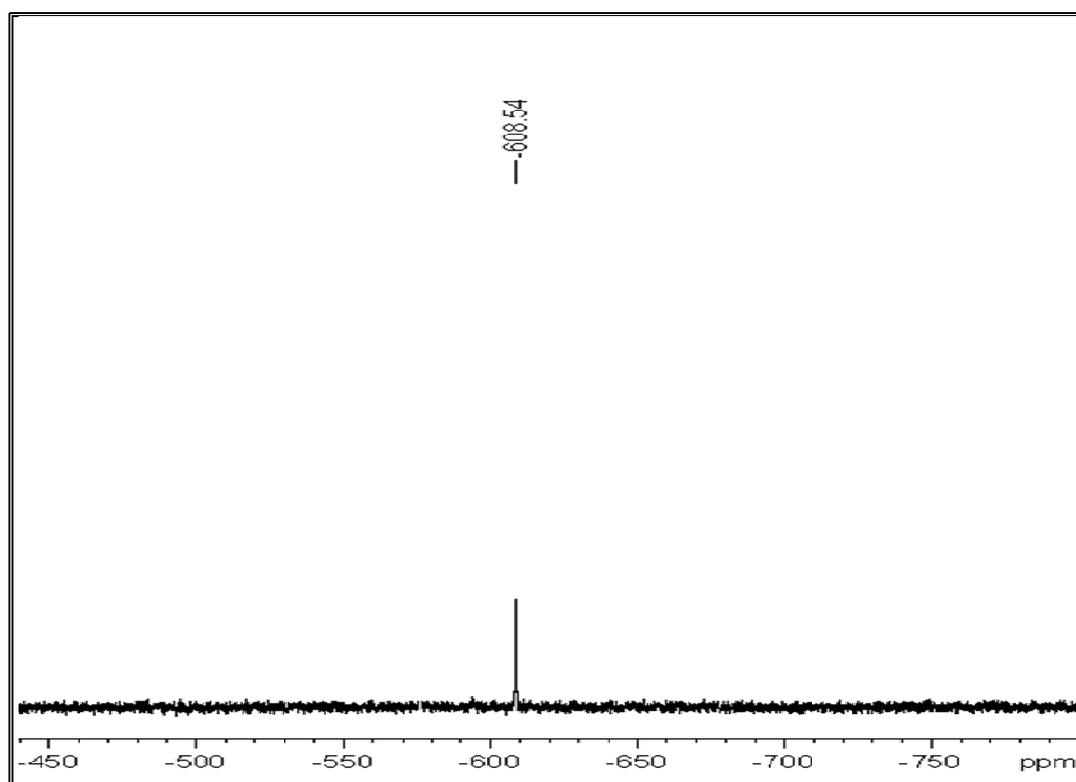
La valeur très grande du déplacement chimique sur le spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  montre une dissociation et la formation d'un autre type de molécule.



**Figure d<sub>2</sub>**



**Figures Id<sub>2</sub>.** Spectre infrarouge de  $\text{CyNH}_3\text{C}_2\text{O}_4\text{SnMe}_2\text{Cl}$



**Figures Id<sub>2</sub>.** Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{CyNH}_3\text{C}_2\text{O}_4\text{SnMe}_2\text{Cl}$

## Chapitre II. ETUDE PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET MÖSSBAUER

L'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  et ses ions dérivés substitués notamment phosphonate  $\text{HPO}_3^{2-}$  constituent une série de bases de Lewis classiques, longtemps étudiés par les groupes de recherche en Chimie de Coordination pour les intéressants complexes qu'ils produisent avec les métaux. Dans notre équipe, plusieurs de nos prédécesseurs ont apporté une contribution significative à l'étude des interactions de ces ions avec des composés organostanniques en présence de cations ammonium. Nous présentons ici l'étude spectroscopique-infrarouge et Mössbauer- de sept (07) complexes et dérivés contenant les anions phosphate et phosphonate et les structures proposées sur la base de ces études.

### 1- Complexes et dérivés phosphato

Les spectres infrarouge et Mössbauer de ces complexes phosphato notés  $F_1$ ,  $F_2$  sont représentés sur les figures  $I_{fn}$  et  $II_{fn}$ ; les structures proposées sur la base des interprétations spectroscopiques sont représentées aux figures  $f_1$  et  $f_2$ .



- $\text{H}_2\text{enPO}_4\text{SnPh}_3$  (F<sub>1</sub>)

**Données IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu\text{NH}_3^+$  (3450-2600)  $\delta\text{NH}_3^+$  (1650F-1580F)  $\nu\text{PO}_4$  (1076tF-1021tF-997tF, 952tF)

**Données Mössbauer (mms<sup>-1</sup>):**  $\delta=1,27$   $\Delta E=3,99$   $\Gamma=0,96$

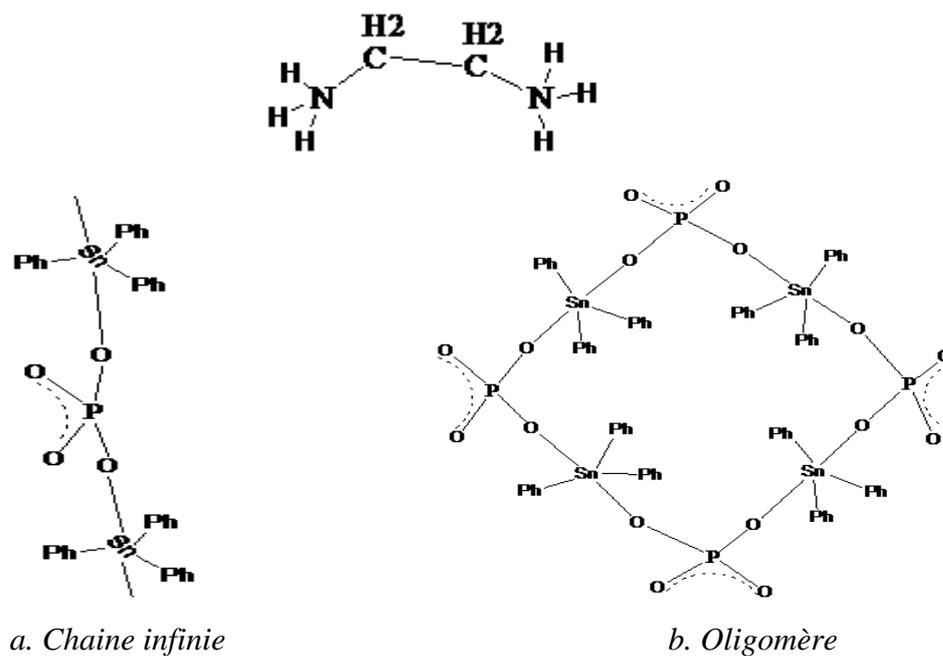
Nous présentons sur la figure  $I_{f1}$  et  $II_{f1}$  le spectre infrarouge et Mössbauer du complexe  $F_1$

La zone de valence de l'ion phosphate présente quatre bandes entre 950 et 1080  $\text{cm}^{-1}$ .

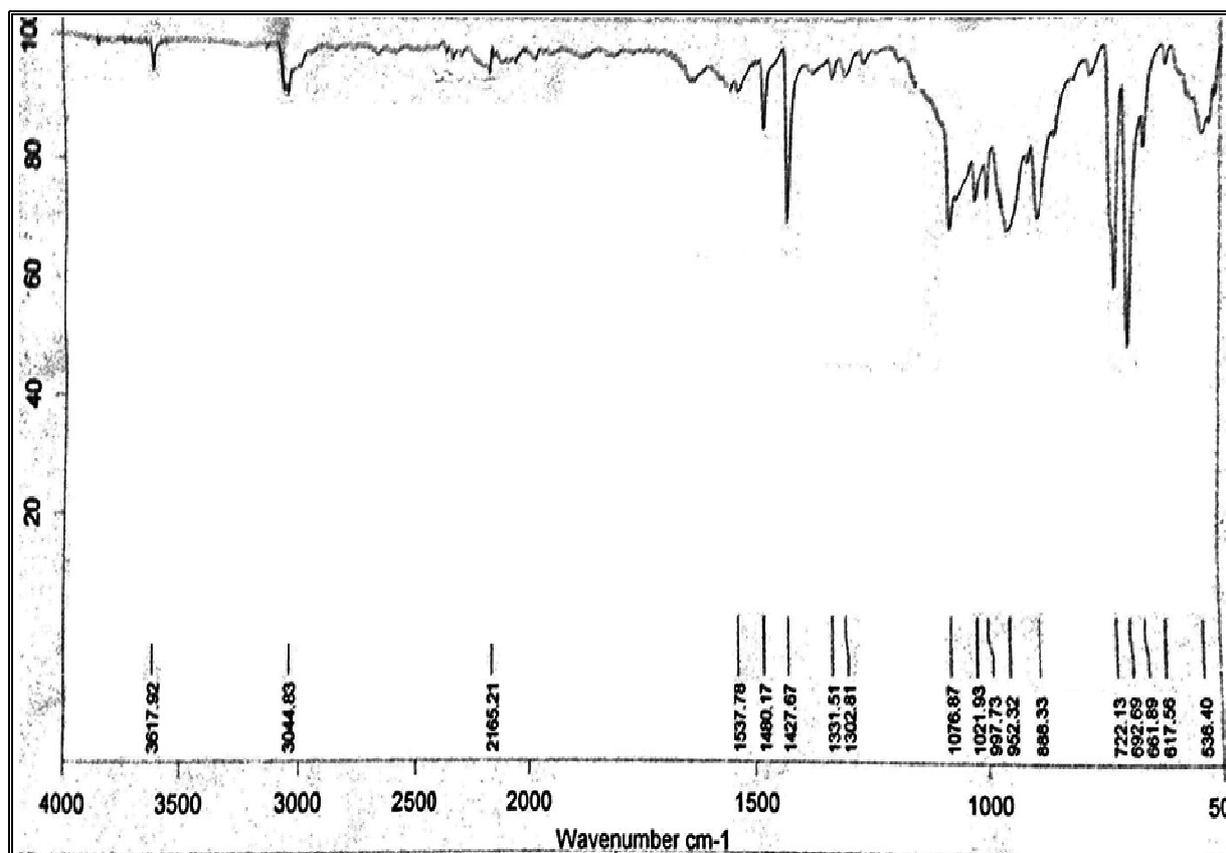
Nous observons aussi sur le spectre une absorption centrée à 3044  $\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations  $\nu\text{NH}_3$ .

La valeur de l'éclatement quadrupolaire de ce composé ( $\Delta E=3,99$   $\text{mms}^{-1}$ ) indique la présence d'un résidu  $\text{SnPh}_3$  transcoordiné [73]. La structure proposée est une chaîne infinie ou un oligomère en considérant l'ion complexe  $[\text{PO}_4(\text{SnPh}_3)]^{2-}$ . L'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  est bidentate et l'environnement autour de l'étain central trans bipyramidal trigonal. Nous avons arbitrairement représenté un tétramère parmi tous les autres oligomères possibles qui conviennent parfaitement. Il ya des possibilités d'interactions de type  $\text{NH}-\text{O}$  entre les

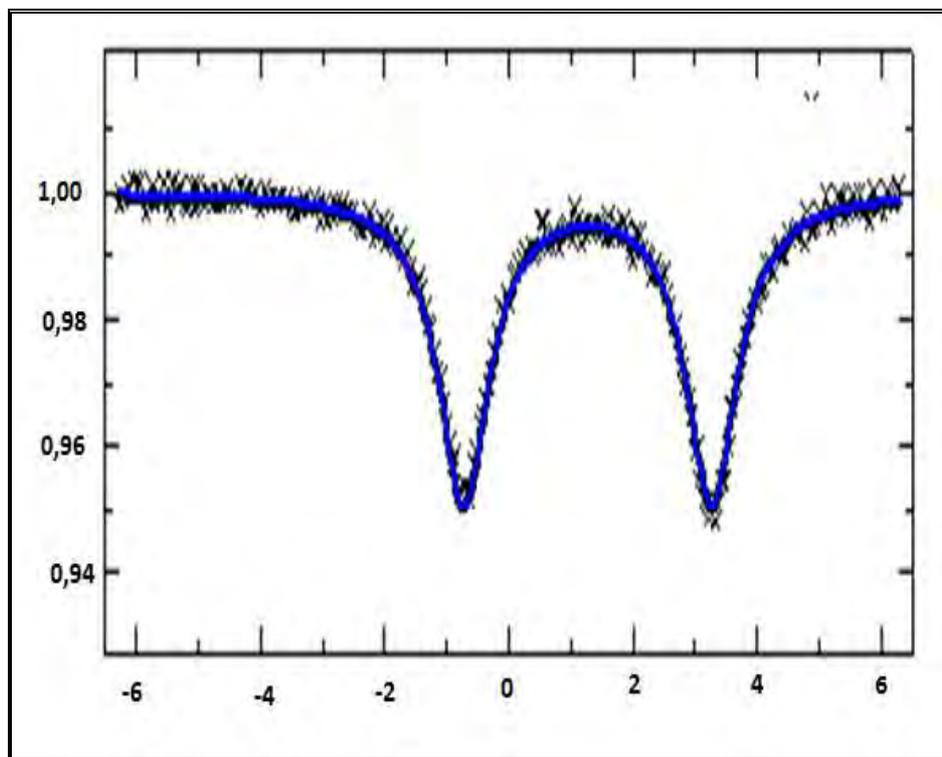
cations en  $\text{NH}_2^{2+}$  et les oxygènes de l'anion ce qui conduit à une architecture supramoléculaire [42].



**Figure f<sub>1</sub> :**



**Figure If<sub>1</sub>.** Spectre infrarouge de  $\text{H}_2\text{enPO}_4\text{SnPh}_3$



**Figure If<sub>1</sub>**: Spectre Mössbauer de H<sub>2</sub>enPO<sub>4</sub>SnPh<sub>3</sub>

- H<sub>2</sub>enPO<sub>4</sub>(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (F<sub>2</sub>)

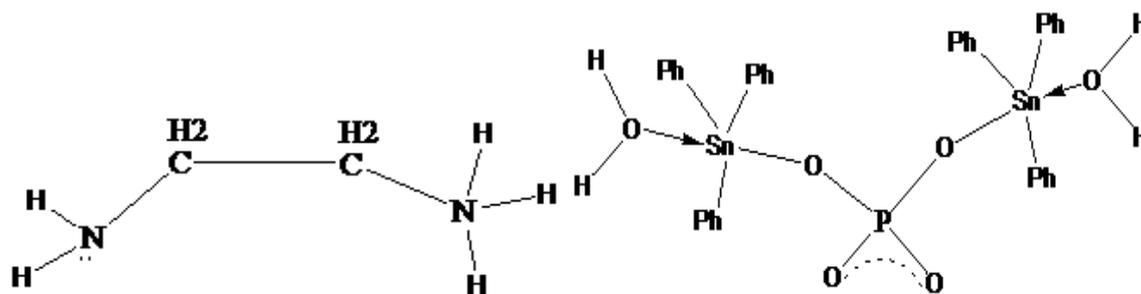
**Données IR (cm<sup>-1</sup>):** (νNH<sub>2</sub><sup>+</sup> + νNH<sub>3</sub><sup>+</sup> + νOH<sub>2</sub>) = (3428-2282)ép, (δNH<sub>2</sub><sup>+</sup> + δNH<sub>3</sub><sup>+</sup> + δOH<sub>2</sub>) = (1634F-1580F), νPO<sub>4</sub> (1054L)

**Données Mössbauer (mms<sup>-1</sup>):** δ=1,19 ΔE=2,96 Γ=0,98

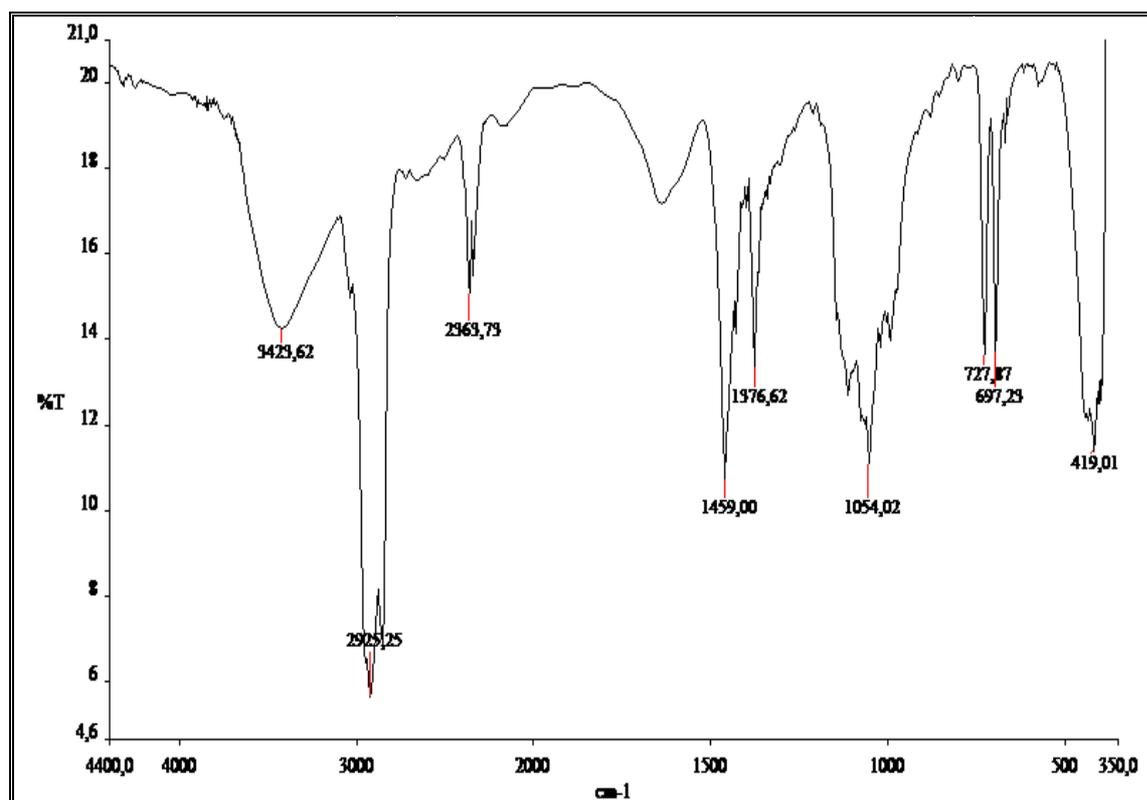
Nous présentons sur les figures If<sub>2</sub> et If<sub>2</sub> le spectre infrarouge et Mössbauer du complexe B<sub>2</sub>. Le spectre infrarouge présente une absorption large autour de 1054 cm<sup>-1</sup> dans la zone de valence de l'ion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et une autre autour de 3400 cm<sup>-1</sup> due aux vibrations des groupements NH<sub>2</sub> et OH.

