

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP de DAKAR



Faculté des Sciences et Techniques

École doctorale PCSTUI

T H È S E

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP

en Chimie Moléculaire - Option : Chimie inorganique

Présentée et soutenue publiquement

par

Assane TOURE

le 08 février 2020

Synthèse et caractérisation par spectroscopies infrarouge, RMN, mössbauer et par diffraction des rayons X sur monocristal de nouveaux complexes organostanniques et d'halogénures de métaux transitionnels et non transitionnels avec des ligands carboxylato, nitrato, sulfato, séléniato, phénylsulfonato, p-aminophénylsulfonato et des composés organiques aminés.

Thèse dirigée par M. Cheikh Abdoul Khadir DIOP

JURY

M. CISSE Ibrahima, Professeur titulaire (UAM)..... Président
M. DIAWARA Courfia, Professeur titulaire (UASZ) Rapporteur
M. SIDIBE Mamadou, Professeur titulaire (UCAD) Rapporteur
Mme SARR Aminata Diassé, Professeur titulaire (UCAD)..... Examinatrice
M. FAURE Bruno, Professeur titulaire (Université Aix Marseille)..... Examineur
M. DIOP Libasse, Professeur titulaire (UCAD) Invité
M. DIOP Cheikh Abdoul Khadir, Professeur titulaire (UCAD) Directeur de thèse

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP de DAKAR



Faculté des Sciences et Techniques

École doctorale PCSTUI

T H È S E

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP

en Chimie Moléculaire - Option : Chimie inorganique

Présentée et soutenue publiquement

par

Assane TOURE

le 08 février 2020

Synthèse et caractérisation par spectroscopies infrarouge, RMN, mössbauer et par diffraction des rayons X sur monocristal de nouveaux complexes organostanniques et d'halogénures de métaux transitionnels et non transitionnels avec des ligands carboxylato, nitrato, sulfato, séléniato, phénylsulfonato, p-aminophénylsulfonato et des composés organiques aminés.

Thèse dirigée par M. Cheikh Abdoul Khadir DIOP

JURY

M. CISSE Ibrahima, Professeur titulaire (UAM)..... Président
M. DIAWARA Courfia, Professeur titulaire (UASZ) Rapporteur
M. SIDIBE Mamadou, Professeur titulaire (UCAD) Rapporteur
Mme SARR Aminata Diassé, Professeur titulaire (UCAD)..... Examinatrice
M. FAURE Bruno, Professeur titulaire (Université Aix Marseille)..... Examineur
M. DIOP Libasse, Professeur titulaire (UCAD) Invité
M. DIOP Cheikh Abdoul Khadir, Professeur titulaire (UCAD) Directeur de thèse

“Il n’ y a pas de recherche appliquée, il n’ y a que des applications de la recherche fondamentale.”

Louis Pasteur

À mes Parents
À Khady et Fatou

Avant-propos

Ces résultats consignés dans ma thèse de doctorat sont le fruit d'un travail de quelques années au sein du Laboratoire Chimie Minérale et Analytique de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop (UCAD).

La thèse s'est déroulée sous la direction de Monsieur Cheikh Abdoul Khadir DIOP, Professeur titulaire à l'UCAD et certains de ces travaux ont été encadrés par Monsieur Libasse DIOP, Professeur titulaire et fondateur du Laboratoire. Pendant ces quelques années de recherche, il m'a été offert l'opportunité de côtoyer et de rencontrer beaucoup de personnes. J'exprime ici toute ma reconnaissance et ma gratitude envers tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail. Il est toujours difficile de choisir un ordre particulier pour ces remerciements, de fait, il est choisi ici de les présenter comme le dictent la convention et les habitudes pour ce genre d'exercice.

Je remercie donc en tout premier lieu, Monsieur le Professeur Libasse DIOP, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir tout mis œuvre avant de me confier, dans le cadre de ces travaux de recherche, depuis la thèse de troisième cycle, à Monsieur le Professeur Cheikh Abdoul Khadir DIOP.

Monsieur Libasse DIOP est un chercheur d'une grande expérience et une source intarissable d'idées nouvelles et originales. Travailler auprès de lui et apprendre de ses méthodes fussent riches en expériences pour moi.

Je suis extrêmement reconnaissant envers Monsieur Cheikh Abdoul Khadir DIOP pour son magnifique travail d'encadrement et d'accompagnement tout au long de ces années. M. DIOP dispose de grandes qualités personnelles, toujours enclin à dispenser généreusement ses connaissances et ses bons conseils. M. DIOP est une personne digne d'une grande confiance avec qui il a été très agréable de travailler.

Son soutien était de chaque instant, jamais avare de son précieux temps, et cela en me laissant toute l'autonomie et l'initiative nécessaires à une expérience de la recherche et du développement très formatrice tant sur le plan scientifique que professionnel. Sa vision constamment pragmatique des différents faits et événements m'a été d'une grande aide dans les nombreux moments de doutes et d'incertitudes.

Je tiens ensuite à exprimer mon plus profond respect et mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur Ibrahima CISSE (Vice-recteur de l'UAM), pour avoir accepté de présider ce jury et d'avoir examiné ce manuscrit.

Je remercie ensuite chaleureusement, Monsieur le Professeur Courfia DIAWARA (Recteur de l'UASZ) et Monsieur le Professeur Mamadou Sidibé (Directeur du laboratoire et Assesseur de la FST) pour avoir accepté de juger ces travaux en qualité de rapporteur. Mes plus sincères remerciements à Madame la Professeure Aminata Diassé SARR (Directrice de l'ISEP de Matam) et à Monsieur le Professeur Bruno FAURE de l'Université Aix Marseille, pour avoir mobilisé leur temps et leur compétence pour examiner et juger ce travail.

Je remercie les docteurs Waly Diallo, enseignant-chercheur à la FST et Dame SEYE, mon plus proche collaborateur pour leur aide.

Que les membres de l'équipe du laboratoire de Chimie Minérale et Analytique trouvent ici mes remerciements pour leur soutien et encouragement.

Mes remerciements vont également à Madame Hélène CATTEY et à Monsieur Laurent PLASSERAUD de l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB) pour avoir effectué la plupart des mesures physiques et l'analyse par DRX.

Merci à Khady et à Fatou pour leur patience et leur soutien durant ces derniers mois bien remplis. . .

Encore merci à tous, surtout à ceux que j'aurais pu oublier.

Dakar, janvier 2020.

Table des matières

Avant-propos	iv
Liste des symboles	x
Liste des abréviations	xii
Introduction	14
I Cadres théorique, conceptuel et méthodologique	16
1 Etat de l'art	17
1.1 Historique.....	17
1.2 Les composés organostanniques.....	17
1.2.1 Généralités.....	21
1.2.2 Les carboxylates d'organoétain (IV).....	25
1.3 Les éléments de transition et leurs complexes.....	26
1.3.1 Propriétés chimiques des éléments de transition.....	26
1.3.2 Les complexes des métaux de transition.....	27
1.4 Les lanthanides et leurs complexes.....	28
1.4.1 Propriétés chimiques des lanthanides.....	28
1.4.2 Les complexes des lanthanides.....	29
2 Moyens et méthodes	31
2.1 Méthodes générales de synthèse des ligands.....	31
2.2 Méthodes générales de synthèse et propriétés des complexes.....	37
2.2.1 Synthèse des complexes.....	37
2.2.2 Propriétés des complexes.....	57
2.3 Méthodes d'analyse et de caractérisation des composés.....	57

2.3.1	Analyse élémentaire.....	58
2.3.2	Spectroscopie Infrarouge.....	59
2.3.3	Spectroscopie Mössbauer.....	66
2.3.4	Diffraction des rayons X.....	74
2.3.5	Spectroscopie de la Résonance Magnétique Nucléaire.....	80
II	Résultats et discussions	83
3	Etude structurale de Ligands particuliers	84
3.1	Etude cristallographique du composé oxalato.....	84
3.2	Etude cristallographique de $C_4H_{12}N^+ C_6H_6NO_3S^- C_6H_7NO_3S$	88
4	Dérivés organostanniques $A(SnR_3)_x$	94
4.1	Complexe $[PhCO_2SnMe_3]$	94
4.1.1	Etude par spectroscopie infrarouge.....	94
4.1.2	Etude par spectroscopie Mössbauer.....	95
4.1.3	Etude par diffraction des rayons X.....	96
4.2	Complexe $[(Me_3Sn)_2(O_4Se)(H_2O)_2]$	99
4.2.1	Etude par spectroscopie infrarouge et Raman.....	99
4.2.2	Etude par spectroscopie Mössbauer.....	99
4.2.3	Etude par diffraction des rayons X.....	100
4.3	Complexe $[PhCOC_6H_4CO_2SnPh_3]$	104
4.3.1	Etude par spectroscopie infrarouge.....	104
4.3.2	Etude par spectroscopie Mössbauer.....	105
4.3.3	Etude par diffraction des rayons X.....	105
4.4	Complexe $[Cy_2CHCO_2SnMe_3]$	108
4.4.1	Etude par spectroscopie infrarouge.....	108
4.4.2	Etude par spectroscopie Mössbauer.....	109
4.4.3	Etude par diffraction des rayons X.....	109
4.5	Etude cristallographique de $Ph(CH_2)_2COOSnPh_3$	114
4.6	Complexe $C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot 3SnPh(CH_3COO)_3$	119
4.7	Complexe $C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot [SnPh(OH)COO \cdot SnPh_3]_2 \cdot 2H_2O$	120
4.8	Complexe $Sn(C_6H_5)_2(HCOO)_2 \cdot 2Sn(HCOO)_2 \cdot (NH_2)_2$	120
5	Complexes d'halogénures organostanniques	124
5.1	Complexes obtenus avec le ligand 2-benzoylbenzoato	125
5.1.1	Etude par spectroscopie infrarouge.....	125

5.1.2	Etude par spectroscopie Mössbauer.....	127
5.2	Complexes obtenus avec le ligand benzoato.....	129
5.2.1	Etude par spectroscopie Mössbauer.....	129
5.2.2	Etude par spectroscopie infrarouge.....	131
5.2.3	Etude par spectroscopie RMN.....	134
5.3	Complexe $\text{HNC}_6\text{H}_{12}\text{NH}[\text{OH}.\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2.\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}$	135
5.4	Complexe $[\text{SnC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_3].2\text{C}_6\text{H}_6.2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	137
6	Interaction entre les dérivés $\text{A}(\text{SnPh}_3)_x$ avec des bases de LEWIS	138
6.1	Cas du dérivé $[\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3]$	139
6.1.1	Etude par spectroscopie infrarouge et Raman.....	139
6.1.2	Etude par spectroscopie Mössbauer.....	140
6.1.3	Etude cristallographique de $(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3.\text{OPPh}_3)$	141
6.1.4	Etude cristallographique de $(\text{Me}_4\text{N}(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2.\text{SnPh}_3)$	145
6.2	Cas du dérivé $[\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3]$	148
6.2.1	Etude par spectroscopie infrarouge et Raman.....	148
6.2.2	Etude cristallographique de $\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3.\text{OPPh}_3$	149
6.3	Cas du dérivé $[\text{C}_4\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2]$	152
6.3.1	Etude par spectroscopie infrarouge.....	152
6.3.2	Etude par spectroscopie Mössbauer.....	153
6.3.3	Etude par spectroscopie RMN.....	153
7	Composés halogénés de l'étain	155
7.1	Complexes bis(aminométhylbenzène) - SnX_4	156
7.2	Etude spectroscopique de $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2.\text{SnCl}_4.2\text{H}_2\text{O}$	159
7.3	Complexes de type : $\text{Pipz}.\text{SnCl}_4$ et $\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2.\text{SnCl}_4$	161
7.3.1	$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{NO}_3)_2\text{SnCl}_4].\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	161
7.3.2	$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{NO}_3, \text{Cl}).\text{SnCl}_4].0,5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	161
7.3.3	$(\text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH})_5(\text{SnBr}_4)_2$	164
7.3.4	$(\text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH})_5(\text{SnBr}_4)_2.2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	165
7.3.5	$\text{HNC}_6\text{H}_{12}\text{NHSnBr}_6$	167
7.3.6	$\text{SnSO}_4\text{Cl}.\text{NH}_2.\text{NC}_6\text{H}_{12}\text{N}$	168
7.3.7	Etude cristallographique de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{NH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$	170