La valeur de l'éclatement quadripole (ΔE=2,96 mms<sup>-1</sup>) montre la présence d'un résidu SnPh<sub>3</sub> trans coordonné dans ce dérivé selon Platt co [73]. Si nous considérons la molécule d'eau comme coordonnée, nous obtenons deux unités SnPh<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O liées à PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> conduisant la structure reportée sur la figure f<sub>2</sub>. L'absorption large sur le spectre infrarouge centrée 2500cm<sup>-1</sup> permet de conclure à la présence de liaisons hydrogène fortes entre NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et l'ion complexe [PO<sub>4</sub>(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> ce qui peut conduire à une structure supramoléculaire. L'environnement autour de l'étain central est trans bipyramidal trigonal et l'anion se comporte comme un ligand bidentate.

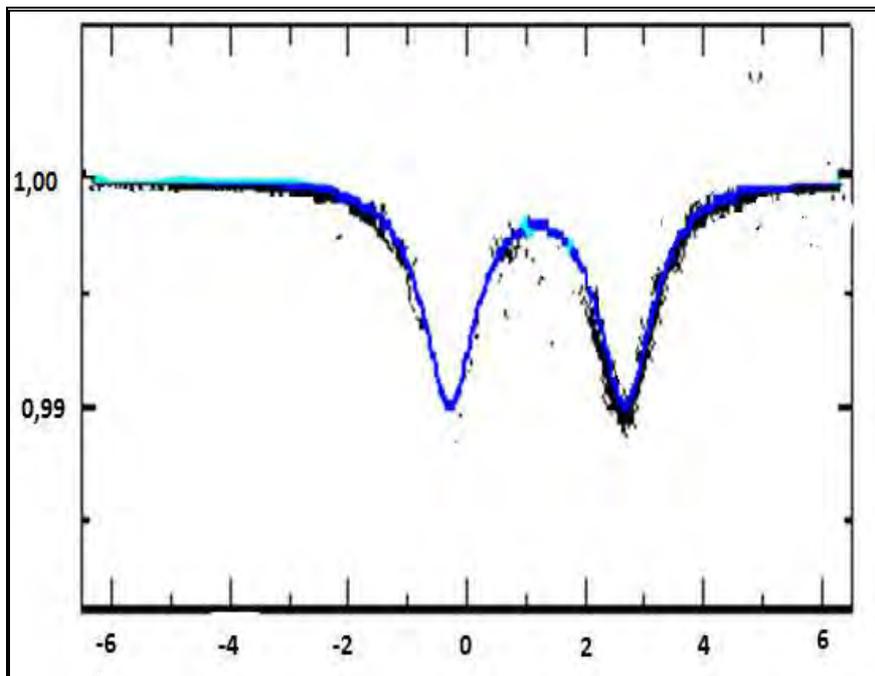
Remarque : La symétrie Td de l'oxoanion est due aux liaisons H type NH---O formées à partir des deux atomes d'oxygènes non coordonnés de l'anion et les atomes d'hydrogène du groupement NH<sub>3</sub> du cation, le spectromètre ne sachant pas faire la différence entre un atome d'oxygène impliqué dans une liaison sigma d'un atome d'oxygène impliqué dans une liaison hydrogène.



**Figure f<sub>2</sub>**



**Figure I<sub>f2</sub>**. Spectre infrarouge de  $\text{HenPO}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



**Figure II<sub>f2</sub>.** Spectre Mössbauer de  $\text{HenPO}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## 2- Complexes et dérivés hydrogénophosphato

L'aspect substitué du phosphate rend impossible l'application de la théorie des groupes à la spectroscopie infrarouge pour déterminer le groupe ponctuel de ce ligand.

Nous étudions ici deux complexes hydrogénophosphato notés  $F_3$ ,  $F_4$ . Les spectres infrarouge et Mössbauer de ces complexes et dérivés sont représentés sur les figures If<sub>n</sub> et IIf<sub>n</sub> ( $n=3, 4$ ) et les structures proposées sont représentées sur les figures f<sub>n</sub> ( $n=3, 4$ ).



- $\text{HPO}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot \text{SnPh}_3\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**F<sub>3</sub>**)

**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_{\text{OH}} 3360\text{F}$ ,  $\delta_{\text{OH}} 1600\text{m}$ ,  $\nu_{\text{PO}_3} = 1076\text{tF} - 1030\text{F}$ ,  $\nu_{\text{HPO}} = 990\text{F}$

**Données Mössbauer ( $\text{mms}^{-1}$ ):**  $\delta_1 = 1,27$   $\Delta E_1 = 3,39$   $\Gamma_1 = 0,87$   $A_1 = 33$   $\delta_2 = 1,22$   $\Delta E_2 = 2,61$   
 $\Gamma_2 = 1,04$   $A_2 = 66$

Nous présentons sur la figure If<sub>3</sub> et IIf<sub>3</sub> le spectre infrarouge et Mössbauer du complexe  $F_3$

Le spectre infrarouge présente une bande large autour de  $1076\text{ cm}^{-1}$  dans la zone de valence du phosphate mais aussi dans la zone de vibration de NH et OH.

L'ion phosphate étant monosubstitué, la théorie des groupes ne peut pas déterminer sa symétrie. La bande large et intense centrée à  $1076\text{ cm}^{-1}$  appartient à l'anion phosphate, la bande moyenne à  $2080\text{ cm}^{-1}$  est due à  $\text{SCN}^-$  alors que le résidu  $\text{SnPh}_3$  se manifeste par le doublet intense à  $727$  et  $694\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre Mössbauer montre deux types d'atomes d'étain dans le rapport 2 : 1: un dont l'éclatement quadrupolaire  $\Delta E=3,39\text{ mms}^{-1}$ , son environnement est trans bipyramidal trigonal (c'est à dire un résidu  $\text{SnPh}_3$  trans coordiné plan) et un autre atome d'étain pour lequel  $\Delta E=2,61\text{ mms}^{-1}$  (son environnement est alors tétraédrique d'où un résidu  $\text{SnPh}_3$  monocoordiné non plan). La structure proposée est discrète avec un ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  tri-unidentate (figure f<sub>3</sub>).

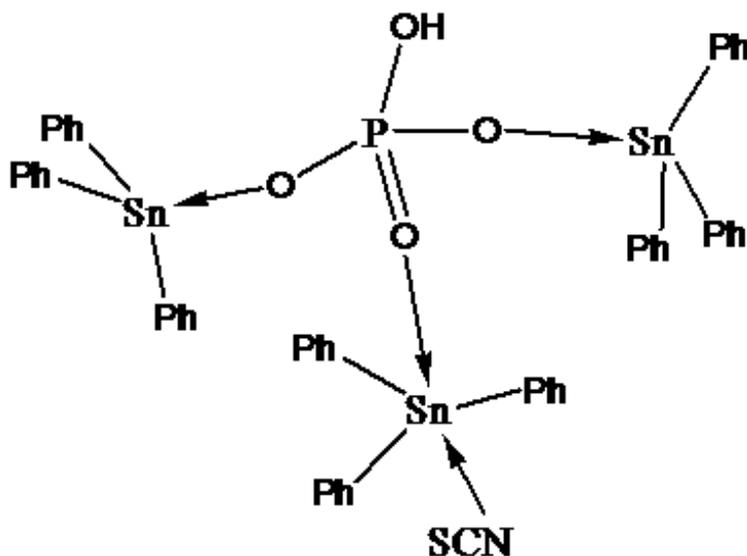
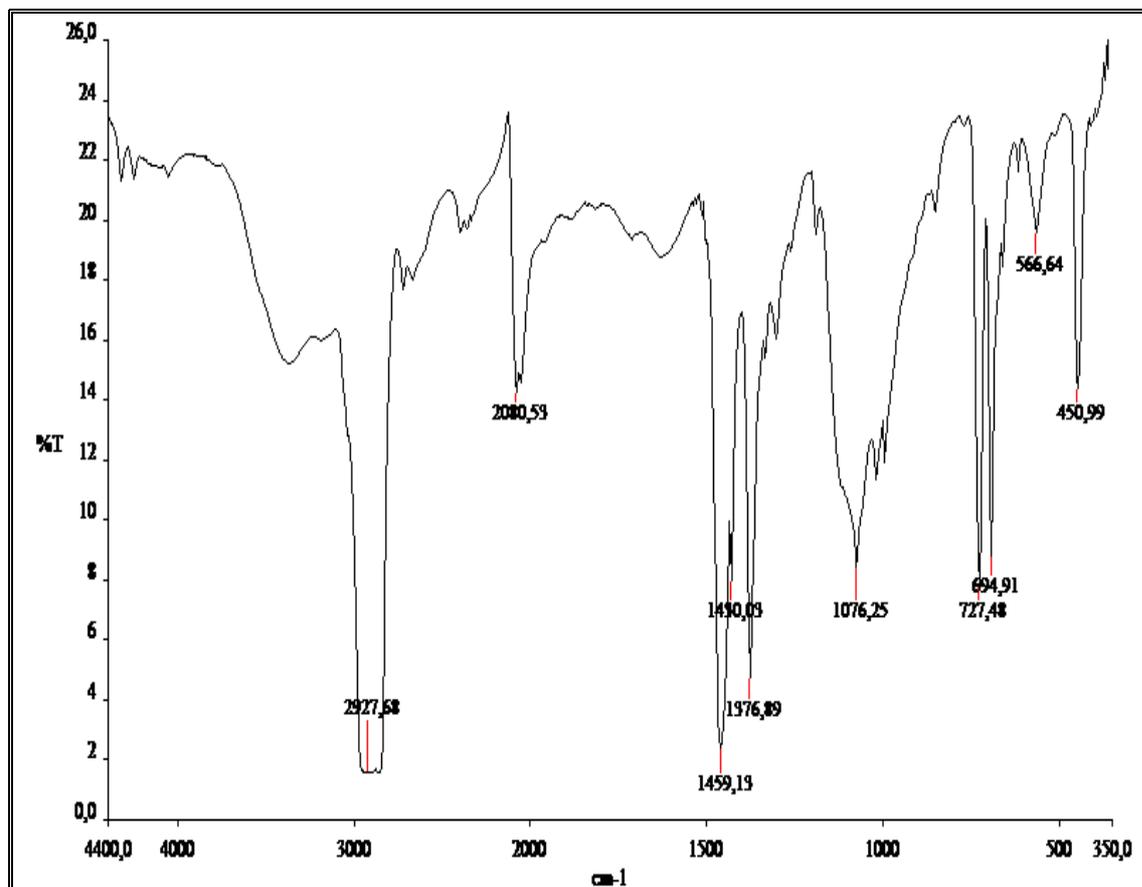


Figure f<sub>3</sub>



**Figure If<sub>3</sub>**: Spectre infrarouge de  $\text{HPO}_4(\text{SnPh}_3)_2\text{SnPh}_3\text{SCN}$

- $\text{Et}_4\text{NHPO}_4\text{SnPh}_3(\text{F}_4)$

**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu\text{OH}$  3048F,  $\nu\text{PO}_3 = 1075\text{tF}-1025\text{F}-1000\text{m}$ ,  $\nu\text{POH}=954\text{m}$

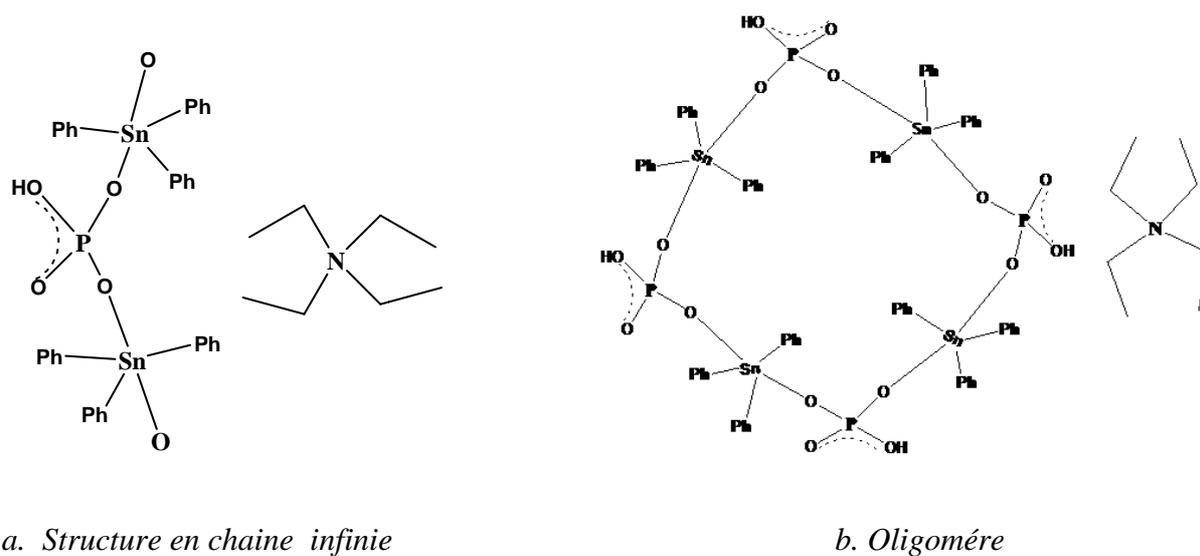
**Données Mössbauer ( $\text{mms}^{-1}$ ):**  $\delta=1,23$   $\Delta E=2,93$   $\Gamma=0,92$

Nous présentons sur la figure If<sub>4</sub> et Iif<sub>4</sub> le spectre infrarouge et Mössbauer du complexe F<sub>4</sub>.

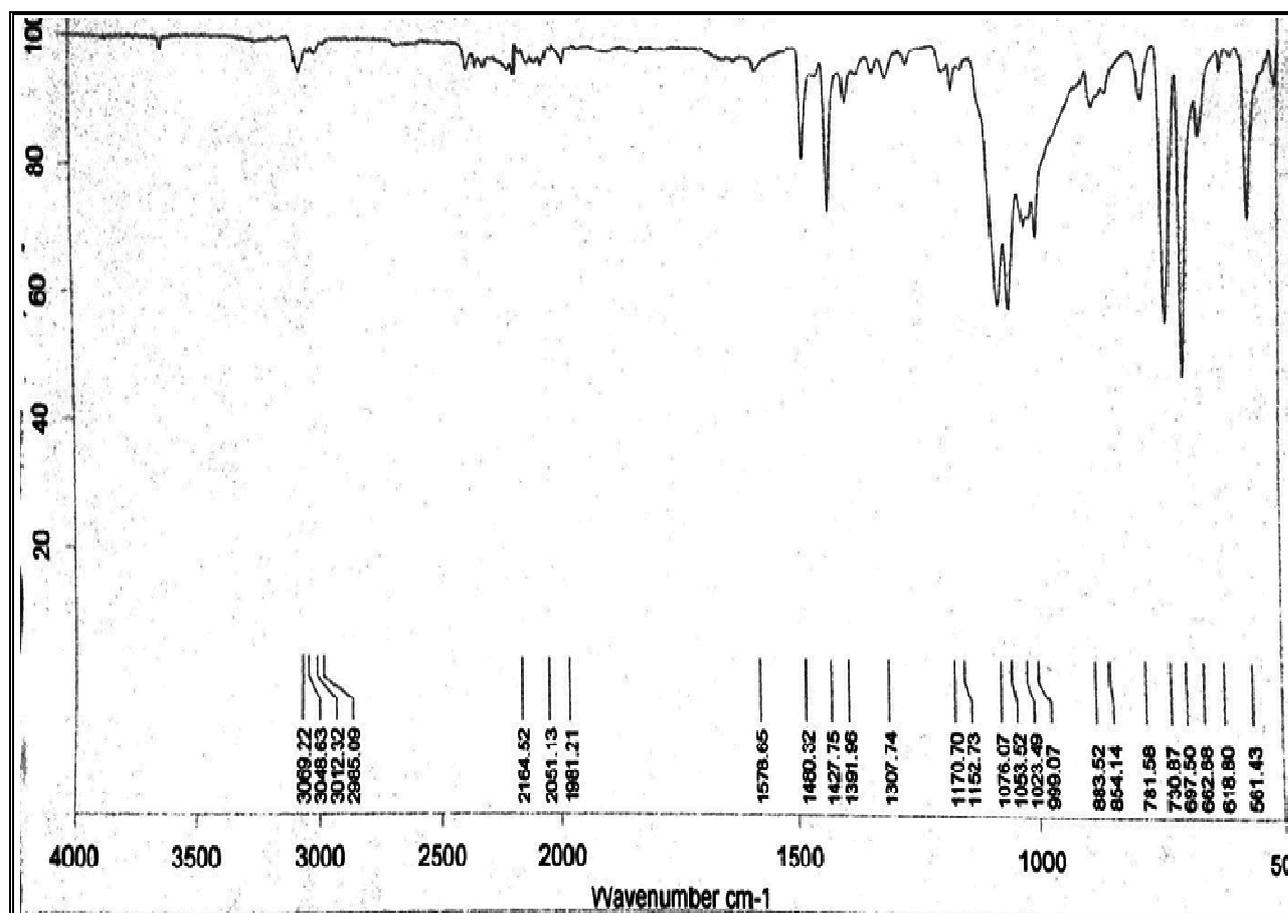
Dans la zone de valence du spectre infrarouge apparait plusieurs bandes entre 1075 et 954  $\text{cm}^{-1}$  de valence symétrique et anti symétrique du phosphate. L'ion phosphate étant substitué, il est impossible de déterminer la symétrie de ce dernier par spectroscopie infrarouge.

La valeur de l'éclatement quadripolaire ( $\Delta E=2,93 \text{ mms}^{-1}$ ) très proche de 3  $\text{mms}^{-1}$  montre la présence d'un atome d'étain trans bipyramidal trigonal, le résidu  $\text{SnPh}_3$  est donc plan d'après Parish et Platt [73, 74]. En considérant l'ion complexe  $[\text{HPO}_4\text{SnPh}_3]^-$ , nous proposons une structure en chaîne infinie ou un oligomère (figures f<sub>4a, b</sub>).