8 Composés contenant des métaux de transition	176
8.1 Complexes ligands diazotés - MX_n ($n = 2$ ou 3).....	176
8.1.1 $[(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)_2(\text{HgCl}_2)_3] \cdot 0.25\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	177
8.1.2 $[(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)(\text{ZnCl}_2)]$	178
8.1.3 $[(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)(\text{ZnBr}_2)_3]$	179
8.1.4 $[(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)_2(\text{PrCl}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	180
8.1.5 $[(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)(\text{Er})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	181
8.1.6 $[\text{H}_2\text{pipz}][(\text{Pipz})(\text{CdBr}_4)][\text{CdBr}_4]$	181
8.2 Complexes Ligands Carboxylato - MX_n ($n = 2$ ou 3)	184
8.2.1 Complexes à ligand acétato (Lac).....	184
8.2.2 Complexes benzoato, 2-hydroxybenzoato et 2-benzoylbenzoato.....	187
8.3 Complexes mono- et polynucléaires nitrato de ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	199
8.3.1 $\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ZnBr}_2 \cdot \text{EtOH}$	199
8.3.2 $3[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{EtOH}$	199
8.3.3 $[2[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{ZnCl}_2] \cdot 2\text{EtOH}$	201
8.3.4 $[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{ZnCl}_2] \cdot \text{EtOH}$	202
8.3.5 $[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{ZnCl}_2] \cdot 2\text{EtOH}$	203
8.4 Etude cristallographique du complexe $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	205
8.5 Etude cristallographique du complexe $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$	212
Conclusion	214
Bibliographie	216
Annexes	236

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	u.a.
C	Célérité de la lumière	m.s ⁻¹
d _{ia} ou X-Y	Distance interatomique	Å
f	Constante de force	N.m ⁻²
F	Force	N
G	Facteur géométrique	cm ⁻²
IS ou d	Déplacement isomérique	mm.s ⁻¹
k	Coefficient d'absorption	-
m	Masse	kg
M	Masse molaire	g.mol ⁻¹
QS ou ΔE	Eclatement quadripolaire	mm.s ⁻¹
t	Temps	s
T	Température	K
T	Transmittance	u.a.
T _{eb}	Température d'ébullition	K
U	Énergie interne	J
V	Volume	m ³

Symbole	Signification	Unité
X-Y-Z	Angle de la liaison	°
γ^r	Vibration de déformation asymétrique dans le plan	–
δ	Vibration de déformation symétrique dans le plan	–
λ	Longueur d'onde	nm
ν	Fréquence	Hz
$\bar{\nu}$	Nombre d'onde	cm^{-1}
ν_{as}	Vibration d'élongation asymétrique	–
ν_s	Vibration d'élongation symétrique	–
ρ	Masse volumique	Kg.m^{-3}
τ	Vibration de déformation asymétrique hors du plan	–
ω	Vibration de déformation symétrique hors du plan	–
ω	Fréquence angulaire	rad.s^{-1}

Liste des abréviations

ADN : Acide DésoxyriboNucléique

BF : Basse Fréquence

Bu :Butyl

CAS : Chemical Abstract Service

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

Cy : Cyclohexyl

DABCO : 1,4-Diazibicyclo[2.2.2]octane

DAMB : Diaminométhylbenène

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DMF : Diméthylformamide

DRX : Diffraction des rayons X

Et : Ethyl

ED PCSTUI : Ecole doctorale physique chimie, sciences de la terre, de l'univers et de l'ingénierie

F : Forte

f : Faible

FST : Faculté des sciences et techniques

FTIR : Fourier Transform Infra Red

ICMUB : Institut de chimie moléculaire de l'université de Bourgogne

IR : Infrarouge

IS : Isomer Shift

ISEP : Institut supérieur d'enseignement professionnel

LACHIMIA : Laboratoire de chimie minérale et analytique

Me : Méthyle

M : Moyenne

PCV : Polyvinyl chloride

Ph : Phényle

Pipz : Pipérazine

QS : Quadripole splitting

RMN : Résonance magnétique nucléaire

TF : Très forte

Tf : Très faible

TMN : Tétraméthylammonium

u. a. : Unité arbitraire

UAM : **Université** Amadou Moctar MBOW

UASZ : Université Assane SECK de Ziguinchor

UCAD : Université Cheikh Anta DIOP

UV : Ultra-Violet

Introduction

L'objectif général des recherches développées au sein du Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA) est la synthèse de nouveaux complexes de coordination et la déduction de leurs structures moléculaires par diverses techniques de la spectroscopie radiative. La chimie de coordination est une branche de la chimie qui associe la chimie inorganique et la chimie organique. Plus précisément, des molécules organiques appelées ligands sont liées à un atome ou ion inorganique central. Cette branche de la chimie a connu un développement important, non seulement dans le domaine de la chimie structurale, des applications analytiques, mais également en raison des propriétés biologiques ou thérapeutiques de certains complexes. En raison de leurs larges applications dans divers domaines d'activité chimique, biologique et environnementale, beaucoup d'attention a été prêtée, ces dernières années, aux études des complexes mixtes de métaux de transition [1-3].

Dans notre Laboratoire, les complexes de coordination a fait l'objet de plusieurs recherches. C'est ainsi que beaucoup de composés oxalato, nitrato et sulfato ont été synthétisés puis caractérisés par spectroscopies IR, RMN, Mössbauer et par diffraction des rayons X [4-24].

Un des objectifs de notre travail de recherche est de synthétiser de nouveaux complexes à ligands azotés et/ou oxygénés avec des ions métalliques de transition ou non transitionnels tels que Sn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Er^{3+} , Pr^{3+} et Y^{3+} . Les ligands utilisés sont des mono ou diamines de différentes et des anions oxalato, nitrato, séléniato sulfato, sulfonato, paraaminosulfonato et carboxylato stabilisés par un ammonium quaternaire. Ces sels sont obtenus par réaction de condensation de molécules d'acides carboxyliques ou d'oxoacides.

En fait, beaucoup de complexes métalliques naturels sont des complexes de ligands

mixtes [25] contenant deux molécules différentes ou plus. Si le ligand est une macromolécule, elle se lie par plusieurs sites de coordination [26]. En outre, des complexes de ligands mixtes s'avèrent généralement, biologiquement plus actifs que le ligand lui-même [27]. Des recherches récentes ont montré qu'il y'avait un progrès significatif dans l'utilisation des complexes de métaux de transition comme médicaments pour traiter plusieurs maladies humaines comme le cancer, les infections, l'inflammation, le diabète et les désordres neurologiques [28, 29].

Le document est découpé en deux parties distinctes dont le cœur se situe dans la seconde partie qui présente les travaux effectués pour répondre aux objectifs fixés.

Une revue bibliographique ainsi que les moyens et méthodes utilisés sont répertoriés dans la première partie.

Le premier chapitre présente brièvement la revue bibliographique explicitant à la lumière des références scientifiques disponibles, les concepts de base en rapport avec le sujet. Le second chapitre décrit d'une part, les protocoles de synthèse des ligands et des complexes et d'autre part, les outils majeurs de caractérisation physico-chimique utilisés dans cette étude tels que la spectroscopie IR, RMN, Mössbauer et la diffraction des rayons X.