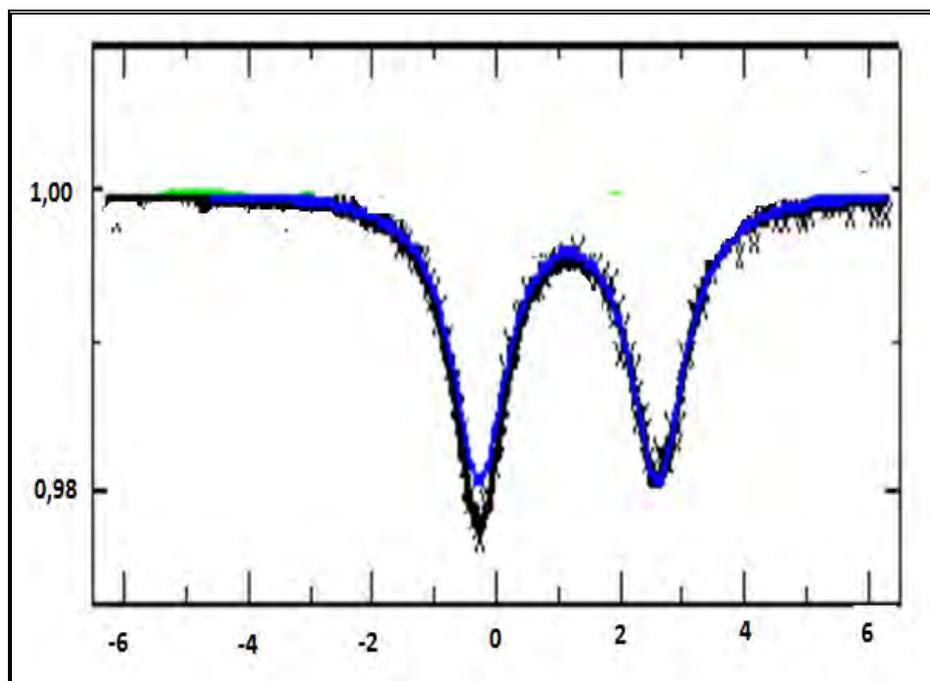
Si par ailleurs nous considérons la présence de liaisons hydrogène OH---O responsable de l'absorption large centrée à  $2800\text{ cm}^{-1}$ , on peut envisager une architecture supramoléculaire



**Figure f<sub>3</sub>**



**Figure If<sub>4</sub>**: Spectre infrarouge de  $\text{Et}_4\text{NHPO}_4\text{SnPh}_3$



**Figure If4:** Spectre Mössbauer de  $\text{Et}_4\text{NHPO}_4\text{SnPh}_3$

### **3- Complexes et dérivés phosphonato**

L'ion phosphonate  $\text{HPO}_3^{2-}$  est un ligand substitué : l'application de la Théorie des Groupes ne permet pas de trouver son groupe ponctuel.

Les spectres infrarouge et Mössbauer de ces complexes phosphonato notés  $F_5$ ,  $F_6$  sont représentés sur les figures Ifn et IIfn ( $n=5, 6$ ) et les structures proposées sur la base des interprétations spectroscopiques sont représentées aux schémas fn ( $n=6,7$ )



Nous présentons ci-dessous les principales bandes du spectre infrarouge et les données Mössbauer des complexes et dérivés.

- $\text{HPO}_3(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (F<sub>5</sub>)

**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_{\text{OH}_2} = 3419\text{tF}$ ,  $\nu_{\text{PH}} = 2350\text{m}$ ,  $\delta_{\text{OH}_2} = 1630\text{F}$ ,  $\nu_{\text{PO}_3} = 1126\text{tF} - 1055\text{tF} - 987\text{F}$

**Données Mössbauer ( $\text{mms}^{-1}$ ):**  $\delta = 1,30$   $\Delta E = 3,73$   $\Gamma = 0,84$

Nous présentons sur la figure If<sub>5</sub> et IIf<sub>5</sub> le spectre infrarouge et Mössbauer du complexe F<sub>5</sub>.

L'absorption large centrée vers  $3100 \text{ cm}^{-1}$  indique la présence de liaisons hydrogène de type OH--O. La bande moyenne à  $2350 \text{ cm}^{-1}$  due à la présence d'un groupement PH montre la non-

oxydation de phosphonate en phosphate. La valeur de l'éclatement quadrupolaire ( $\Delta E=3,73$   $\text{mms}^{-1}$ ) et l'absence de la  $\nu_s \text{SnC}_3$  (vibration de type  $A'_1$ ) attendue vers  $515 \text{ cm}^{-1}$  indiquent clairement la présence d'un résidu  $\text{SnMe}_3$  trans coordiné [85]. Une structure de type chaîne infinie est proposée avec un anion  $\text{HPO}_3^{2-}$  tridentate et un résidu  $\text{SnMe}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pendant comme dans  $\text{SeO}_3(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [88]. L'environnement autour de l'étain central étant trans bipyramidal trigonal.

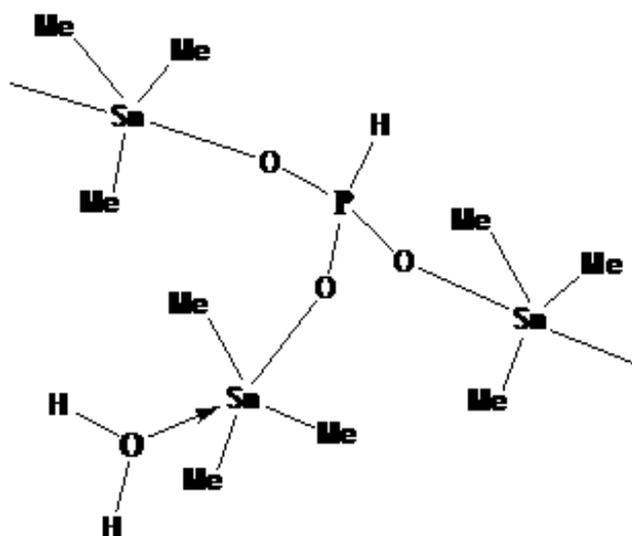
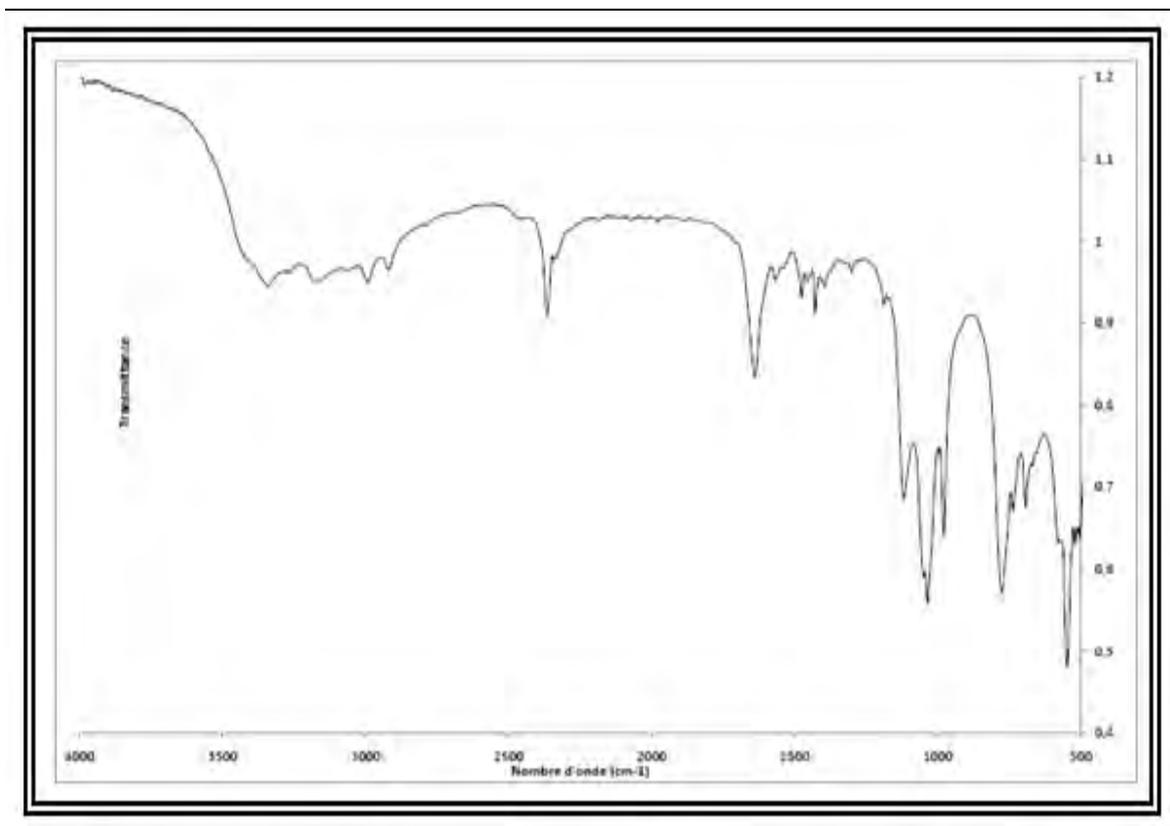
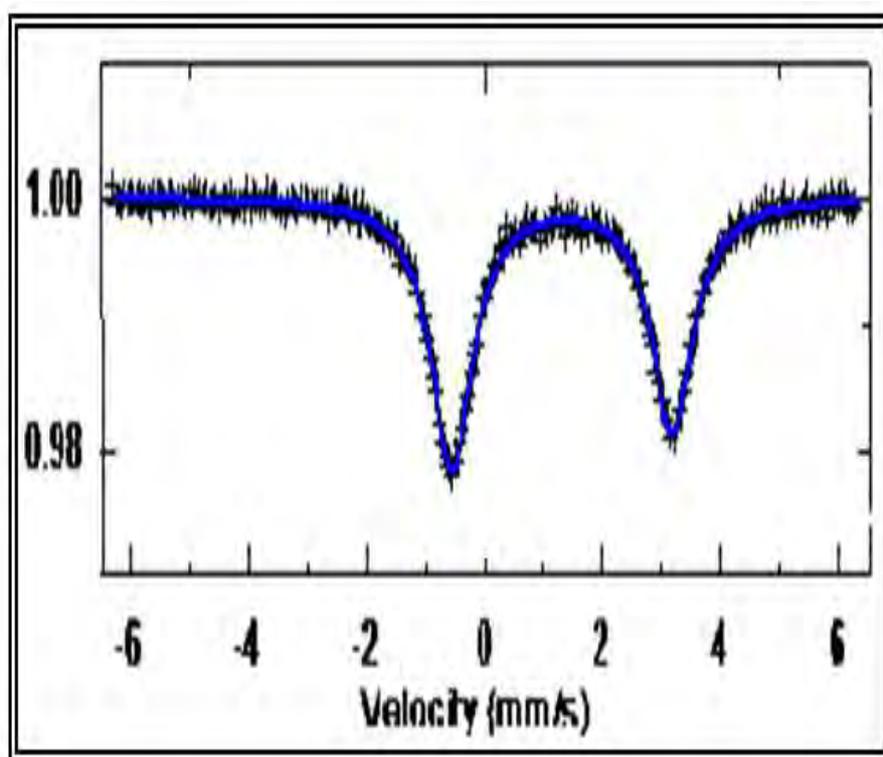


Figure f<sub>5</sub>



**Figure If<sub>5</sub>.** Spectre infrarouge de  $\text{HPO}_3(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



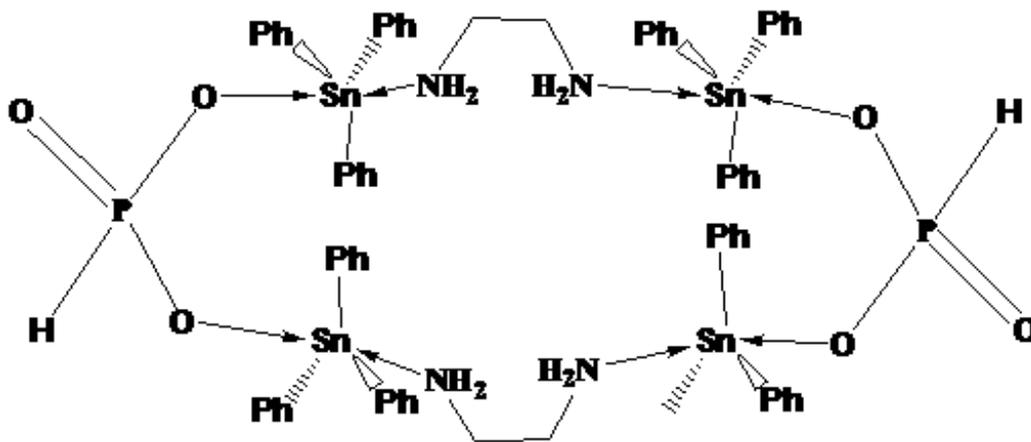
**Figure If<sub>5</sub>.** Spectre Mössbauer de  $\text{HPO}_3(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- $\text{enHPO}_3(\text{SnPh}_3)_2(\text{F}_6)$

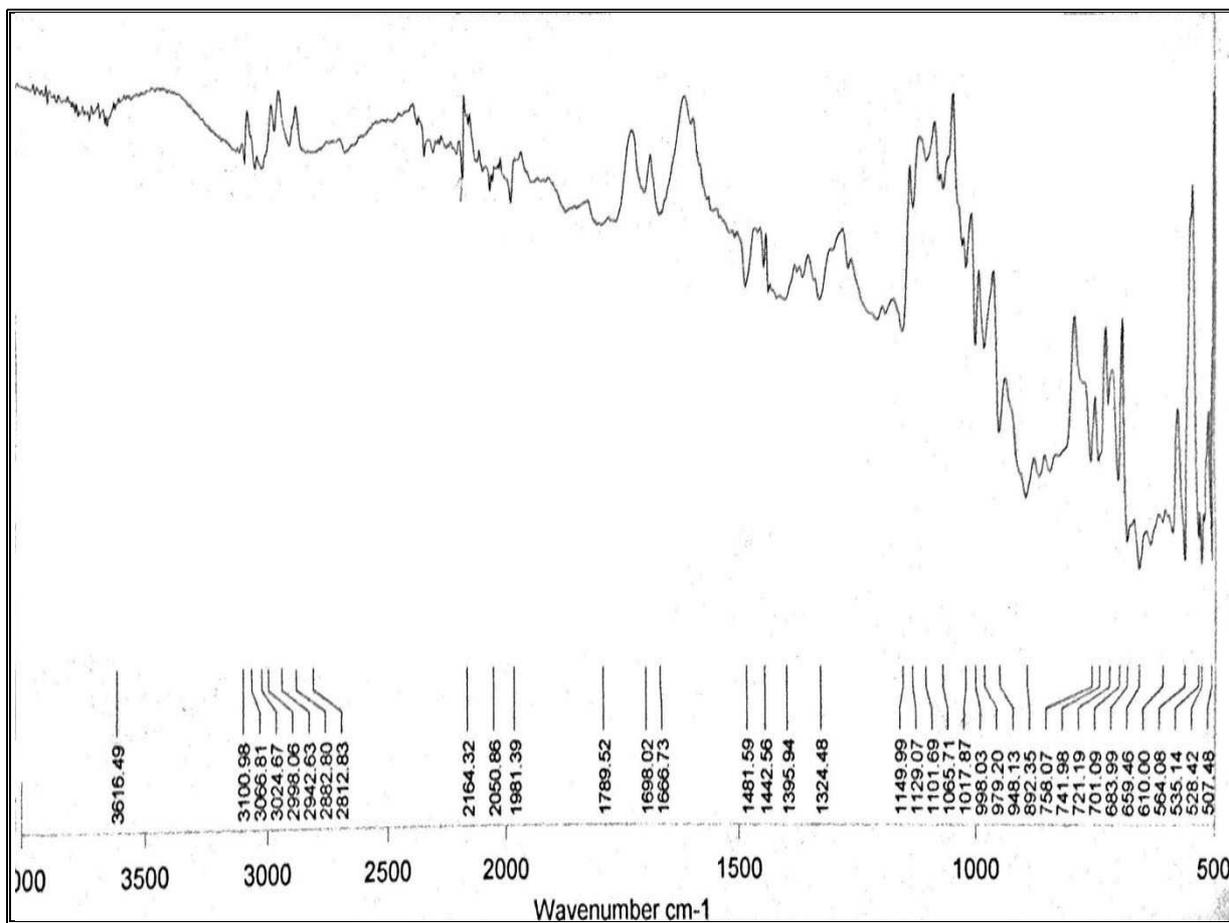
**Données IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu\text{NH}_2 + \nu\text{NH}_3^+$  (3440 - 2600)ép,  $\nu\text{PH}$  2350m, ( $\delta\text{NH}_2 + \delta\text{NH}_3^+$ ) (1650F-1580F),  $\nu\text{PO}_3$ (1140tF-1080F-960F)

**Données Mössbauer ( $\text{mms}^{-1}$ ):**  $\delta=1,22$   $\Delta E=2,82$   $\Gamma=0,96$

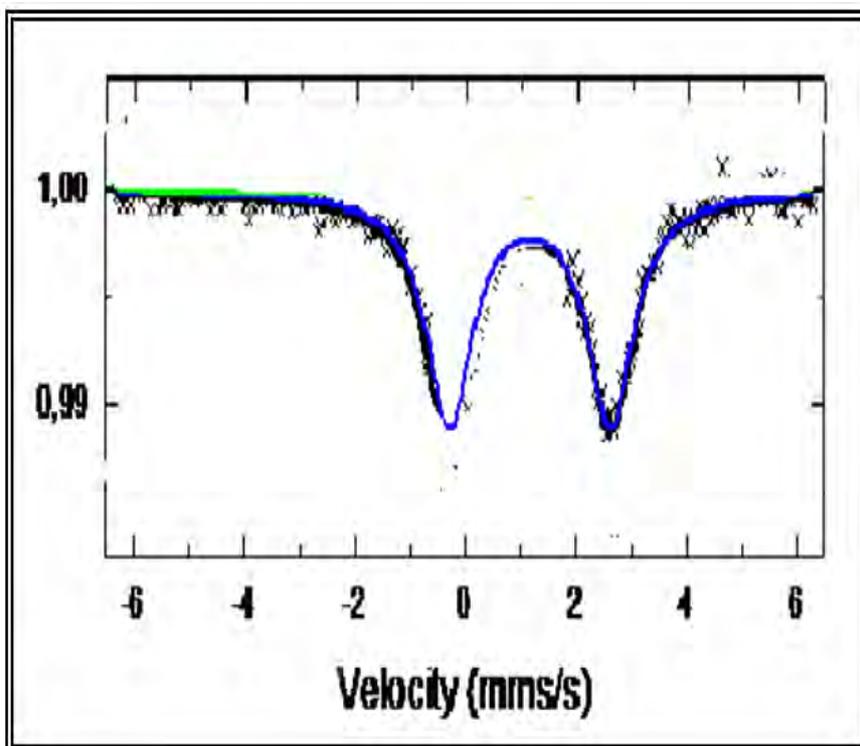
Nous présentons sur la figure If<sub>6</sub> et IIf<sub>6</sub> le spectre infrarouge et Mössbauer du complexe F<sub>6</sub>. Ce composé est considéré comme un complexe 1 : 1 entre l'éthylènediamine et le dérivé  $\text{HPO}_3(\text{SnPh}_3)_2$ . La bande moyenne à  $2350\text{cm}^{-1}$  est due à  $\nu\text{PH}$ . La valeur de l'éclatement quadrupolaire ( $\Delta E=2,82 \text{ mms}^{-1}$ ) de ce dérivé indique un résidu  $\text{SnPh}_3$  trans coordonné [73, 74]. Nous proposons une structure dimère contenant deux anions complexes  $[\text{HPO}_3(\text{SnPh}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$  reliés par deux molécules d'éthylènediamine pontantes. L'environnement autour de l'étain central est bipyramidal trigonal (distordu). Les atomes d'hydrogène libres du groupement  $\text{NH}_2$  interagissent avec les atomes d'oxygène des molécules voisines conduisant à une architecture supramoléculaire. Les liaisons hydrogène sont responsables de l'absorption forte et large centrée à  $2800\text{cm}^{-1}$ .