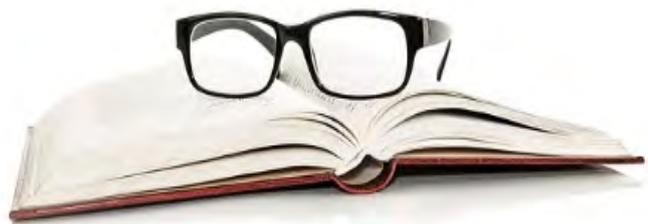
La deuxième partie expose les résultats et les discussions. Dans cette partie, nous procéderons à la caractérisation et la détermination des structures des poudres en utilisant la spectroscopie et la diffraction des rayons X sur des monocristaux obtenus. Cette deuxième partie est composée de cinq chapitres.

Le troisième chapitre étudie quelques ligands particuliers alors que le quatrième chapitre est consacré aux dérivés organostanniques de type $A(SnR_3)_n$. Le cinquième étudie les complexes d'halogénures organostanniques. L'étude des interactions entre les dérivés $A(SnR_3)_n$ et certaines bases de Lewis est l'objet du chapitre six. Le septième chapitre intitulé composés halogénés de l'étain étudie par spectroscopie et cristallographie des composés de SnX_4 , SnX_5^- et SnX_6^{2-} . Le dernier chapitre, quand à lui est consacré à l'étude des composés de métaux de transition.

La conclusion générale faisant le point sur les résultats obtenus, en soulignant les caractéristiques générales des composés, boucle l'étude.

Première partie

**Cadres théorique, conceptuel et
méthodologique**



Chapitre 1

ETAT DE L'ART

Le cadre conceptuel est circonscrit dans ce chapitre. Il s'agit, de faire l'historique de la chimie organométallique et d'explicitier, à la lumière des références scientifiques disponibles, les concepts de base en rapport avec le sujet.

1.1 Historique

Même si l'essor de la chimie organométallique est nettement postérieur à la seconde guerre mondiale, l'histoire de la liaison carbone-métal de transition est ancienne. En effet, le premier complexe de l'éthylène avec un métal de transition $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ fut découvert par le pharmacien danois Zeise dès 1827 [30]. Il fallut cependant attendre un siècle pour que la signification de cette découverte soit pleinement comprise. Le premier impact industriel de cette chimie remonte, quant à lui, à 1888 avec la découverte du nickel-tétracarbonyle par Langer et Mond [31]. Le nickel brut a longtemps été raffiné par carbonylation (procédé Mond) :

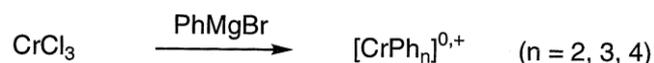


Paradoxalement, cette découverte précoce de $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ freina plutôt le développement ultérieur de la chimie moléculaire des métaux de transition. En effet, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ est un liquide à la fois très volatil, très inflammable et très toxique dont la manipulation est délicate et dangereuse. Aussi, bon nombre de chimistes organiciens furent conduits à se méfier des métaux carbonylés, et par extension, de l'ensemble de

cette nouvelle chimie moléculaire. Le second métal carbonyle connu, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, fut découvert en 1891 [32].

En 1919, Hein fit réagir le trichlorure de chrome avec PhMgBr et obtint ainsi ce qu'il appela des polyphényl-chromes [33] :

Là encore, ce ne fût que trente cinq ans plus tard que la nature réelle de la liaison entre le chrome et le cycle benzénique fut reconnue.



L'étape suivante fut la découverte du procédé Fischer-Tropsch en 1925 [34]. Ce procédé permet de convertir le gaz de synthèse (CO/H_2), lui-même obtenu à partir du charbon, en un mélange d'hydrocarbures. Ce procédé de fabrication d'essence synthétique fut utilisé par l'Allemagne durant la dernière guerre mondiale. Il utilise des catalyseurs hétérogènes généralement à base de fer ou de cobalt.

Après la découverte des complexes d'alcènes en 1827, puis d'arènes en 1919, c'est en 1930 que fut découvert par l'Allemand Reihlen le butadiène-fer-tricarbonyle, premier complexe connu d'un diène avec un métal de transition [35]. Puis, on assista, toujours en Allemagne, à la naissance du procédé « oxo » qui transforme les oléfines en aldéhydes par addition de $\text{CO}+\text{H}_2$ sur la double liaison. Ce procédé « oxo », découvert par Roelen en 1938 [36], permet aujourd'hui de produire dans le monde environ six millions de tonnes par an d'aldéhydes et de produits dérivés.

La deuxième guerre mondiale ralentit évidemment les recherches sur la chimie organométallique des métaux de transition. Cependant, durant le laps de temps correspondant, l'Allemand Reppe mit au point plusieurs nouvelles réactions catalytiques dont la tétramérisation de l'acétylène en cyclooctatétraène catalysée par le cyanure de nickel [37].

Jusqu'à la deuxième guerre mondiale, la chimie moléculaire des métaux de transition était dominée par les chimistes allemands. Les Anglais, puis les Américains se joignirent aux Allemands dans les années cinquante. Le premier grand choc de l'après-guerre eut lieu en 1951. Dans un article célèbre de Kealy et Pauson publié par la revue Nature, apparaissait pour la première fois le bis-(cyclopentadiényl)fer ou ferrocène [38]. Toutefois, la structure proposée était celle d'un complexe σ (Formule A : fer lié à

un seul carbone de chaque cycle), alors que la formule correcte de complexe π (Formule B: fer lié aux cinq carbones de chaque cycle) ne fut établie que l'année suivante par Wilkinson et Woodward [39].

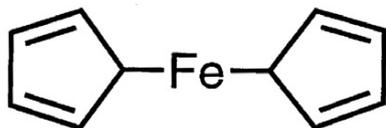


Fig. 1.1 : Formule A



Fig. 1.2 : Formule B

Il est intéressant de constater ici que les chimistes industriels avaient remarqué depuis déjà longtemps que la vapeur de cyclopentadiène circulant dans des canalisations en fer provoquait l'apparition d'un dépôt orange dont apparemment personne n'avait cure ! La découverte du ferrocène stimula formidablement le développement de la chimie moléculaire des métaux de transition car, pour la première fois, il devenait évident que ces métaux pouvaient donner des types de liaisons totalement inconnus en chimie organique classique. La simple idée de prendre en sandwich un métal de transition entre deux tranches de molécules organiques aromatiques était en elle-même tout à fait neuve.

Le choc suivant fut administré par Ziegler et Natta en 1955. Ces chercheurs découvrirent qu'il était possible de polymériser des oléfines en utilisant des catalyseurs solubles à base de titane et d'aluminium [40]. On imagine sans peine l'impact industriel du premier procédé fiable de préparation du polyéthylène !