**Figure f<sub>6</sub>**



**Figure If<sub>6</sub>**. Spectre infrarouge de enHPO<sub>3</sub>(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



**Figure If<sub>6</sub>**: Spectre Mössbauer de enHPO<sub>3</sub>(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

### Chapitre III. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE QUELQUES COMPLEXES, SELS ET DERIVES

Nous avons pu synthétiser huit complexes, dérivés et sels à l'état monocristal. Ces composés monocristaux, à l'image des structures déjà publiées [96-98], ont été soumis à la diffraction des rayons X et chacun a donné une intéressante nouvelle structure. Nous présentons ci-dessous l'étude cristallographique de ces nouvelles structures trouvées.

#### 1- Complexe $[n\text{-Bu}_2\text{NH}_2]_3[\text{SnPh}_3(\text{SeO}_4)_2]$ (1)

Le complexe cristallise dans un réseau orthorhombique de groupe d'espace  $P2_12_12_1$  avec des paramètres  $a = 16.2509(7)$   $\alpha = 90^\circ$   $b = 17.2412(8)$   $\beta = 90^\circ$   $c = 17.6881(5)$   $\gamma = 90^\circ$ . L'analyse aux rayons des monocristaux montre sans ambiguïté la structure du complexe  $[n\text{-Bu}_2\text{NH}_2]_3[\text{SnPh}_3(\text{SeO}_4)_2]$ . Cette structure consiste en un anion  $[\text{SnPh}_3(\text{SeO}_4)_2]^{3-}$  entouré par trois cations  $[(n\text{-Bu}_2\text{NH}_2)]^+$  liés à l'anion par liaisons hydrogène. Les données cristallographiques et les détails de l'affinement sont présentés dans le tableau A<sub>1</sub> et au schéma A<sub>1</sub> une image ortep de l'unité asymétrique de la molécule.

**Tableau A<sub>1</sub>.** Données cristallographiques

Formule Empirique	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>8</sub> Se <sub>2</sub> Sn·3C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N
Poids moléculaire, g/mol	1026.66
Température	115(2)
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> / <i>a</i>	16.2509(7) / 90°
<i>b</i> / <i>β</i>	17.2412(8) / 90°.
<i>c</i> / <i>γ</i>	17.6881(5) / 90°
Volume Å <sup>3</sup>	4955.9(3)
<i>Z</i>	4
Densité (calc) Mg/m <sup>3</sup>	1.376
Coefficient d'absorption mm <sup>-1</sup>	2.032
F(000)	2120
Taille du cristal, mm	0.190.070.06
(deg)	3.30 to 27.48
Index	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Réflexions collectées	26966
Réflexions Indépendantes	10449 [ <i>R</i> (int) = 0.0548]
Perfection	98.4%
Données / restreints / paramètres	10449 / 236 / 480
Qualité d'ajustement dans <i>F</i> <sup>2</sup>	1.248
indices <i>R</i> finales [ <i>I</i> > 2( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0909, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1406
indices <i>R</i>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1513, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1636
paramètre absolu de structure	-0.45(3)
Variation max de pic /cavité, e/ Å <sup>3</sup>	0.56/-0.44

L'anion  $[\text{SnPh}_3(\text{SeO}_4)_2]^{3-}$  est formé par un résidu  $\text{SnPh}_3$  transcoordonné par deux atomes d'oxygène de deux ligands  $\text{SeO}_4^{2-}$ ; l'environnement autour de l'étain est trans bipyramidal trigonal, ce qui est en accord avec les données RMN de  $^{119}\text{Sn}$ . Le plan équatorial est occupé par trois groupes phényle. [C1-Sn1 2.140(8), Sn1-C13 2.098(12), Sn1-C7 2.108(8) Å]. Les distances Sn-C sont typiquement identiques à celles de la littérature [99]. La somme des angles autour de l'étain [C13-Sn1-C7 117.3(5); C13-Sn1-C1 124.4(5), C7-Sn1-C1 118.2(4)°] équivaut à 359.8° ce qui correspond à un résidu  $\text{SnC}_3$  plan. Les positions apicales sont occupées par deux atomes d'oxygène de deux sélénates terminaux monodentates [O1-Sn1 2.144(2), O5-Sn1 2.185(10) Å]. Les distances Sn-O sont aussi similaires à celles déjà publiées pour des dérivés organostanniques.

**Tableau A<sub>2</sub>.**

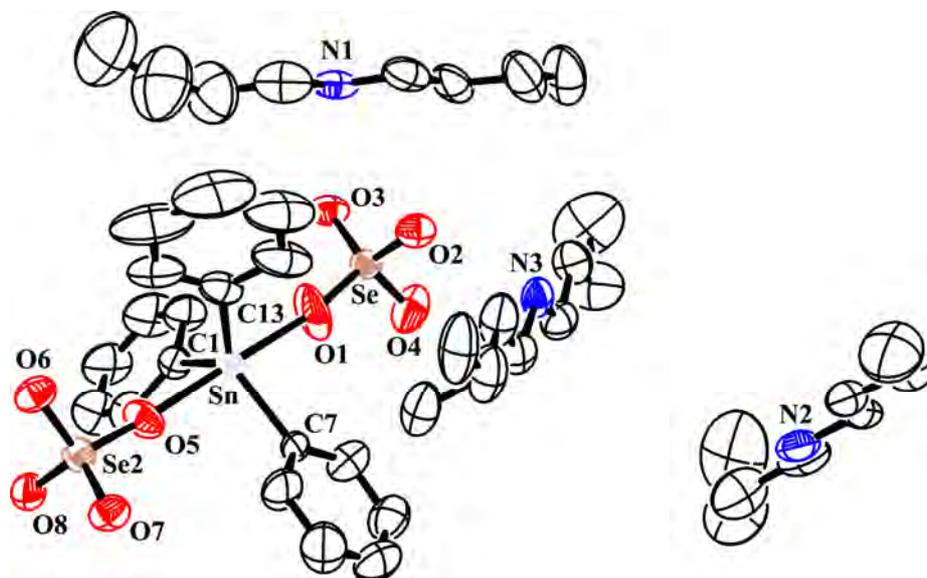
Liaisons principales	Valeurs
O(1)-Se(1)	1.599(9)
O(1)-Sn(1)	2.152(9)
O(2)-Se(1)	1.627(8)
O(3)-Se(1)	1.598(8)
O(4)-Se(1)	1.603(10)
O(5)-Se(2)	1.632(8)
O(5)-Sn(1)	2.182(8)
O(6)-Se(2)	1.632(8)
O(7)-Se(2)	1.618(8)
O(8)-Se(2)	1.639(9)
C(1)-Sn(1)	2.136(7)
Sn(1)-C(13)	2.100(10)

Angles	Valeurs
Se(1)-O(1)-Sn(1)	170.7(9)
Se(2)-O(5)-Sn(1)	170.8(6)
C(2)-C(1)-Sn(1)	119.1(5)
C(13)-Sn(1)-C(7)	117.4(4)
C(13)-Sn(1)-C(1)	124.0(4)
C(7)-Sn(1)-C(1)	118.4(4)
C(13)-Sn(1)-O(1)	92.6(6)
C(7)-Sn(1)-O(1)	89.5(4)
C(1)-Sn(1)-O(1)	91.1(4)
C(13)-Sn(1)-O(5)	90.0(5)
C(7)-Sn(1)-O(5)	89.7(4)
C(1)-Sn(1)-O(5)	87.1(4)

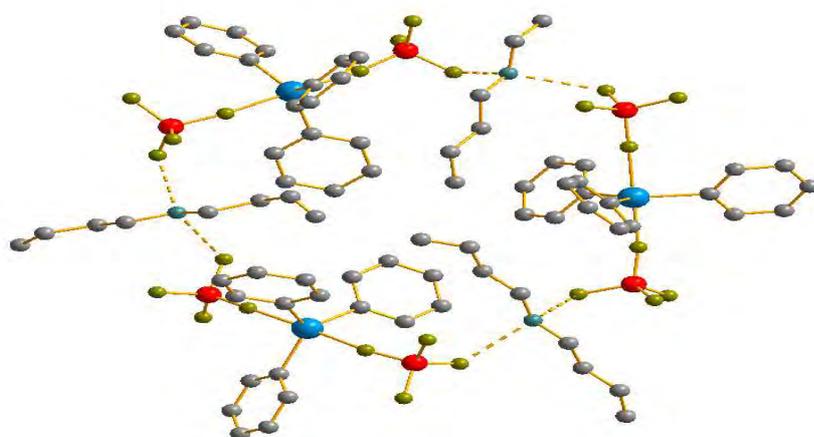
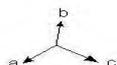
Le mode monocoordiné de  $\text{SeO}_4^{2-}$  provoque directement une influence sur la longueur des liaisons Sn-O. L'angle O-Sn-O [O1-Sn1-O5 177.0(7)°] indique une légère déviation par rapport à la linéarité. L'ensemble de ces informations montre une distorsion de la géométrie bipyramidale trigonale (l'index structural  $\tau$  de 0.8767(1)°, qui est en accord avec celle déjà publiée [83]). Dans le cristal, les trois atomes d'oxygène non coordonnés des deux  $\text{SeO}_4^{2-}$  liés à Sn(IV) sont dans des interactions de type liaisons hydrogène avec six cations  $n\text{-Bu}_2\text{NH}_2^+$  [N3H...O2] = 2.756 Å, N1H...O3 = 2.789 Å, N2H...O4 = 2.651 Å, N1H...O6 = 2.756 Å, N(3)H...O(7)=2.686Å, N(2)H...O(8)=2.766Å].

Du point de vue supramoléculaire, une organisation simple est observée : un anneau macrocyclique trinuécléaire basé sur des contacts intermoléculaires entre trois anions sélénates et trois cations dibutylammonium et impliquant deux atomes d'oxygène non coordonnés dans

chaque anion  $[\text{SnPh}_3(\text{SeO}_4)_2]^{3-}$  (schémaA<sub>2</sub>). L'interconnexion entre les anneaux supramoléculaires via des liaisons hydrogènes NH...O conduit à une architecture tridimensionnelle comparable à une charpente poreuse.



**Schéma A<sub>1</sub>.** Unité asymétrique de  $[n\text{-Bu}_2\text{NH}_2]_3[\text{SnPh}_3(\text{SeO}_4)_2]$  (au format Ortep ellipsoïdes)



Représentation des anneaux macrocycliques trinuécléaires; les interactions de type liaisons hydrogène sont représentées en pointillées.

**Schéma A<sub>2</sub>.** Structures cristallines avec les liaisons hydrogène NH...O intermoléculaires

## 2- Séléniate de bis(di-isopropylammonium) ( $(iPr_2NH_2)_2SeO_4$ (2))

Le séléniate de bis(di-isopropylammonium) cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace  $P2_1/n$  (tableau B<sub>1</sub>). Son unité asymétrique est constituée de deux cations  $[(CH_3)_2CH)_2NH_2]^+$  et un anion  $SeO_4^{2-}$  (schéma B<sub>1</sub>).

**Tableau B<sub>1</sub>.** Données cristallographiques

Formule empirique	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Se
Poids moléculaire, g/mol	347.35
Température	115
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Dimensions Å/°	a=8.7190(5) b=8.8500(4) c=22.5953(9) $\beta$ =94.6290(17)
Volume Å <sup>3</sup>	1737.84(14)
Z	4
Densité (calc) Mg/m <sup>3</sup>	1.328
(deg)	2.927 to 26.370
Réflexions collectées	28923
Réflexions indépendantes	3542[R(int)=0.0344]
restreints / paramètres	36/180
indices R Finales [ $I > 2(I)$ ]	R1=0.0213 wR2=0.0483
indices R	R1= 0.0257 wR2= 0.0499
Variation max du pic /cavité, e/ Å <sup>3</sup>	0.350/-0.347

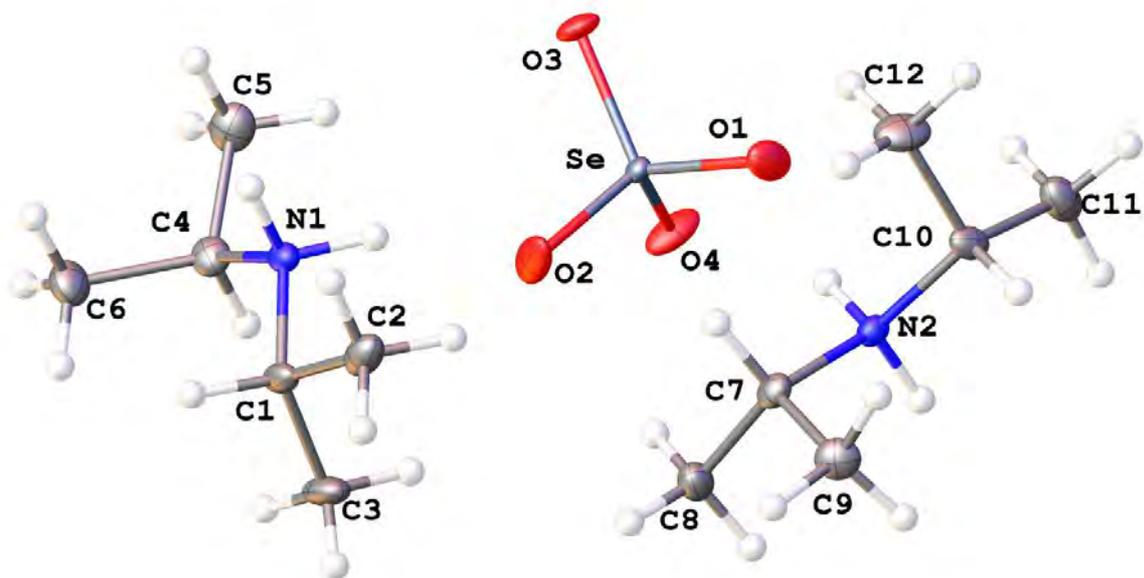
Les cations sont liés à l'anion par liaison hydrogène  $NH \cdots O$ . Du point de vue supramoléculaire, chaque anion séléniate est lié par ses quatre atomes d'oxygène aux quatre cations di-isopropylammonium via des liaisons hydrogène  $NH \cdots O$  [N(1)H---O(2) 1.749; N(1)H---O(3) 1.763; N(2)H---O(1) 1.767; N(2)H---O(4) 1.739 Å]. Il faut aussi remarquer

que chaque cation met en jeu les deux atomes hydrogène du groupement amino NH<sub>2</sub> dans des liaisons hydrogène NH---O (schéma B<sub>2</sub>).

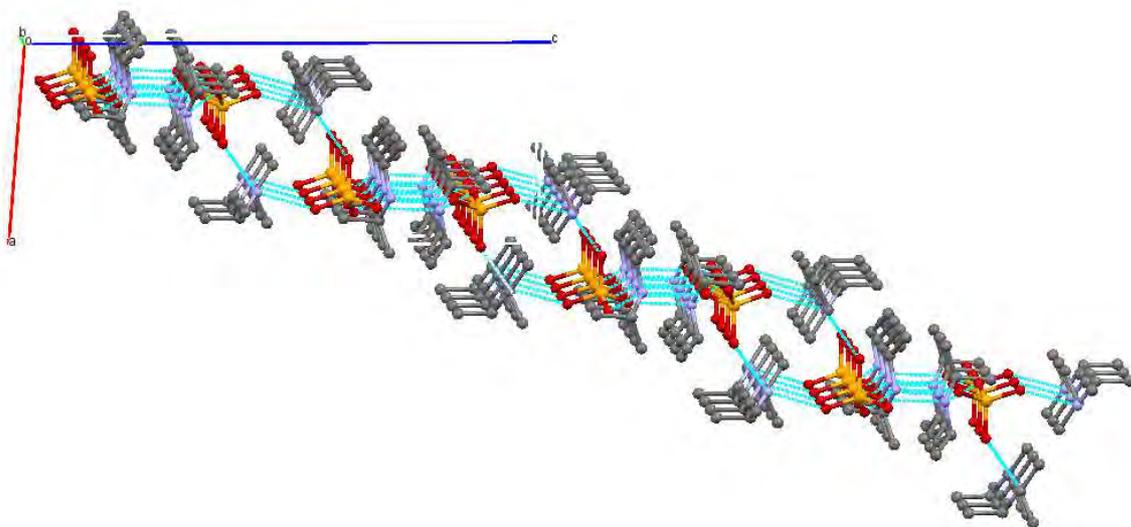
**Tableau B<sub>2</sub>**

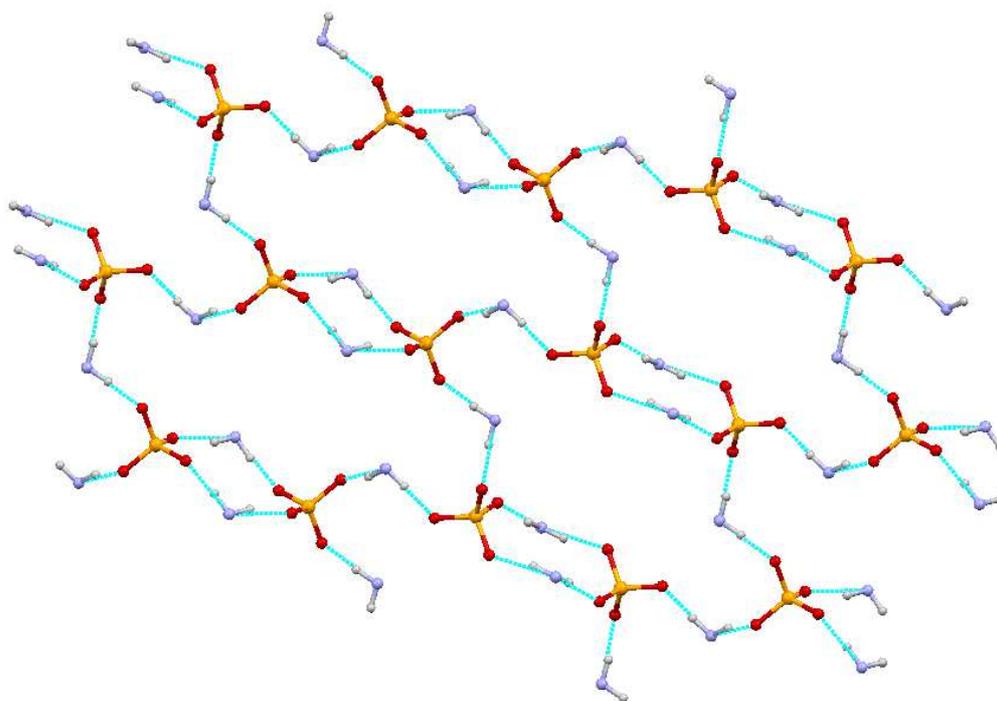
<b>Liaisons principales</b>	<b>Valeurs</b>		<b>Angles principaux</b>	<b>Valeurs</b>
Se01 O1	1,6382(12)		O1 Se01 O3	110,07(6)
Se01 O3	1,6416(11)		O4 Se01 O1	109,53(6)
Se01 O4	1,6324(11)		O4 Se01 O3	108,66(6)
Se01 O2	1,6342(13)		O4 Se01 O2	109,59(8)
N2 C10	1,507(2)		O2 Se01 O1	109,09(7)
N2 C7	1,499(2)		O2 Se01 O3	109,89(6)
N1 C1	1,510(2)		C7 N2 C10	117,65(13)

La structure est formée de plusieurs chaînes infinies parallèles formées d'octogones SeO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se reliés par des cations via des liaisons hydrogènes. Ces bandes infinies sont disposées en couches et sont aussi reliées par des cations via des liaisons hydrogène. L'ensemble des couches confère à la molécule une structure supramoléculaire de type 3D. La présence de liaisons hydrogène conduit à une structure de type couche infinie. Les liaisons N-C dans les cations [N2 C10 1.507(2) ; N2 C7 1.499(2) ; N1 C1 1.510(2) ; N1 C4 1.500(2) Å] les angles C-N-C [C7 N2 C10 117.65(13) ; C4 N1 C1 117.69(13)°] [N1—C12 1.494 (2); N1—C9 1.499 (2) Å et C12—N1—C9 117.80 (16)] sont similaires à celles de la littérature concernant des sels contenant di-isopropylammonium [98].



- *unité asymétrique*





**Schéma B<sub>2</sub>.** Structure supramoléculaire de type 3D de  $(\text{IsoPr}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_4$

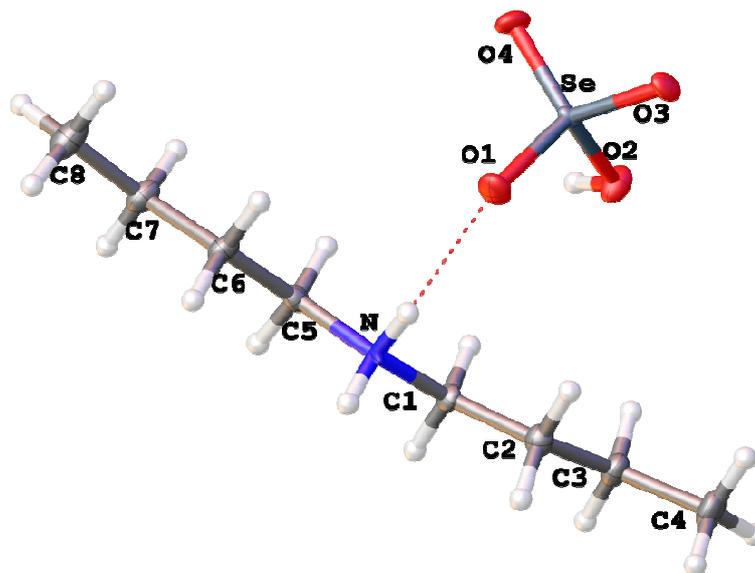
### 3- sel monohydrogèneséleniate de di-butylammonium $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{HSeO}_4$ (3)

Ce sel cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace  $P2_1$   $a= 10.9328(9)$ ,  $b= 8.1700(6)$ ,  $c=13.8095(11)$ ,  $\beta =97.130(3)^\circ$ ,  $V =1223.94 \text{ \AA}^3$  and  $Z = 4$ . Son unité asymétrique est constituée de deux cations  $[\text{Bu}_2\text{NH}_2]^+$  et un anion  $\text{HSeO}_4^-$  liés par liaisons hydrogène (schéma C<sub>1</sub>).

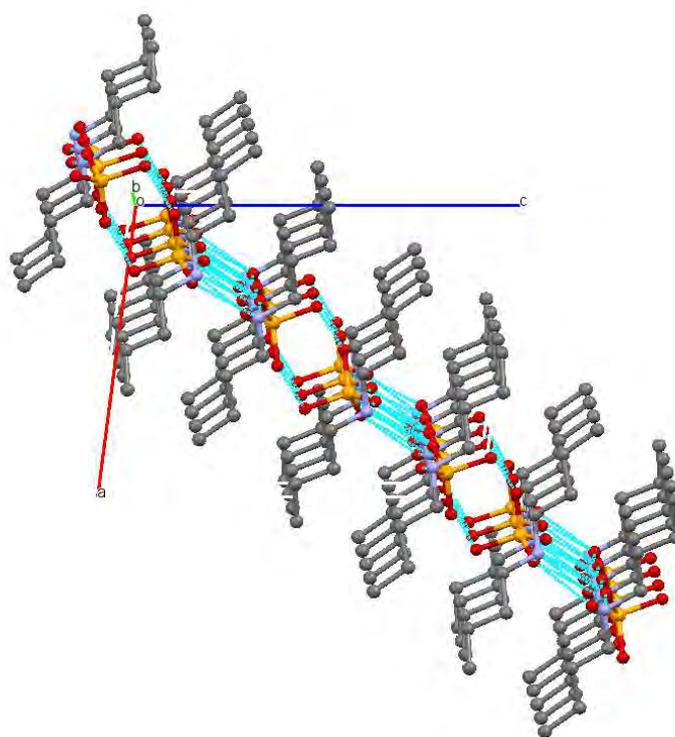
En considérant les données infrarouge de dibutylammonium hydrogèneséleniate il présente une absorption large centrée à  $766 \text{ cm}^{-1}$  et une bande forte à  $843 \text{ cm}^{-1}$  dans la zone de valence de l'anion. L'absorption forte à  $2967$ ,  $2935$  et  $2868 \text{ cm}^{-1}$  est due à la présence de liaisons hydrogène  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ .

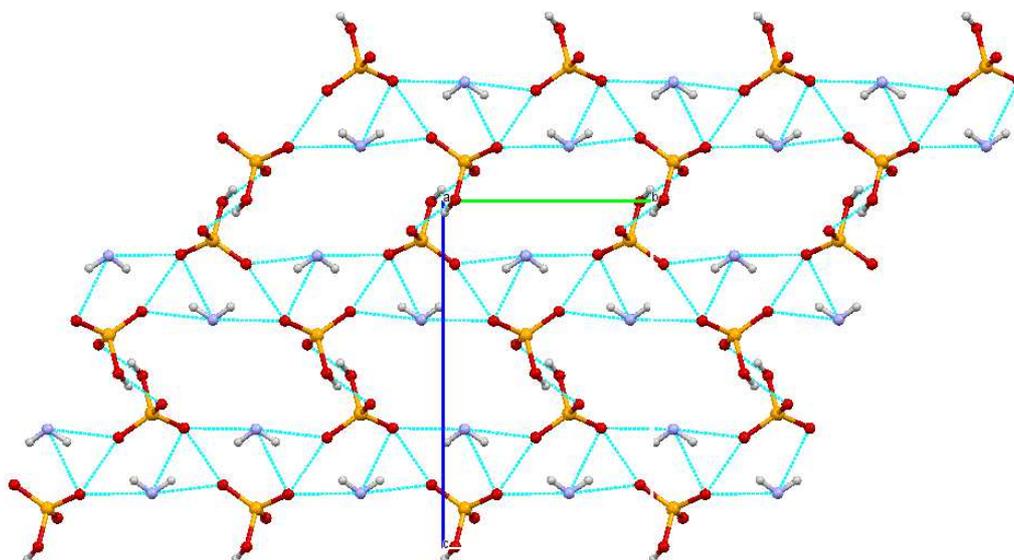
Les liaisons N-C du [N-C1  $1.4922(1)$ ; N-C5  $1.4576(1)$ ] et les angles C-N-C [C1-N-C5  $113.96$ ] sont similaires à celles publiées par Diop et al. [99] [N10-C11  $1.493(9)$ ; N10-C15  $1.466(8)$ ].

La structure est un dimère  $[(\text{Bu}_2\text{NH}_2)_2(\text{HSeO}_4)_2]$ . Les anions hydrogèneséleniate sont liés via des liaisons  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  de type acide acétique. Les cycles de dimères sont liés par les cations  $\text{Bu}_2\text{NH}_2^+$  par des liaisons hydrogène de type  $\text{NH}\cdots\text{O}$  donnant une structure en bande infinie (schéma C<sub>2</sub>).



**Schéma C<sub>1</sub>** : Unité asymétrique





**Schéma C<sub>2</sub>** : Structure en bande infinie

#### 4- Etude du complexe $\text{SeO}_4(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{SnMe}_3\text{OH}$ (4)

Le composé se présente sous forme de cristaux incolores, il cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace  $Pbca$ . L'unité asymétrique (schéma D<sub>1</sub>) est constituée d'un dérivé  $\text{SeO}_4(\text{SnMe}_3)_2$  coordonné par une molécule de  $\text{SnMe}_3\text{OH}$ . Nous distinguons trois types d'atomes d'étain centraux: un atome d'étain tétraédrique monocoordiné par un atome d'oxygène de hydroxyl OH,  $[\text{Me}_3\text{Sn}(1)\text{O}(1)\text{H}]$ , deux groupements  $\text{SnMe}_3$  plans transcoordinés. Un des atomes d'étain est transcoordiné par deux atomes d'oxygène des deux anions  $\text{SeO}_4^{2-}$  voisins et l'autre est transcoordiné d'un côté par l'atome d'oxygène de la base de Lewis  $\text{SnMe}_3\text{OH}$  et d'un autre côté par un atome d'oxygène d'un  $\text{SeO}_4^{2-}$   $[(\text{HO}(1)\text{Sn}(2)\text{O}(2)\text{SeO}_3$ .

**Tableau D<sub>1</sub>.** Donnés cristallographiques

Formule Empirique	C <sub>9</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> SeSn <sub>3</sub>
Poids moléculaire, g/mol	653.36
Température	115
Système cristallin	orthorhombique
Groupe espace	Pbca
Dimensions Å <sup>o</sup>	a=11.0231(2) ;b=16.3461(3) c=20.9945(4)
Volume Å <sup>3</sup>	3782.89(12)
Z	8
Densité (calc) Mg/m <sup>3</sup>	2.294
Taille cristal, mm	0.20 x 0.15 x 0:15
θ(deg)	2.955 to 27.502
Réflexions collectées	27341
Réflexions indépendantes	4340 [R(int)=0.0271]
restreints /paramètres	6/182
indices R finales [ <i>I</i> >2( <i>I</i> )]	R1=0.0165 ,wR2=0.0364
indices R	R1=0.0194 wR2=0.0374
Variation max de pic/cavité, e/ Å <sup>3</sup>	0.585/-0.906

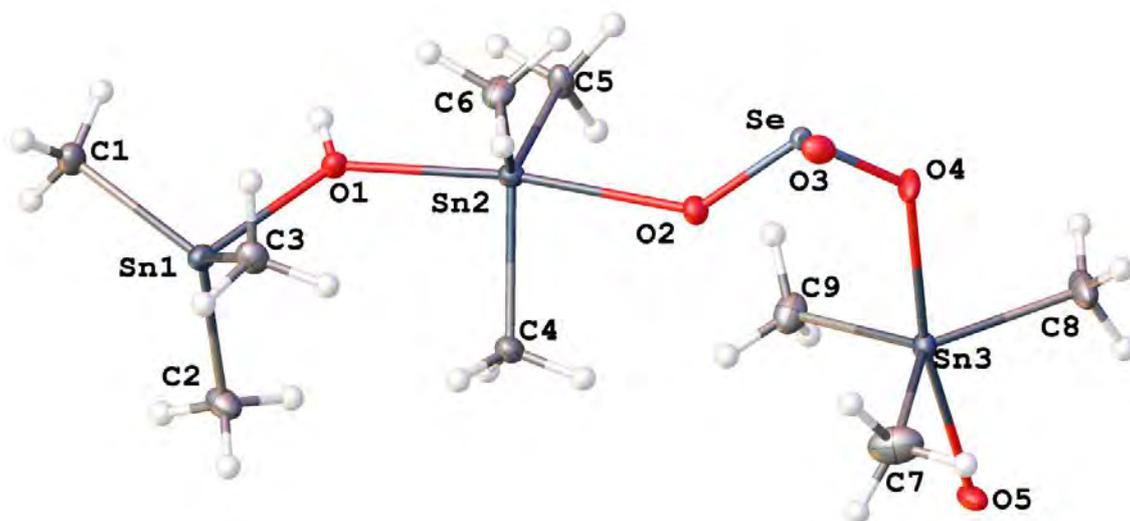
Les liaisons Sn-O sont plus courtes quand l'atome d'étain est lié au groupement OH [Sn(1) O(1) 2.1008(18)] que quand il est lié à un oxygène d'un SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [Sn(2) O(2) 2.3542(17); Sn(2) O(1) 2.2048(18); Sn(3) O(4) 2.2744(17); Sn(3) O(5) 2.3209(17)] montrant que la liaison Sn-OH est plus robuste que la liaison Sn-OSeO<sub>3</sub>. Les angles O-Sn-O dans la bipyramide trigonale [O(1)Sn(2)O<sub>2</sub> 172.13(7); O(4)Sn(3)O(5) 169:58(6)] sont presque plans. Dans le cas de l'atome d'étain tétraédrique, les valeurs des angles O-Sn-C [O(1)Sn(1)C(2) 99:56(9); O(1)Sn(1)C(1) 99:50(9); O(1)Sn(1)C(3) 95:68(9)] sont inférieures à 109° montrant une irrégularité du tétraèdre. Les valeurs des angles O-Se-O autour de l'atome de sélénium [O(5)SeO(4) 109:21(9); [O(2)SeO(4) 107:66(9)] sont autour de 109° montrant une très faible influence de la coordination de l'anion. Les valeurs des indexes structuraux τ du paramètre

d'Addison [82] pour Sn(2) et Sn(3) sont 0,896 et 0,870 respectivement ce qui confirme le caractère distordu de la bipyramide trigonale déjà reporté par [83].

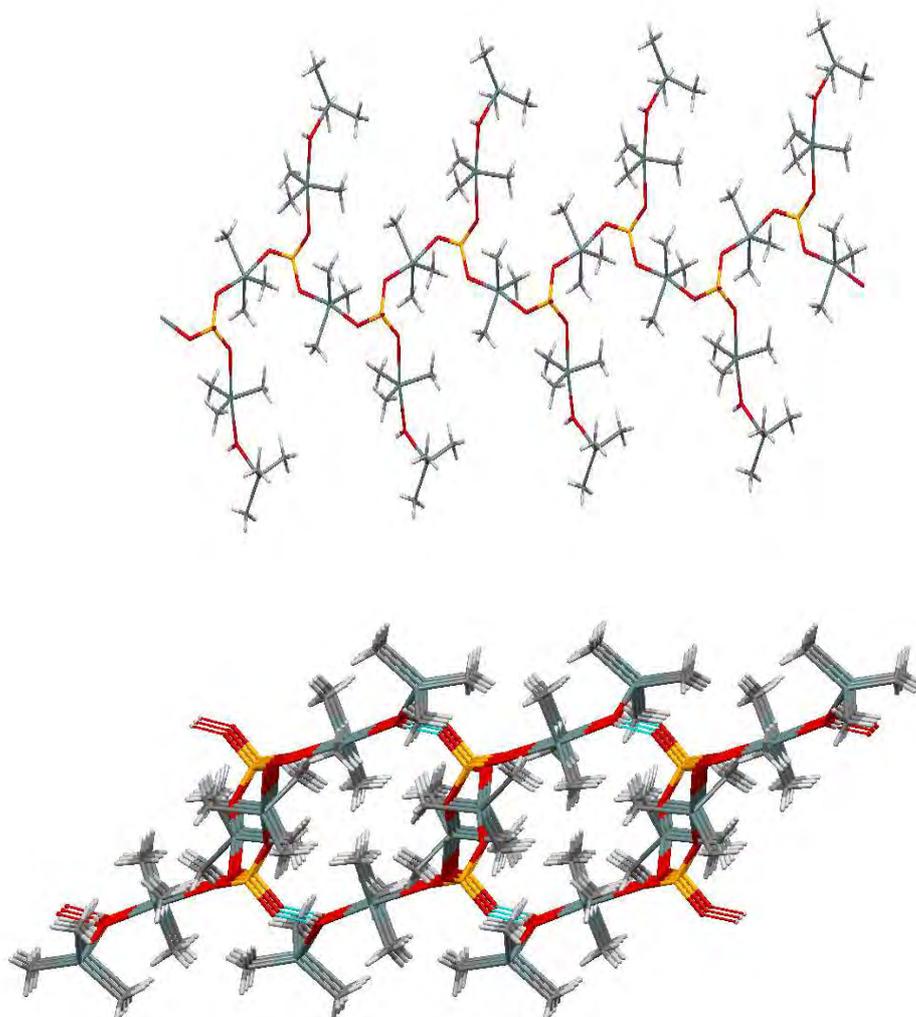
**Tableau D2**

Liaisons principales	Valeurs		Angles	Valeurs
Se1-O(4)	1,6475(17)		O(2)-Se-O(3)	110,46(9)
Se1-O(5)	1,6445(11)		O(5)-Se-O(4)	109,21(9)
Se1-O(4)	1,6324(11)		O(4)-Se01-O(3)	108,66(6)
Se- O(2)	1,6313(17)		O(2)-Se01-O(1)	109,09(7)
Se- O(3)	1,6373(17)		O(1)-Sn(1)-C(2)	99,56(9)
Se- O(2)	1,6446(17)		O(1)-Sn(1)-C(3)	95,68(9)
Sn(1)-O(1)	2,1008(18)		O(1)-Sn(2)-O(2)	173,13(7)

Du point de vue supramoléculaire, la structure est formée de cages de dimères. Ces dimères sont constitués de monomères (OH)SnMe<sub>3</sub>SeO<sub>4</sub>SnMe<sub>3</sub>SeO<sub>3</sub>O<sup>-</sup> dans lesquels les atomes d'hydrogène des groupements OH et l'atome d'oxygène O(3) d'un séléniate sont liés par liaison hydrogène donnant ainsi des dimères. La présence des liaisons hydrogène conduit à un architecture supramoléculaire tridimensionnelle (schéma D<sub>2</sub>).