Dans un tout autre registre, c'est en 1956 que les théoriciens Longuet-Higgins et Orgel prédirent qu'il devait être possible de stabiliser un cycle antiaromatique tel que le cyclobutadiène par complexation avec un métal de transition [41]. C'est ce qui fut fait deux ans plus tard par Criegee et Hübel [42] (Formule C) :

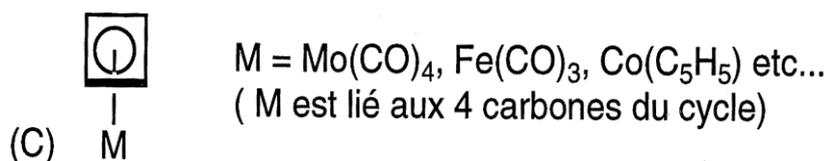


Fig. 1.3 : Formule C

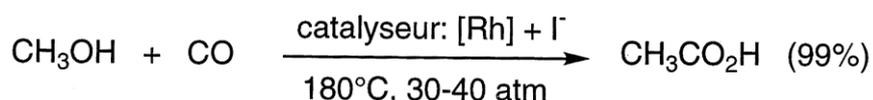
Ensuite, les découvertes s'accéléchèrent jusqu'à se succéder en un flot quasi-continu. La liste suivante n'est ni exhaustive ni totalement objective. En 1964, Fischer découvrait les complexes de carbènes avec une double liaison métal-carbone [43] puis, en 1973,

les complexes de carbynes avec une triple liaison métal-carbone [44]. En 1964 toujours, Banks découvrait la métathèse des oléfines [45], une réaction de redistribution totalement inconnue en chimie organique classique qui obéissait au schéma suivant :

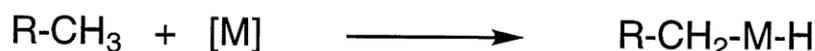


Ces découvertes paraissaient totalement déconnectées mais on s'aperçut plus tard que les complexes carbéniques de Fischer étaient les véritables intermédiaires catalytiques de la réaction de métathèse.

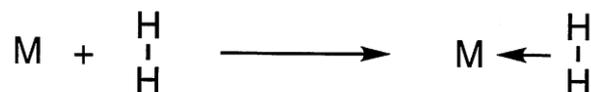
En 1965, Wilkinson proposait son fameux catalyseur d'hydrogénation $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, efficace à basse température et à basse pression [46]. Puis en 1971, Monsanto présentait un nouveau procédé industriel de fabrication de l'acide acétique par carbonylation du méthanol [47] :



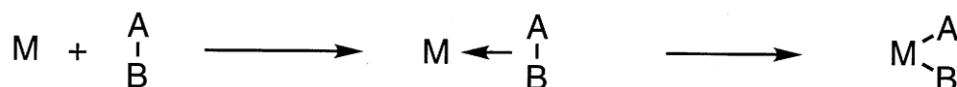
À partir de 1982, plusieurs groupes indépendants autour de Bergman [48], Crabtree, Felkin, Graham, Watson etc... décrivaient l'activation des liaisons C-H d'hydrocarbures saturés par les métaux de transition :



En 1984, était démontré pour la première fois par Kubas que la molécule d'hydrogène pouvait se coordonner en tant que telle à un métal de transition [49] :



Même si ce résultat ne concerne pas au sens strict l'histoire de la liaison métal-carbone, néanmoins il est clair que cette complexation d'une liaison σ est la première matérialisation de l'étape intermédiaire qui doit intervenir dans certaines réactions d'addition oxydante :



Enfin, si l'on mesure l'importance d'une découverte par l'ampleur des travaux et des

espoirs qu'elle a suscités, la palme revient sans conteste aux travaux de Kaminsky et Sinn [50] qui ont montré les premiers que les systèmes du type $[\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2] + [\text{MeAlO}]_n$ étaient d'excellents catalyseurs de polymérisation des oléfines, produisant des polymères avec des distributions de masses moléculaires beaucoup plus pointues que les catalyseurs classiques grâce à des sites catalytiques bien définis et de types uniques. On peut dire donc que l'histoire de la chimie des métaux de transition associe étroitement la découverte de nouveaux types de liaisons, de structures et de réactions à de nouveaux procédés industriels. Sa richesse saute aux yeux à la vue de cette simple énumération.

1.2 Les composés organostanniques

1.2.1 Généralités

Dans les composés organostanniques, l'atome d'étain est divalent, trivalent ou tétravalent. Mais étant donné que les orbitales 5d vides peuvent être impliquées dans l'hybridation, un nombre de coordination supérieur à quatre est également possible. La réaction entre un chlorure d'alkylétain et un nucléophile approprié conduit à des alcoolates, carboxylates, amides, thioalkoxides, etc... d'alkylétain. La présence de groupes électro-négatifs sur l'étain, le rend susceptible de recevoir des doublets (liaisons datives) des bases de Lewis. Une simple coordination tétraédrique est alors l'exception plutôt que la règle. Dans les Fig. 1.4 et 1.5, sont donnés les principaux environnements possibles autour de l'atome d'étain, aussi bien pour Sn(II) que pour Sn(IV) en supposant que dans le cas de Sn(II), le doublet est également impliqué dans l'hybridation.

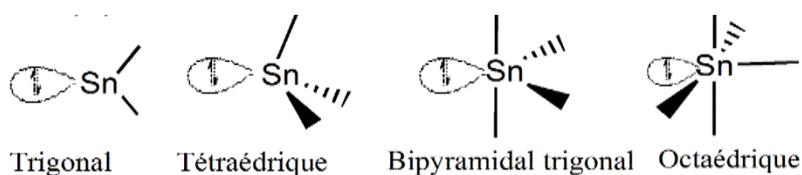


Fig. 1.4 : Principaux environnements possibles pour Sn(II)

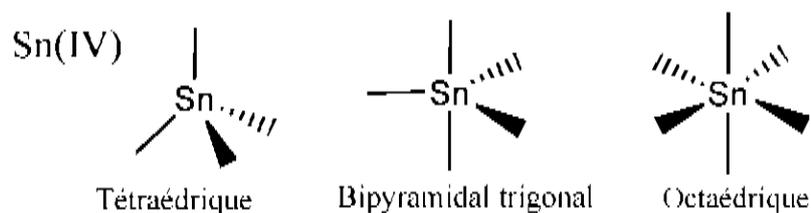


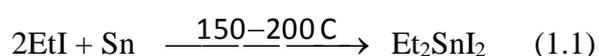
Fig. 1.5 Principaux environnements possibles pour Sn(IV).