**Schéma D<sub>1</sub>.** Unité asymétrique de SeO<sub>4</sub>(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.SnMe<sub>3</sub>OH



**Schéma D<sub>2</sub>.** Architecture supramoléculaire tridimensionnelle de  $\text{SeO}_4(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{SnMe}_3(\text{OH})$

**5- Complexe 4-nitrophenylphosphate de bis(triméthylétain (IV) monohydraté**  
 **$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_4(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5)**

**IR data ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_{\text{OH}}=3514 \text{ m}, 1606 \text{ (m)}, \nu_{\text{as}}\text{NO}_2= 1340\text{F}; \nu_{\text{P-O-C}}=1259 \text{ F}, \nu_{\text{s}}\text{NO}_2= 1172 \text{ F}$   
 $\nu_{\text{P=O}} = 1259\text{F}- 1109\text{F}$

Le spectre infrarouge montre des bandes caractéristiques qui sont attribuées aux fonctions OH ( $3514 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{PO}_4$  ( $1259$  et  $1109 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{NO}_2$  ( $1340$  et  $1172 \text{ cm}^{-1}$ ). En comparaison au spectre ir de 4-nitrophénylphosphate de bis(cyclohexylammonium), des modifications affectant les bandes d'absorption des groupements  $\text{PO}_4$  et  $\text{NO}_2$  sont observées attestant des interactions entre le précurseur d'étain et le ligand organique.

Les cristaux sont incolores et le système monoclinique de groupe d'espace  $P2_1$ . L'unité asymétrique est formée de deux molécules de  $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_4(\text{SnMe}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  liées par liaison hydrogène  $\text{OH}\cdots\text{O}$  (schéma  $E_1$ ). La structure présente deux résidus  $\text{Me}_3\text{Sn}$  connecté par un ligand pontant 4-nitrophénylphosphate ligand *via* par deux liaisons P-O-Sn.

**Tableau E<sub>1</sub>.** Données cristallographiques

Formule Empirique	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NO}_7\text{PSn}_2$
Poids moléculaire, g/mol	562.67
Température	150(2)
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1$
Dimensions $\text{Å}^\circ$	$a = 10.0219(2)$ $\alpha = 90$ $b = 10.3360(2)$ $\beta = 90.20(2)$ $c = 19.7286(4)$ $\gamma = 90$
Volume $\text{Å}^3$	2043.60(7)
Z	4
Densité (calc) $\text{Mg/m}^3$	1.829
Coefficient d'absorption $\text{mm}^{-1}$	2.550
F(000)	1096
Taille cristal, mm	0.40 x 0.40 x 0.40
$\theta$ (deg)	4.19 to 29.15
Index	$-13 \leq h \leq 13$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-27 \leq l \leq 27$
Réflexions collectées	37930
Réflexions indépendantes	10866 [R(int) = 0.0558]
Perfection	max = 29.15 99.4 %
Données / restreints / paramètres	10866 / 7 / 440
Indices finales R [ $I > 2(I)$ ]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0706
Indices R	R1 = 0.0470, wR2 = 0.0747
Paramètre absolu structure	-0.03(3)
Variation max de pic/cavité, e/ $\text{Å}^3$	2.037 / -1.464

Les deux atomes d'étain sont pentacoordinés et décrivent une géométrie *trans*- $\text{Me}_3\text{SnO}_2$  dans un arrangement bipyramidal trigonal. Le plan équatorial de chaque atome d'étain contient les atomes de carbone des trois groupements méthyl [ $\text{C-Sn} = 2.110(9)$   $\text{Å}$ ,  $\text{C-Sn-C} = 119.6(4)^\circ$ ]. Cependant les atomes d'étain sont distincts avec deux environnements différents en considérant les ligands en position axiale. Ainsi, un (Sn2) est lié à deux atomes d'oxygène axiaux issus de deux groupements phosphate distincts. [ $\text{Sn2-O4} = 2.239(5)$  and  $\text{Sn2-O5}^i = 2.231(4)$   $\text{Å}$ ], alors que l'autre (Sn1) est relié à un atome d'oxygène du phosphate [ $\text{Sn1-O2} = 2.174(4)$ ] et une molécule d'eau coordonnée [ $\text{Sn1-O1} = 2.391(5)$ ], corroborant l'absorption large à  $3514\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre IR.

Les deux environnements BPT sont un peu distordus [ $\text{O1-Sn1-O2} = 177.5(2)^\circ$ ,  $\text{O4-Sn2-O5} = 174.2(2)^\circ$ ]. La liaison Sn-O de la molécule d'eau coordonnée est la plus longue de la

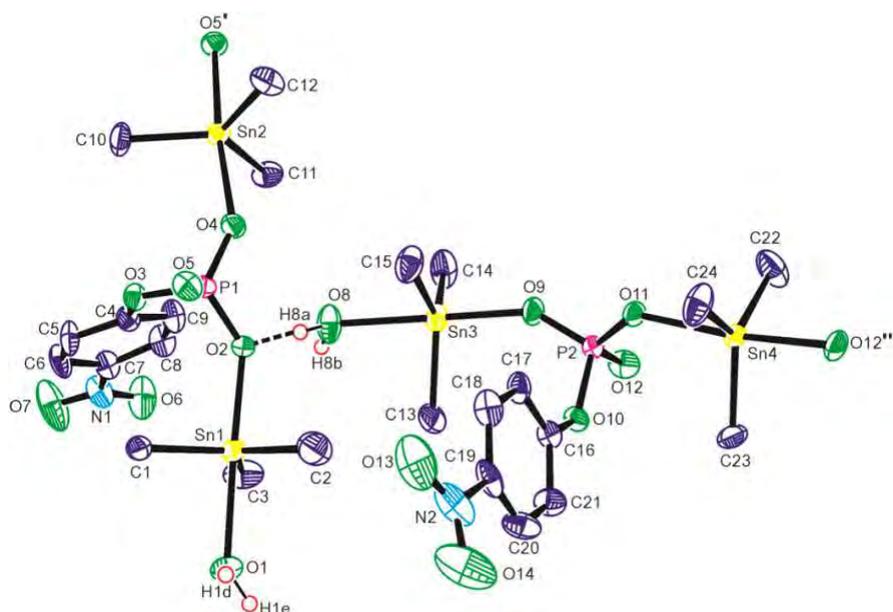
molécule [Sn(1)-O(1) 2.391(5) Å], alors que celle en *trans* du groupement phosphato est la plus courte dans Sn(1). [Sn(1)-O(2) 2.174(4) Å]; les deux liaisons Sn(2)-O étant entre ces deux valeurs.

**Tableau E<sub>2</sub>**

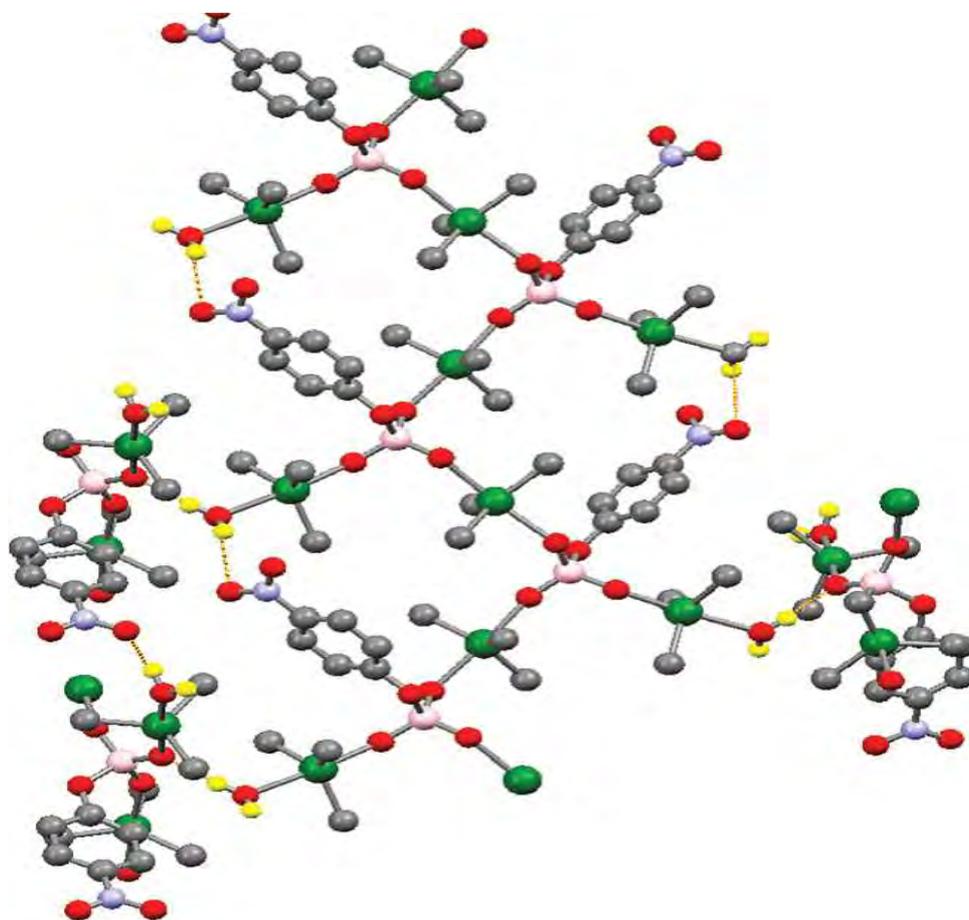
<b>Liaisons principales</b>	<b>Valeurs</b>		<b>Angles</b>	<b>Valeurs</b>
Sn(1)-O(2)	2,174(4)		C(2)-Sn(1)-C(1)	120,6(4)
Sn(1)-O(1)	2,391(5)		C(1)-Sn(1)-C(3)	117,2(4)
Sn(3)-C(13)	2,134(8)		C(1)-Sn(1)-O(1)	85,0(2)
Sn(3)-O(9)	2,136(5)		C(2)-Sn(1)-O(2)	91,2(3)
Sn(3)-O(8)	2,401(5)		C(1)-Sn(1)-O(2)	97,3(2)
Sn(4)-C(23)	2,106(7)		C(11)-Sn(2)-C(10)	122,6(3)
Sn(4)-C(22)	2,114(8)		O(2)-Sn(1)-O(1)	177,47(18)
Sn(4)-O(12)#3	2,214(4)		C(11)-Sn(2)-O(4)	89,2(2)
Sn(4)-O(11)	2,306(4)		O(5)#1-Sn(2)-O(4)	174,24(17)
O(12)-Sn(4)#4	2,214(4)		O(5)-P(1)-O(4)	117,0(3)

Du point de vue supramoléculaire, les groupements phosphate sont tridentates. Ainsi, le groupe [P=O], n'étant pas impliqué dans une liaison avec un atome d'étain (O5, O12), est lié à un autre atome d'étain d'une autre unité, aboutissant finalement à une propagation d'une architecture polymérique.

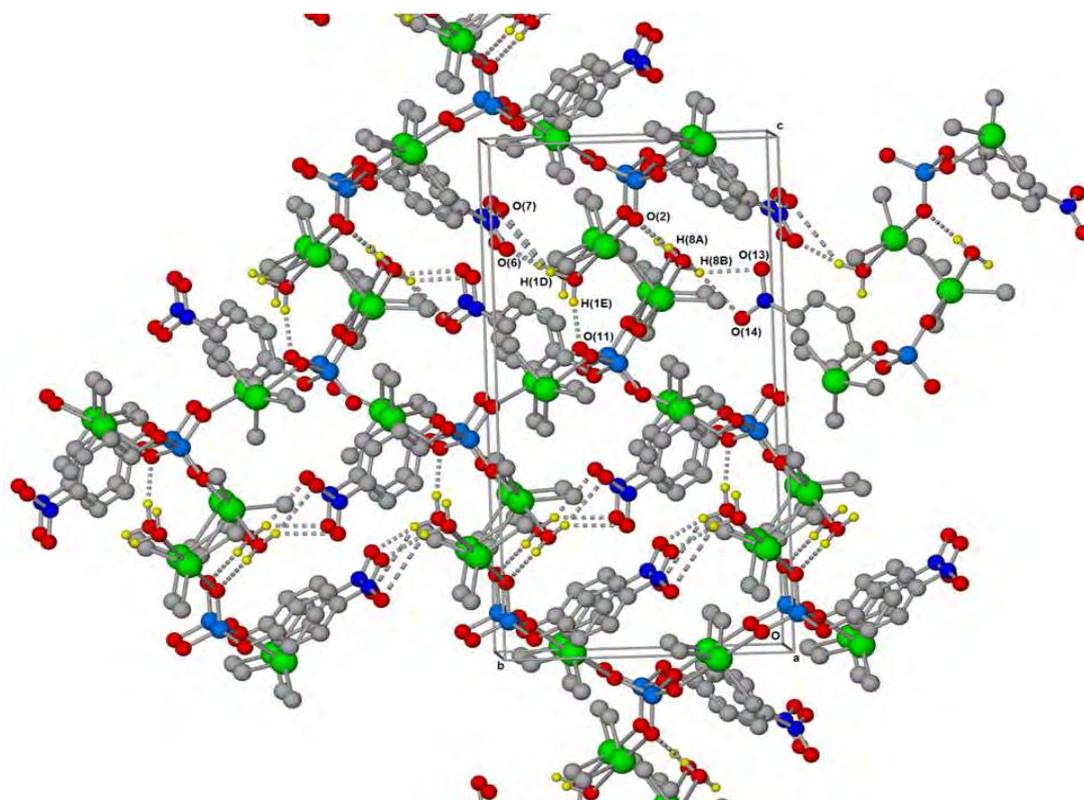
En plus la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires entre les groupements NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O et PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O donne naissance à une charpente tridimensionnelle (schéma E<sub>2</sub>). L'assemblage de coordination conduit à la création de 19 chaînons (3Sn, 3P, 8O, 4C, 1N) macrocycles de forme carrée, reliées l'une à l'autre, dans un agencement en forme de grille, et dans lequel trois sommets sont occupés par des atomes de phosphore (Schéma E<sub>3</sub>).



**Schéma E<sub>1</sub>.** Unité asymétrique en format Ortep ellipsoïde 50%



**Schéma E<sub>2</sub>.** Représentation de la structure supramoléculaire mettant en exergue une organisation macrocyclique de formes carrées.



**Schéma E3.** Représentation du supramoléculaire 3D de  $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_4(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### 6- $\text{HSeO}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}$ (6)

Plusieurs structures de complexes et dérivés sélénite ont été publiées dans notre laboratoire. Parmi celles-ci on peut citer  $\text{SeO}_3(\text{SnPh}_3)_2$ ,  $\text{SeO}_3(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [38, 100]. Dans la littérature, des structures contenant le résidu  $\text{SnR}_2\text{Cl}$  ont été reportées [101, 102, 103]

Lorsque qu'on fait réagir  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  avec  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  dans l'éthanol, dans la stœchiométrie 1:2, des cristaux incolores sont obtenus et caractérisés par diffraction aux rayons X.

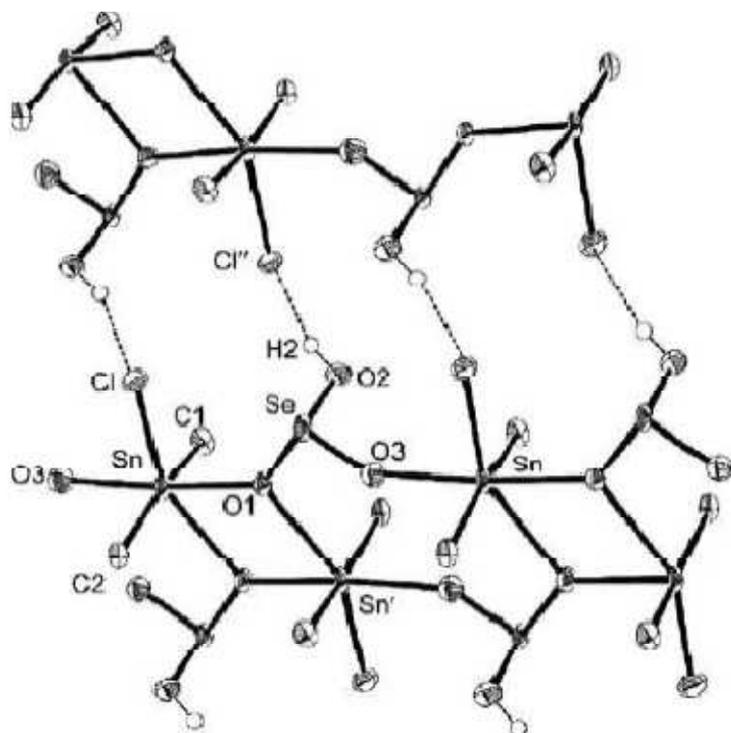
Ce composé cristallise dans un système triclinic avec un groupe d'espace P1 avec les paramètres unitaires  $a = 6.9693(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.5096(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5222(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 71.503(4)^\circ$ ,  $\beta = 75.826(3)^\circ$ ,  $\gamma = 87.114(4)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 361.82(4) \text{ \AA}^3$ .

L'environnement autour de l'étain (VI) est un octaèdre distordu avec des groupements méthyl disposés en trans [ $\text{C}(1)\text{-Sn-C}(2)$   $167,0(4)^\circ$ ]. Autour de O(1) et O(3) l'angle n'est pas linéaire [ $174,0(2)^\circ$ ].

La structure se présente comme des chaînes de  $[\text{Me}_3\text{SnO}_3\text{SeH}]_n$  dans laquelle les unités de  $\text{Me}_3\text{Sn}$  sont pontées par le ligand sélénite ; ces chaînes sont ensuite liées dans un plan infini par des liaisons hydrogène  $\text{O-H} \cdots \text{Cl}$ . L'ion  $[\text{HOSeO}_2]^-$  étant tridentate avec un atome d'oxygène O(1) pontant deux atomes d'étain tandis qu'un autre atome d'oxygène O(3) est lié à un seul atome d'étain et est aussi impliqué dans le pont entre les deux chaînes

**Tableau F.** Donnés cristallographiques

Formule Empirique	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>3</sub> SeSn
Poids moléculaire, g/mol	312.18
Température	150(2)
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P 1
Dimensions Å/°	a = 6,9693(5)    α=71,503    b = 7,5096(4) β= 75.826(3) c = 19.7286(4)    γ = 87,114(4)
Volume Å <sup>3</sup>	361,82(4)
Z	2
Densité (calc) Mg/m <sup>3</sup>	2,865
Coefficient d'absorption mm <sup>-1</sup>	8,865
F(000)	-
Taille cristal, mm	0.40 x 0.40 x 0.40
θ(deg)	4,10 to 24,99
Index	-13<=h<=13, -14<=k<=14, -27<=l<=27
Réflexions collectées	4523
Réflexions indépendantes	1244 [R(int) = 0,0791]
Perfection	max= 29.15    99.4 %
Données / restreints / paramètres	1244 / 0 / 72
Indices finales R [I>2(I)]	R1 = 0,0586    wR2 = 0.1429
Indices R	-
Paramètre absolu structure	-0.03(3)
Variation max de pic/cavité, e/ Å <sup>3</sup>	2,188 6 and -4.377



**Schéma F**

La structure est une chaîne infinie avec deux cycles fermés adjacents : un cycle de quatre atomes  $\text{Sn}_2\text{O}_2$  et un cycle large de huit atomes.

### 7- Etude du sel $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (7)

Dans la littérature, nous notons l'étude cristallographique des sels contenant l'ion  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  mais aussi celle de l'ion  $[\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^-$ . Il s'agit par exemple des sels  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{HC}_2\text{O}_4$  [107],  $\text{Rb}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$  [108],  $\text{H}_3\text{O}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [109] mais aussi, et  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [110]. Beaucoup de composés organométalliques sont stabilisés par le cation  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$ . Les complexes tétrachlorido diméthylstannate (IV) de bis (diméthylammonium) [61] et dichlorido triphénylstannate de diméthylammonium (IV) [67] sont connus.

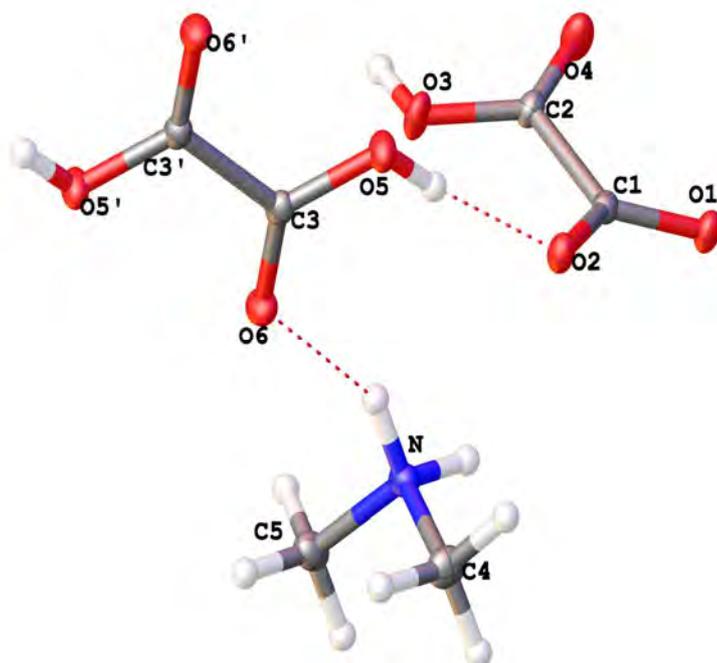
Le sel cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Son unité asymétrique présente trois composants : un cation diméthylammonium ( $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$ ), un anion hydrogènooxalate ( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ), et une molécule d'acide oxalique ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) (schéma G<sub>1</sub>). Ces trois entités sont liées par des interactions intermoléculaires. Le cation  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$  est lié à l'anion  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  via des contacts secondaires  $\text{NH} \cdots \text{O}$  [ $\text{NH}_A \cdots \text{O1} = 2.853 \text{ \AA}$  and  $\text{NH}_A \cdots \text{O4} = 2.963 \text{ \AA}$ ]. Dans l'ensemble, les longueurs des liaisons N-C [ $\text{N-C4} = 1.4827(13)$  and  $\text{N-C5} =$

1.4850(13) Å] sont presque identiques à celles déjà reportées par Thomas dans  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\cdot\text{HC}_2\text{O}_4^-$  [107]. Le cation  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$  est aussi lié par liaison hydrogène avec les deux groupements carbonyle de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  [ $\text{NH}_B\cdots\text{O}_6 = 2.845$  Å]. Les anions hydrogènoxalate  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  forment une chaîne infinie unidimensionnelle suivant l'axe  $a$  par la formation de liaisons hydrogène intermoléculaire  $\text{OH}\cdots\text{O}$  [ $\text{O}_3\text{H}_3\cdots\text{O}_1 = 2.564$  Å]. La distance entre les chaînes est estimée à 3.0 Å. Dans l'ensemble, l'ion  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  est aussi lié par liaison hydrogène avec un des deux groupements hydroxyle de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  [ $\text{O}_5\text{H}_5\cdots\text{O}_1 = 2.565$  Å].

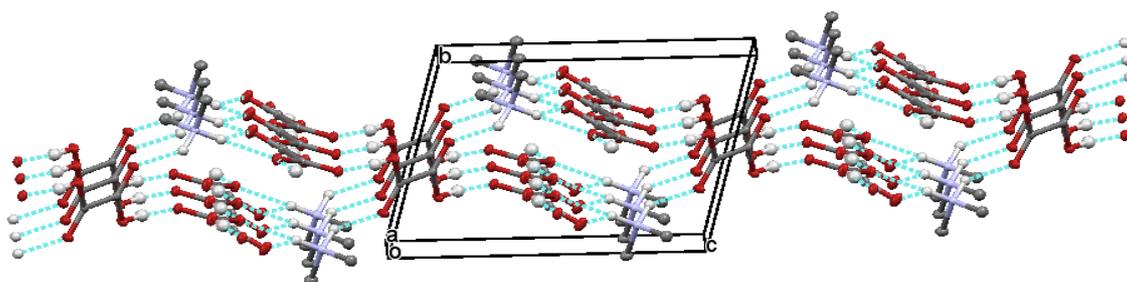
**Tableau G<sub>2</sub>**

Liaisons principales	Valeurs	Angles principaux	Valeurs
O5 C3	1.3051(12)	O5 C3 C3	111:64(10)
O3 C2	1.3089(12)	O2 C1 C2	119:12(8)
O6 C3	1.2113(12)	O6 C3 O5	126:86(9)
O4 C2	1.2106(12)	O3 C2 C1	112:45(8)
C3 C3	1.5499(18)	O6 C3 C3	121:50(11)
C1 C2	1.5515(13)	O4 C2 O3	126:54(9)
O1 C1	1.2573(12)	O1 C1 C2	114:27(8)
N C4	1.4827(13)	O4 C2 C1	121:01(9)
O2 C1	1.2480(12)	O2 C1 O1	126:60(9)
N C5	1.4850(13)	C4 N C5	112:80(8)

Du point de vue supramoléculaire, il résulte de tous ces interactions, la formation d'un ensemble moléculaire qui peut être décrit comme chaîne infinie anti parallèles de  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\cdot\text{HC}_2\text{O}_4^-$ . Les molécules d'acide oxalique sont organisées en parallèles et jouent le rôle de connecteurs entre quatre chaînes, conduisant à des interactions avec les groupements carbonyle et carboxyl (schéma G<sub>2</sub>).



**Schéma F<sub>1</sub>**. Unité asymétrique



**Schéma G<sub>2</sub>**. Structure supramoléculaire de  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

### 8- Etude du complexe $\text{SeO}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot \text{MeOH}$ (8)

Le complexe se présente sous forme de cristaux incolores ; il cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace  $P2_12_12_1$ . L'unité asymétrique (schéma H<sub>1</sub>) est constituée d'un groupement  $\text{SnPh}_3$ , d'un groupement  $\text{SeO}_4$  et d'une entité de  $\text{SnPh}_3\text{MeOH}$ . Sur le tableau H<sub>1</sub> sont reportées les données cristallographiques de ce composé.

**Tableau H<sub>1</sub>**

Formule	C <sub>37</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub> SeSn <sub>2</sub>
$D_{calc.}/g\ cm^{-3}$	1.734
Coeff d'absorption/ $mm^{-1}$	2.618
Poids moléculaire/ $g.mol^{-1}$	874.98
Couleur	incolore
Forme	prisme
taille/ $mm^3$	0.33×0.25×0.12
$T/K$	115
Système	orthorhombique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
$a/\text{Å}$	12.6189(3)
$b/\text{Å}$	15.4979(4)
$c/\text{Å}$	17.1412(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	3352.24(14)
$Z$	4
$Z'$	1
Longueur d'onde/ $\text{Å}$	0.71073
Type de radiation	MoK $\alpha$
$\theta_{min}/^\circ$	2.376
$\theta_{max}/^\circ$	27.541
Réflexion mesurée	22656
Réflexion indépendante	7638
Réflexions utilisée	6939
$R_{int}$	0.0321
Paramètres	410
Restreints	3
Largeur de Pic	0.479
Hauteur de cavité	-0.403
GooF	0.967
$wR_2$ (toute donnée)	0.0367
$wR_2$	0.0356
$R_1$ (toute donnée)	0.0298
$R_1$	0.0238

La structure de  $SeO_4(SnPh_3)(SnPh_3.MeOH)$  est semblable à celle de  $SeO_4(SnMe_3)(SnMe_3.OH_2)$  [54], celle de  $SO_4(SnPh_3)(SnPh_3.OH_2)$  [55] et  $CrO_4(SnPh_3)(SnPh_3.MeOH)$  [38] : c'est une chaîne infinie de  $[SeO_4SnPh_3]^-$  avec un résidu  $SnPh_3$  trans coordiné par des atomes d'oxygène des ions séléniate auxquels se greffent un groupement pendant de  $SnPh_3.MeOH$ . L'environnement autour des centres stanniques est bipyramidal trigonal. Les atomes d'étain sont de deux types suivant le type de coordination. Sur le schéma H<sub>1</sub> est représentée l'unité asymétrique du complexe.

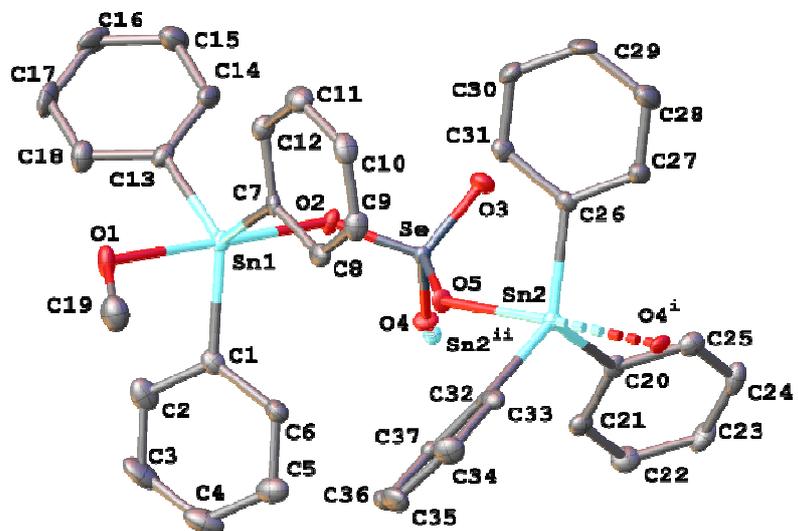


Schéma H<sub>1</sub>

# CONCLUSION GENERALE

Sept sels d'acide sélénique avec  $\text{CyNH}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NH}$ ,  $\text{iPr}_2\text{NH}$ ,  $\text{Bu}_2\text{NH}$ , un sel avec  $\text{BzEt}_3\text{N}^+$  ont été synthétisés et leurs interactions avec des précurseurs stanniques étudiés.

Une première série de dérivés de type cation  $\text{SeO}_4\text{SnR}_3$  avec une structure de type chaîne infinie ou oligomère a été mise en évidence dans ce travail; l'anion se comportant comme bidentate, l'environnement autour de l'étain étant bipyramidal trigonal.

D'autres composés qui sont, en réalité, des complexes d'addition 1 : 1 entre un dérivé du type de la série précédente avec  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$ , complexes de type (cation) $_2$ anion. $_n\text{SnR}_3\text{Cl}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Bu}$ ) ont aussi pu être isolés, le ligand est monodentate (quand le complexe est mononucléaire) ou bidentate (dans le cas des binucléaires).

Certains complexes obtenus sont bianioniques comme  $\text{Me}_2\text{NH}_2(\text{HSeO}_4)_2\text{SnMe}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Bu}_2\text{NH}_2(\text{SeO}_4)_2\text{SnPh}_3$  : l'anion s'y comporte comme monodentate, l'environnement autour de l'étain étant bipyramidal trigonal.

Le dérivé dinucléaire  $\text{SeO}_4(\text{SnPh}_3)_2\text{MeOH}$  isostructural de  $\text{SO}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été obtenu dans ce travail sous forme de monocristaux et sa structure déterminée. La molécule de méthanol joue le même rôle que l'eau dans  $\text{SO}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Un complexe trinucléaire de type  $\text{SeO}_4(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{SnMe}_3\text{OH}$  a aussi été isolé et sa structure cristalline déterminée par rayons X.

Les composés dinucléaire  $(\text{iPr}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{SnBu}_2\text{Cl}_2$  et  $(\text{iPr}_2\text{NH}_2)_2\text{SeO}_3 \cdot 2\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  ont une structure dans laquelle l'anion se comporte comme bichélatant, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique.

Il semble intéressant de souligner l'obtention dans ce travail de complexes de formule  $(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{SeO}_4 \cdot \text{SeO}_4\text{SnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec une structure à double composante métallique  $[\text{Sn}(\text{SeO}_4)_3]^{2-}$  et  $[\text{SeO}_4\text{SnCl}_4]$ , l'anion se comportant comme monochélatant.

Les structures proposées pour les composés phosphato sont discrètes, dimères, de type chaîne infinie ou oligomère, l'anion se comportant comme bidentate ou tridentate mais en aucun cas chélatant. Dans un cas l'ion phosphite s'est transformé en hydrogénophosphate.

Le complexe d'addition  $\text{enHPO}_3(\text{SnPh}_3)_2$  avec l'éthylénediamine reconstituée in situ avec sa structure dimère reste un résultat important de ce travail. Sa structure dimérique et centrosymétrique mérite d'être soulignée.

L'ion 4-nitrophénylphosphate a un comportement pluridentate donnant des structures de type infini avec le groupement  $\text{SnMe}_3$  mais discrète avec le groupement  $\text{SnBu}_3$  sûrement pour des raisons de gênes stériques.

Quelques composés oxalato ont été décrits. Les ligands sélénito ou hydrogénosélénito donnent des dérivés et des complexes mono et binucléaire, le sélénite se comportant comme mono- et bidentate, bichélatant.

Le complexe  $(Et_2NH_2)_2SeO_3.SnMe_2SeO_3.4MeOH$  qui est un complexe du dérivé  $SnMe_2SeO_3$  est inédit alors que  $Et_2NH_2SeO_3SnMe_2Cl$  peut être aussi considéré comme un complexe de  $Et_2NH_2Cl$  et  $SnMe_2SeO_3$ .

Plusieurs structures des rayons X ont été obtenues dans ce travail, structures inédites comme  $(Bu_2NH_2)_3(SeO_4)_2SnPh_3$  qui est trimère avec son architecture supramoléculaire.

Plus d'une cinquantaine de nouveaux composés avec des structures particulières ont été obtenues.

Dans certaines substances obtenues, l'anion ne se fixe pas mais provoque un réarrangement du substrat stannique en chloro complexe ou en complexe de  $SnPh_2(OH)_2$ .

Ce travail nous a permis d'étudier la nature coordinante des oxoanions vis-à-vis des organo et halostanniques en présence d'amine non symétrique.

Nous avons pu nous rendre compte que la présence de bases non symétriques, susceptibles de donner des cations impliqués dans des liaisons hydrogène, facilite l'obtention de cristaux dont les architectures sont supramoléculaires.

Dans l'avenir, notre objectif sera de tester l'activité biologique de ces composés synthétisés et d'étudier leur domaine applicabilité.