La synthèse du diiodure de diéthylétain par Frankland en 1849 [51] a été le début d'une nouvelle ère dans le domaine de la chimie de l'étain. Toutefois, entre 1849 à 1900, trente-sept articles seulement, relatifs aux composés organostanniques ont été publiés. Krause et Grosse ont réalisés des travaux intéressants sur les composés organostanniques qui furent les premiers à être publiés dans « Organometallische Chemie » [52], en 1937. Ils ont étudié des exemples de tétra alkyl et tétraarylétain ainsi que des halogénures, hydrures, carboxylates, hydroxydes, oxydes, alcoolates et phénolates d'organoétain.

En 1960, les travaux sur les composés organostanniques se multiplient avec des illustrations complètes de Ingham et. al., [53]. Yamamoto a publié une brochure comprenant vingt-sept documents sur les composés organostanniques et leurs méthodes de synthèse [54]. Un livre de vingt volumes est publié par Gmelin (certains uniquement sur les composés de l'étain) donne un aperçu global des composés spécifiés (1975-1993) [55-61]. Il existe une source utile de références pour la synthèse, les propriétés, les réactions d'une sélection d'environ mille composés organostanniques dans le dictionnaire des composés organométalliques [62].

Un travail de plusieurs auteurs, édité par Sawyer [63] a été publié en 1991 et les progrès réalisés au cours de la décennie 1970-80 ont été revus par Davies et Smith [64]. En 1989, Saxena et Huber [65] enrichissent la littérature par la mise en évidence de l'activité biologique et de la nature anticancéreuse de la plupart des composés étudiés. La même année, une liste de composés bioorganotétain(IV) fut inventoriée par Molloy et Hartley [66]. Une liste complète de rapports traitant des applications des composés organostanniques dans l'agriculture a été examinée par Crowe [67]. Pellerito et coll [68], ont signalé l'activité biologique des complexes organoétain(IV). De nouvelles procédures expérimentales sont utilisées dans des études biologiques tandis que

Barbieri et al., [69] avaient porté essentiellement leurs études sur les interactions des complexes organétain (IV) avec l'ADN et ses dérivés. Blunden et al., [70] et Crow et al., [71] ont publiés des études détaillées sur les applications des organétains(IV) dans la préservation du bois. Bruce [72] a donné une liste exhaustive de composés organostanniques avec leurs structures déterminées par diffraction d'électrons ou des rayons X. Tiekink [73], Holloway et Melink [74] ont axé leurs travaux sur la chimie structurale des composés organostanniques avec plus de quatre cents références. Des techniques de la RMN (^{119}Sn), entre autres, sont utilisées par Martin et al, [75] pour la détermination de la structure des composés de l'étain en solution. Mazhar et al., [76] ont étudié plus de trois centaines de carboxylates organostanniques. Ces travaux ont permis de mettre en évidence les diverses méthodes de préparation des carboxylates organostanniques, leurs propriétés physiques et chimiques et les derniers développements dans la détermination de la structure moléculaire de ces composés. La Royal Society of Chemistry a publié dans des rapports spéciaux, périodiques des listes de toutes les structures qui ont été déterminées par les méthodes de diffraction des rayons x ou d'électrons, jusqu'en 1990 [77]. Le plus important développement ces dernières années a été, cependant, l'utilisation croissante des organostanniques comme réactifs ou comme produits intermédiaires dans la synthèse organique [78,79]. Les composés organométalliques de l'étain (IV), ou composés organostanniques ont au moins une liaison covalente C--Sn. Ces composés contiennent comme centre métallique, un atome d'étain (Sn) tétravalent. Leur formule générale peut s'écrire sous la forme $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$, avec n variant de 1 à 4. Selon le nombre d'atomes de carbone liés à l'atome d'étain, les organoétains sont classés en mono-, di-, tri- et tetraorganoétains (R_3SnX , R_2SnX_2 , R_3SnX , R_4Sn). R désigne un groupe alkyle ou aryle et X est une espèce anionique (halogénure, oxyde, hydroxyde, carboxylate ou thiolates) ou un groupe rattaché à l'étain grâce à un atome d'oxygène, de soufre, d'azote, d'halogènes, etc... La synthèse du premier composé organostannique a eu lieu à 1849 par Frankland. Il s'agit du diiodure de diéthylétain, Et_2SnI_2 [51] suivant l'équation :



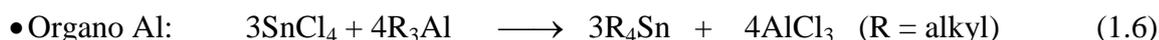
Cependant, avec le début de la commercialisation d'organoétains utilisés comme

stabilisant du PVC en 1940, la chimie des composés organostanniques connût un véritable essor et dès lors, des études approfondies sont menées dans ce domaine.

La liaison Sn-C est moins rigide que les liaisons C-C ou Si-C, mais elle plus stable en présence d'air et d'humidité ainsi qu'en présence de nombreuses espèces nucléophiles en raison de son caractère non polaire. Alors, il peut y'avoir une rupture de la liaison Sn-C par des réactifs tels que les halogènes, les halogénures métalliques, les acides minéraux, les alcalins, etc...



La rupture des groupes aryle, allyle ou vinyle se produisent plus facilement que les groupements alkyles. Aussi, les groupes alkyles à courte chaîne carbonée se décomposent plus facilement que les groupements alkyles dont le nombre d'atomes de carbone est plus élevé. En raison de la grande taille de l'atome d'étain et de la disponibilité des orbitales atomiques de faible énergie 5d_o vide, un nombre de coordination supérieur à quatre est fréquemment rencontré dans les structures des composés organostanniques. Les applications des composés organostanniques dans l'industrie sont nombreuses et variées [52-54]. Elles dépendent de la stabilité de la liaison de la Sn-C, de la labilité de l'espèce X et de la possibilité d'augmentation du nombre de coordination qui peut être supérieur à quatre. Ces caractéristiques contribuent en grande partie dans leurs applications dans différentes transformations chimiques comme les réactions d'addition sur des composés non saturés ou en tant que catalyseurs et stabilisants du PVC. Les composés organostanniques peuvent être synthétisés par les méthodes standards suivantes.



Toutes ces voies sont utilisées à l'échelle industrielle tandis que la méthode de Grignard est plus pratiquée au laboratoire. Par contre, il existe une voie de synthèse moins utilisée qui est la réaction de Würtz modifiée.



La substitution de R_4Sn en un dérivé partiellement halogéné est facilement obtenue en pratiquant la réaction avec le SnCl_4 . On note une réduction de $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ avec LiAlH_4 conduisant aux hydrures correspondants. Ceci est une voie intéressante pour les composés organostanniques non symétriques ou hétérocycliques.

1.2.2 Les carboxylates d'organoétain (IV)

Ces types de composés organostanniques sont constitués d'entités contenant au moins une liaison Sn-O formée par le biais du groupe carboxylate COO^- et peuvent être classés en 3 catégories :

- Les carboxylates de triorganoétain (IV) ;
- Les carboxylates de diorganoétain (IV) ;
- Les carboxylates de monoorganoétain (IV).

Les composés carboxylates de di- et triorganoestanniques ont de vastes applications dans l'industrie et l'agriculture. Ces composés présentent également un certain nombre de caractéristiques structurales intéressants en raison des divers modes de coordination du ligand carboxylate vis-à-vis de l'étain (IV) [80]. Par conséquent, les deux premières catégories, ont été étudiées plus en détail.

Les carboxylates organostanniques sont généralement préparés par des réactions entre des hydroxydes ou oxydes organostanniques et des acides carboxyliques. Ils peuvent s'obtenir également par réaction entre des halogénures organostanniques et des carboxylates métalliques. On note dès fois la rupture d'une liaison carbone-étain en présence d'un acide carboxylique. L'estérification des acides carboxyliques avec des oxydes ou hydroxydes organostanniques est obtenue par déshydratation azéotropique des réactifs dans le toluène ou le benzène, à l'aide du séparateur de Dean-Stark [81-83]. Pour les composés aryltin(IV), des techniques sont utilisées pour éviter le risque rupture de la liaison Sn-C(Aryl) [84].

1.3 Les éléments de transition et leurs complexes

1.3.1 Propriétés chimiques des éléments de transition

Tous ces éléments sont des métaux. Ils sont presque tous durs avec des températures de fusion et d'ébullition élevées et un maximum vers le milieu de la ligne. Ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. Certains sont des aimants (fer, cobalt, nickel). Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment avec les lanthanides. La plupart d'entre eux sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux « nobles » non attaqués (Cu, Ag, Au). Leur chimie est déterminée par la sous-couche d.

Les énergies d'ionisation sont relativement faibles et donc les degrés d'oxydation sont nombreux. Ils peuvent monter jusqu'à 8 dans la deuxième et la troisième ligne (Ru, Os).

Les électrons d sont très sensibles à l'environnement chimique. Les niveaux d'énergie, dégénérés dans l'ion libre, vont être séparés dans un environnement cristallin (chimie du solide) ou moléculaire (complexes). L'environnement des voisins est appelé sphère de coordination. La levée de dégénérescence est déterminée par la symétrie du site (octaédrique, tétraédrique, ...). Son importance augmente de la première ligne à la troisième. De nombreuses géométries sont possibles car la sphère de coordination est souvent très plastique. La description de ces phénomènes peut se faire de manière purement ionique (modèle du champ cristallin) ou moléculaire (théorie du champ des ligands).

Le premier modèle est plus simple et rend bien compte des phénomènes de symétrie. La théorie des groupes trouve là une application remarquable (groupes ponctuels de symétrie Oh, Td, D_{4h} ; label de symétrie des orbitales moléculaires dans ce contexte (Oh : t_{2g} et e_g ; Td : e et t₂ ; etc.). Le second repose sur la théorie des orbitales moléculaires, qui utilise pleinement la théorie de la symétrie, combinée avec la représentation en termes de moments angulaires (l, s, j pour un électron, L, S, J pour le complexe). Il représente mieux la structure électronique (termes de l'ion libre, obtention des états avec l'introduction du couplage entre le spin et orbite) et de l'extrême versatilité de la liaison de coordination, liaison métal-ligand. Cette liaison

peut être décrite simplement d'abord comme un phénomène acido-basique, donneur-accepteur (métal acide de Lewis, ligand donneur). Les interactions peuvent être de symétrie s ou p (en simplifiant), la grande variété des orbitales moléculaires des ligands (électronégativité des donneurs, symétrie des orbitales), la variété des approches métal-ligand, donnent lieu à des modes de liaison très subtils, particulièrement utiles en catalyse, hétérogène ou homogène : ligands s donneurs et/ou p accepteurs ou donneurs.

On distingue généralement la chimie de coordination, qui comporte les éléments aux degrés d'oxydation positifs et la chimie organométallique qui comporte les éléments aux degrés d'oxydation nuls ou négatifs. Leur sous-couche d incomplète et le principe de Hund (l'état le plus stable est celui de plus haute multiplicité de spin) permet l'existence de composés magnétiques extrêmement divers, avec un spin maximum $S=5/2$ pour le manganèse (II) ou le fer(III).

En solution aqueuse, les ions des éléments de transition donnent lieu à une chimie très colorée. Les équilibres acidobasiques, d'oxydo-réduction, de précipitation, les potentiels d'électrode sont au cœur de la chimie analytique. Les substitutions de ligands, les échanges d'électrons sont au cœur de la cinétique et de la catalyse.

1.3.2 Les complexes des métaux de transition

Ils peuvent être classés en trois catégories :

- Les complexes de coordination, très nombreux, degrés d'oxydation positifs, avec des ligands azotés, oxygénés, halogénures ...
 - Mononucléaires et polynucléaires
 - De coordination variable (nombre de ligands, et géométrie)
 - Polycations et polyanions (polyoxométallates à degrés d'oxydation élevés)
- Les complexes organométalliques, très nombreux avec des degrés d'oxydation faibles (0), ligands avec des ligands carbonés (CO, alcènes, alcynes) ou des phosphines permettant des liaisons p de type donneur-accepteur.
 - Mononucléaires et polynucléaires
 - Métaux carbonyles
 - Métallocènes

Clusters métalliques

- Les complexes d'intérêt biologique, métalloprotéines

Tous ces composés font l'objet d'intenses recherches et de nombreuses applications.

De nombreux outils théoriques ont été forgés soit pour les décrire (structure, structure électronique, nombre d'électrons) soit pour analyser en détail leurs propriétés chimiques (réactivité, catalyse), physiques et spectrochimiques (spectroscopie électronique, RPE, magnétisme).

1.4 Les lanthanides et leurs complexes

Les lanthanides sont les 15 éléments de la première période du bloc f, allant du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$). Le lanthane, de configuration électronique $[\text{Xe}] 5d^{16}s^{24}f^0$ est inclus par extension. Les autres lanthanides adoptent majoritairement la configuration $[\text{Xe}] 6s^{24}f^{n+1}$. La perte d'un électron 4f et des deux électrons 6s conduit à l'ion lanthanide trivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série. C'est à ces ions lanthanides (notés Ln(III) ou Ln^{3+}) que nous nous intéresserons dans ce document.