Dans le domaine de la Chimie fondamentale, nous essaierons également d'utiliser les ligands de base et faire réagir avec des halogénures métalliques  $MX_2$  afin d'étudier les interactions et l'influence des liaisons hydrogène sur les types de structures trouvées.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1]- Davis A. G. and Smith P. J., Tin in Comprehensive Organometallic chemistry- *Wilkinson S. G., Stones F. G. A. and Abel E. W. editors- Pergamon Press, 1982, vol 2, Ch11,*
- [2]- Davis A. G., *Organotin Chemistry, VCH, 1997*
- [3]- Evans C. J., Karpel S., Organotin Compounds in Modern Technology. In *J. Organomet. Chem. Library* , Ed. Elsevier Science Ltd: Amsterdam, **1985, Vol. 16, 1.**
- [4]- Gielen M., Bouhdid A., Kayser F., Biesemans M., de Vos D., Mahieu B. et Willem R., *Appl. Organomet. Chem. 1995, 9, 251*
- [5]- Willem R., De Proft F., Geerlings P., *Organometallics, 2007, 26, 6312*
- [6]- Gielen M. Review: Organotin compounds and their therapeutic potential: a report from the Departement of the Free University of Brussels, *Appl., Organomet. Chem., 2002, 16, 9, 481.*
- [7]- Gielen M., Willem R., Bouhdib A., De Vos D., Kuiper C. M., Peters G. J., *Oncology Rep., 1996, 3, 583*
- [8]- Willem R., Verbruggen I., Gielen M., Biesemans M., Mahieu B., Baul T. S. B. and Tiekink E. R. T., *Organometallics, 1998, 17, 5758*
- [9]- Reuter H and Schroder D., *Act Cryst., 1993, C49, 854*
- [10]- Mehring M., Low C., Schurmann M. and Jurkschat K., *Eur. J. Inorg. Chem., 1999, 887*
- [11]- Mansfeld D., Mehring M. and Schurmann M., *Inorg. Chim. Acta, 2003, 348, 82*
- [12]- Mehring M., Vrasidas I., Horn D., Schrumann M. and Jurkschat K., *Organometallics, 2001, 20, 4647*
- [13]- Ng W., Kumar Das V. G. and Syed A. J., *Organomet. Chem., 1989, 364, 353*
- [14]- Ng S. W., *Acta Cryst., 1998, C54, 754*
- [15]- Ng W. and Hook J. M., *Main Group Met. Chem., 1999, 22, 163*
- [16]- Kamruddin S. K., Chattopadhyaya T. K., Roy A., Tierkink E. R. T., *Appl. Organomet. Chem., 1996, 10, 7, 513*
- [17]- Dey D. K., Bhartiya N., Bansal R. K. and Das M. K., *Main Group Met. Chem., 1999, 22, 2, 115*

- [18]- Brisdon B. J., Mahon M. F., Molloy K. C. and Schofield P. J., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 465, 145
- [19]- Molloy K. C., Quill K., Blunden S. J. and Hill R., *J. Chem. Soc Dalton Trans*, **1986**, 875
- [20]- Cunningham D., Gilligan K., Hannon M., Kelly C., McArdle P. and O'Malley A., *Organometallics* **2004**, 23, 984
- [21]- Casas J. S., Castinieras A., Martinez E. G., Gonzales A. S, Sordo J., Lopez E. M. V. and Russo U., *Polyhedron*, **1996**, 15, 5-6, 891
- [22]- Marchetti F., Pettinari C., Cingolani A., Brocanelli L., Rossi M. and Caruso F., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 580, 344
- [23]- Schurmann M., Schmiedgen R., Huber F., Silvestri A., Ruisi Giuseppe, Paulsen A. B., Barbieri R., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 584, 103
- [24]- Shang X. Li Q. and Wu J., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3997
- [25]- Kovala-Demertzi D. Kourkouvelis N., Koutsodimou A., Moukarika A., Horn Ernst and Tiekink R. T., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 620, 194
- [26]- Sougoule A. S., Xiao X., Balde C. A., Sakho A. M., Dongsheng Z., *Heteroat.Chem.*, **2015**, 26, 270
- [27]- Basu Baul T. S., Linden A., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **2015**, 641, 1581
- [28]- Sougoule A. S., Balde C. A., Keita N., Xiao X., Xiao H., Liang J., Dongsheng Z., *Heteroat.Chem.*, **2015**, 26, 382
- [29]- Shankar R., Singla N., Mendiratta S., Kociok-Kohn G., Molloy K. C., Shestakova P. *Eur.J.Inorg.Chem* , **2015**.
- [30]- A. G. Lichtscheidl, M. T. Janicke, B. L. Scott, A. T. Nelson, J. L. Kiplinger, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 16156
- [31]- R. D. Adams, G. Elpitiya *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 8042
- [32]- Shang X., Meng X., Alegria E. C. B. A., Li Q., da Silva M. F. C. G., Kuznetsov M. L., Pombeiro A. J. L., *Inorg.Chem.*, **2011**, 50, 8158
- [33]- Warncke G., Bohme U., Gunther B., Kronstein M. *Polyhedron*, **2012**, 47, 46
- [34]- Villamil-Ramos R., Barba V., Yatsimirsky A. K., *The Analyst* , **2012**, 137, 522
- [35]- Bhatti M.H., Yunus U., Mussarat N., Helliwell M., Prendergast R., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2013**, 69, m427
- [36]- Yin H-D., Hong M., Yang M-L., Cui J-C., *J. Mol. Struct.*, **2010**, 984, 383

- [37]- Dokorou V., Primikiri A., Kovala-Demertzi D., *J.Inorg.Biochem.*, **2011**,105, 195
- [38]- Diallo W., Diop C. A. K., Diop L., Russo U., Biesemans M. And Willem R., *J. Organomet. Chem*, **2007**, 692, 2187
- [39]- Diallo W., Kochikpa Y. A. Okio, Diop C. A. K., Diop L., Diop L. A. and Russo U., *Main Group Metal Chemistry*,**2009**, 32, 2, 93.
- [40]- Diallo W., Diop L., Molloy K. C. and Kociok-Köhn G., *Main Group Met. Chem.*, **2011**, 34, (3-4), 55
- [41]- Diallo W., Diop L., Molloy K. C., Mahon M. F. and Plasseraud L.  
**2014**, 37, (1-2), 33
- [42]- Diallo W., Diop L. , Plasseraud L. and Cattey H., *Main Group Met. Chem.*,  
**2014**, 37, (3-4), 107
- [43]- Diallo W., Diassé- Sarr A., Diop L., Mahieu B., Biesemans M., Willem R.,Kociok-Köhn G. and Molloy K. C., *Cerc. St. CICBIA*, **2009** (3), 207
- [44]- Diallo W., Okio K. Y. A., Diop L., Diop L. A., Russo U., Wattiaux A.,  
*Cerc. St. CICBIA*, **2010**, 11 (2), 219
- [45]- Renamy S. V., Diallo W., Diop L. and Mahieu B., *St. Cerc. St. CICBIA*, **2011**  
12 (1), 009.
- [46]- Diallo W., Diop L., Plasseraud L. and Cattey H., *Acta Cryst.*, **2014**, E70,  
o618
- [47]- Sarr M., Diassé-Sarr A., Diallo W., Plasseraud L. and Cattey H., *Acta Cryst.*  
**2013**, E69, m473
- [48]- Sarr M., Diallo W., Diassé-Sarr A., Plasseraud L. and Cattey H., *Acta Cryst.*  
**2013**, E69, m581
- [49]- Diallo W., Diop L., Plasseraud L. and Cattey H., *Acta Cryst.*, **2014**, E70,  
o618
- [50]- Diallo W., Gueye N., Crochet A., Plasseraud L. and Cattey H., *Acta Cryst.*,  
**2015**, E71, 473
- [51]- Diallo W. and Diop L., *Cerc. St. CICBIA*, **2016**, 17, 087

- [52]- Diallo W., Diassé –Sarr A., Diop L., Mahieu B., Biesemans M., Willem R., Kociok-Köhn G., Molloy K. C., *St. Cerc. St. CICBIA*, **2009** ,10 , 207.
- [53]- De Barros D., Diop L., Mahieu B., *Main Group Met. Chem.*,**2010**, 33, (1-2), 91
- [54]- Diop C. A. K., Toure A., Diop A., Bassene S., Sidibe M., Diop L., Mahon M. F., Molloy K. C. and Russo U., *J. Soc. Ouest Afr. Chim.*, **2007**, 023, 49
- [55]- Diop C. A. K., Okio K. Y. A., Diop L., Mahieu B., *Main Group Met. Chem.*, **2000**, 23 (9), 493
- [56]- Qamar-Kane H., Diop L., *St. Cerc. St. CICBIA*, **2010** , 11 , 389– 392.
- [57]- Sow Y., Diop L., Molloy K. C., Kociok-Kohn G., *Acta Crystallogr.* **2013**, E 69, m106.
- [58]- Diop T., Diop L., Molloy K. and Kociok-Köhn G., *Acta Cryst.*, **2011**, E67, m203
- [59]- Gueye N., Diop L., Molloy K. C. and Kociok-Kohn G., *Acta Cryst.*, **2012** , E68, m854
- [60]- Boye M. S. , Diassé-Sarr A., Diop L., Russo U., Biesemans, M. , Willem, R., *Comptes Rendus*
- [61]- Diop T., Diop L. and Michaud F., *Acta Cryst.*, **2011**, E67, m696.
- [62]- Okio K. A., Fall A., Qamar Kane H., Sow Y., Diop L., Diop L. A., Russo U. and Wattiaux A., *Main Group Met. Chem.*, **2010**, 33, (1-2), 53
- [63]- Sy Seck, S. M., Diop L., Stievano, L., *Main Group Met. Chem.*, **2010**, 33, 6, 301
- [64]- De Barros D., Diop L., Mahieu B., *Group Met. Chem.*, **2009**, 32, 6, 341
- [65]- Gueye N., Diop L., Molloy K. C., Kociok-Kohn G., *Main Group Met. Chem.* **2011** ,34 , 3 – 5.
- [66]- Sow Y., Diop L., Molloy K. C., Kociok-Kohn G., *Acta Cryst.* **2013** , E 69 , m106.
- [67]- Sow Y., Diop L., Kociok-Kohn G. and Molloy K. C., *Acta Cryst.*, **2012**, E68, m1015.
- [68]- Gueye N., Diop L., Molloy K. C. and Kociok-Kohn G., 2012, *Acta Cryst.* E68, m854
- [69]- Fall A., De Barros D., Diop L.,*St. Cerc. St. CICBIA*, **2011**, 12, (3), 289
- [70]- De Barros D., Diop L., Mahieu B. *St. Cerc. St. CICBIA*, **2010**, 11 (2), 227

- [71]- a- Hathaway B. J., *Struct. Bond. (Berlin)*, **1973**, *14*, 19; b- Hathaway B. J., et Uderehill A. E., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 648
- [72]- C. Oldham, In *comprehensive coordination Chemistry*, Vol 2, Liganc. pergamon press, 1rst ed, **1987.**, 435
- [73]- a- Parish R. V. et Platt R. H., *Inorg. Chim. Acta*, **1970**, *4*, 65. b- Parish R. V., "Structure and bonding in tin compounds" dans "*Mossbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*", G. L. Lond Ed., Plenum Press, New York, **1984**, *1* p530.
- [74]- G. M. Brancroft et R. H. Platt, Mossbauer spectra as inorganic compounds : "Structure and bonding dans "*Advanced /norganicChemistry and Radio Chemistry*', *1*, *5*, Edited by H. J. Emeleus and A. G. Sharpe, Academie Press, New York **1972**, 110.
- [75]- Otera J., Hinoishi T., Kawabe Y., Okawara R., *Chem. Lett.*, **1981**, 273.
- [76]- a- Holecek, J., Nadvornik M., Handlir K., Lycka A., **1984**, 275, 43 . b- Holecek J., Nadvornik M., Handlir K., A. Lycka, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 315, 299
- [77]-a- Wrackmeyer B. In *Tin Chemistry – Fundamentals, Frontiers and Applications*. Davies, A. G.;Gielen, M.; Pannell, K.; Tiekink, E., Eds. Wiley: Chichester, **2008**, 17; b- Marchetti F., Pettinari C., Cingolani A., Gioia Lobbia G., Cassetta A. and Barba L., *J. of Organimet. Chem.*, **1996**, 517, 141; c- Khan E., Kempe R. and Wrackmeyer B., *Appl. Organomet. Chem.*, **2009**, *23*, 204; d-Wrackmeyer B. 119Sn-NMR parameters. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **1985** , *16* , 73.
- [78]- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A., *Appl. Cryst.*, **1993**, *26*, 343–350.
- [79]- Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP-3 for Windows. *J. Appl. Crystallogr .* **2012**, *45* , 849
- [80]- Farrugia, L. J. ORTEP-3 for windows – a version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI). *J. Appl. Crystallogr .***1997**, *30* , 565.
- [81]- Macrae C. F., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Shields G. P., Taylor R., Towler M. & van de Streek J., *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453.
- [82]- Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedjik, J.; Van Rijn, J. and Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349

- [83]- Parvez, M.; Bhatti, M. H.; Ali, S.; Mazhar, M.; Qureshi, S. I., *Acta. Crystallogr.* **2000**, *C 56* , 327
- [84]- Diop C. A., Diop L., Russo U., Sanchez-Diaz A., Castineiras A., *Z. Naturforsch.*, **2001**, *B56*, 233
- [85]- Nakamoto K. : *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, 5th Edition, **1997**
- [86]- McFarlane W. and Wood R. J.,  $^{119}\text{Sn}$  chemical shifts in organotin carboxylates, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *40*, 1, C17
- [87]- Diop T., Lee A. van der, Sidibe M, *Acta Cryst.*, **2013**, *E69*, m406
- [88]- Diassé-Sarr A., Diop, L., Mahon, M.F., Molloy, K.C.: *Main Group Met. Chem.*, **1997**, *20* (4), 223;
- [89]- Beckmann J., Dakternieks D., Duthie A. et Tiekink E. R. T., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *648*, 204
- [90]- Blunden, S. J.; Hill, R., *J. Organomet. Chem*, **1987**, *333*, 317
- [91]- Wrackmeyer B., *Annu. Rep. NMR Spectrosc*, **1985**, *16*,
- [92]- Hengge A. C., Denu J. M., Dixon J. E., *Biochemistry* **1996**, *35*, 7084
- [93]- Yamazaki A., Kaya S., Tsuda T., Araki Y., Hayashi Y., Taniguchi K., *J. Biochem* **.1994**, *116* , 1360
- [94]- Jones P. G., Sheldrick G. M., Kirby A. J., Abell K. W. Y., *Acta Crystallogr.*, **1984**, *C40* , 550
- [95]- Ng S. W. et Rae A. D., *Z. Krist.*, (2000), *215*, 199
- [96]- Diop, C. A.; Diop, L.; Russo, U.; Sanchez-Diaz, A.; Castineiras, A. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci* . **2001**, *56*, 233
- [97]- Zhang, J.; Ma, C.; Zhang, R. *J. Inorg. Organomet. Polym*, **2008** ,*18* , 296
- [98]- [Wei](#) B., *Acta Cryst.* **2011**, *E67*, o1865

- [99]- [Diop](#) T., Diop L., [Fall](#) D. and [Lee](#) A. V. D., *Acta. Cryst.*, **2012**, E68, m1284
- [100]- Diassé- Sarr A., Diop L., Mahon M. F., Molloy K. C., *Main Group Met. Chem.*, **1997**, 20, 223
- [101]- Camacho-Camacho C., Biesemans M., Van Poeck M., Mercier F. A., Wielem R., Darriet-Jambert K., Jousseume B., Toupance T., Schneider U., Gerigk U., *Chem., Eur. J.*, 2005, 2455-2461
- [102]- Zhang R., Tian G., Ma C., *J. Organomet Chem.*, 2005, 690, 4049-4057
- [103]- Dostal L., Jambor R., Ruzicka A., De Proft F., Geerlings P., *Organometallics*, 2007, 26, 6312-6319
- [104]- Yousefi, M., Teimouri, S., Amani, V. & Khavasi, H. R., *Acta Cryst.*, **2007**, E63, m2748
- [105]- Jarvinen G. D., Larson E. M., Wasserman H. J., Burns C. J. & Ryan R. R., *Acta Cryst.*, **1988**, C44, 1701
- [106]- Traore B., Boye M. S., Sidibe M., Diop, L. & Guionneau P., *Acta Cryst.*, **2013**, E69, m42.
- [107]- Thomas J. O., *Acta Cryst.*, **1977**, B33, 2867
- [108]- Thomas J. O. & Pramatus S., *Acta Cryst.*, **1975**, B31, 2159
- [109]- Birnbaum K. B. *Acta Cryst.*, **1972**, B28, 1551
- [110]- Gundisch D., Harms K., Schwarz S., Seitz G., Stubbs M. T. & Wegge T. *Bioorg. Med. Chem.*, **2001**, 9, 2683
- [111]- Warden A. C., Warren M., Hearn M. T. W. & Spiccia L., *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 713

# **ANNEXES**

Neuf articles ont été tirés de ce document parmi ceux-ci cinq ont déjà été acceptés et publiés. Nous vous présentons ci-dessous la liste et les tirages appart de ces articles publié

1- Reactivity of bis(cyclohexylammonium) 4-nitrophenylphosphate with  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$ .  
X-ray structure of  $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_4(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Waly Diallo \*, Libasse Diop , Kieran C. Molloy , Mary F. Mahon and Laurent Plasseraud; *Main Group Metal Chemistry*; (2014), 37(1-2), 33-37

2-  $[\text{n-Bu}_2\text{NH}_2]_3[\text{SnPh}_3(\text{SeO}_4)_2]$ : the first triorganotin(IV) complex with terminally coordinated selenato ligands

Waly Diallo \*, Libasse Diop , Laurent Plasseraud \* and Helene Cattey *Main Group Met. Chem.*, 2014, 37 (3-4), 107-112

3- Crystal structure of dimethylammonium hydrogen oxalate hemi(oxalic acid)

Waly Diallo, Ndongo Gueye, Aurélien Crochet, Laurent Plasseraud and Helene Cattey; *Acta Cryst.* (2015). E71, 473–475

4- X ray structure of  $\text{HSeO}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}$

Waly DIALLO, Libasse DIOP, Kieran C. MOLLOY and Gabrielle KOCIOK-KÖHN  
*Main Group Metal Chemistry.*, 2011; 34 (3-4), 55–56

5- Synthesis and spectroscopic characterization of some new  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^-$  and  $\text{HPO}_3^{2-}$  containing organotin (IV) derivatives

Waly DIALLO and Libasse DIOP; *Studii și Cercetări Științifice Chimie și Inginerie Chimică, Biotehnologii, Industrie Alimentară* 2016, 17 pp. 087 – 093