1.4.1 Propriétés chimiques des lanthanides

Les lanthanides possèdent un même cortège électronique externe (ou valence), qui leur confère une cohérence dans le comportement physique et chimique. Leur configuration électronique correspond à celle du gaz rare xénon, à laquelle des électrons s'ajoutent sur les orbitales 4f, 6s et 5d. Ainsi, le remplissage de l'orbitale interne 4f croît régulièrement du lanthane jusqu'au lutétium

A l'état oxydé, les lanthanides n'ont plus d'électrons sur l'orbitale 5d, tout changement dans le nombre d'électrons se reflétant dans l'orbitale 4f. En effet, le changement de configuration électronique se produit plutôt dans les orbitales internes que dans les orbitales externes.

D'autres propriétés que nous présentons ci-dessous découlent principalement de la configuration électronique des lanthanides, c'est-à-dire du remplissage de l'orbitale 4f.

Les lanthanides sont généralement trivalents dans les conditions naturelles, à l'exception du cérium et de l'euprium qui peuvent prendre en plus un autre état ionique. Les proportions des différents états d'oxydation de l'euprium ou du cérium sont dépendantes de la composition du milieu, des conditions d'oxydoréduction, de la température et de la pression. Le cérium est tétravalent en milieu oxydant. La réaction $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ entraîne une diminution du rayon ionique d'environ 15 %. Le rayon ionique des lanthanides est lié au remplissage de l'orbital 4f. Il diminue régulièrement le long de la série, pendant que le nombre d'électrons sur l'orbital 4f augmente. Cette réduction est appelée « contraction lanthanidique ».

1.4.2 Les complexes des lanthanides

Les polymères de coordination à base de terres rares sont généralement préparés à partir de ligands organiques rigides et de faible denticité. Les lanthanides montrant peu de préférence quant à leur nombre ou géométrie de coordination, la structure finale du complexe reste, dans ces cas, très difficile à prévoir, empêchant de ce fait une étude systématique de la relation structure-propriétés. Par ailleurs, la faible denticité du ligand conduit souvent à la coordination de molécules de solvant, pouvant résulter à la désactivation de la luminescence et à une plus faible stabilité thermique liée aux changements structurels considérables associés au retrait de ces molécules.

La complexation des éléments f avec des ligands multidentates a été largement étudiée pour l'introduction sélective des cations métalliques au sein d'architectures monométalliques ou polymétalliques discrètes pour le développement de sondes luminescentes solubles dans l'eau. La complexation des ions lanthanides avec des ligands multidentates possédant des chromophores pouvant efficacement absorber l'énergie et la transférer au centre métallique («effet d'antenne») permet d'améliorer grandement l'intensité d'émission des métaux. En effet, la haute denticité du ligand permet de protéger le centre métallique des oscillateurs O-H provenant des molécules de solvant coordonnées ou diffusant en première sphère de coordination, et qui conduisent à une désactivation non-radiative des états excités du métal. Des ligands prédisposés, flexibles et multidentates, dans lesquelles un espaceur permet

l'orientation d'unités chélatantes, ont déjà été utilisés pour l'élaboration contrôlée de complexes monométalliques.

Chapitre 2

Moyens et méthodes

Ce chapitre décrit les méthodes de synthèse des ligands et des complexes ainsi que les montages expérimentaux utilisés. Les diverses méthodes d'analyses permettant la caractérisation des composés obtenus sont aussi présentées.

2.1 Méthodes de synthèse des ligands

Les différents ligands ont été obtenus par neutralisation partielle ou totale d'acides carboxyliques, p-aminosulfoniques et d'oxoacides tels que $C_6H_5(OH)COOH$, $H_2N-C_6H_4-SO_3H$, C_6H_5COOH , CH_3COOH , $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, HNO_3 , H_2SO_4 , $HSeO_4$, $C_6H_5COC_6H_4COOH$. Les bases utilisées sont des mono et diamines de différentes classes ou des hydroxydes d'ammonium quaternaires: $(CH_3)_2N(CH_2)_2$, $HN(CH_3)_2$, $CH_3CH_2NH_2$, HNC_4H_8NH , $(CH_3CH_2)_2NH$, $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$, $(CH_3)_4NOH$ et $(CH_3)_4NOH$.

Les réactions ont eu lieu en milieu aqueux ou éthanolique, le mélange obtenu est à chaque fois, agité pendant deux heures environ, à température ambiante. Après agitation, les solutions limpides obtenues sont mises à l'étuve pendant quelques jours et donnent des cristaux recristallisés ou lavés et séchés tandis que les précipités sont filtrés, lavés à l'éthanol à chaud et séchés sur P_2O_5 .

Les tableaux suivants résument les caractéristiques essentielles de chacun des sels obtenus.

Tab. 2.1: $[(CH_3)_2NH(CH_2)_2NH(CH_3)_2][C_6H_5(OH)COO]_2$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$	1,68	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	> 260 °C
$C_6H_5(OH)COOH$	3,36	2	Ethanol absolu		

Tab. 2.2: Caractéristiques essentielles de $[(CH_3CH_2)_2NH_2][H_2N-C_6H_4-SO_3]$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$(CH_3CH_2)_2NH$	1,98	1	Ethanol absolu	Cristaux prismatiques de couleur jaune-brun	120 °C
$H_2N-C_6H_4-SO_3H$	1,98	1	Minimum d'eau distillée		

Tab. 2.3: $[(CH_3)_2N(CH_2)_2NH(CH_3)_2][C_6H_5(OH)COO]$:

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$	1,98	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	118 °C
$C_6H_5(OH)COOH$	1,98	1	Ethanol absolu		

Tab. 2.4: $[(CH_3)_2NH(CH_2)_2NH(CH_3)_2][C_6H_5COO]_2$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$	2.01	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	116 °C
C_6H_5COOH	4.02	2	Ethanol absolu		

Tab. 2.5: $[(CH_3)_2N(CH_2)_2NH(CH_3)_2][C_6H_5COO]$:

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$	2.01	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	130 °C
$C_6H_5(OH)COOH$	2.01	1	Ethanol absolu		

Tab. 2.6: $[(CH_3)_2NH(CH_2)_2NH(CH_3)_2][CH_3COO]_2$:

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$	1,90	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	192 °C
CH_3COOH	3,80	2	Ethanol absolu		

Tab. 2.7: $[(CH_3)_2N(CH_2)_2NH(CH_3)_2][CH_3COO]$:

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$	1,90	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	198 °C
CH_3COOH	1,90	1	Ethanol absolu		

Tab. 2.8: $[NH_2CH_2C_6H_4CH_2NH_2][CH_3COO]$:

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$C_6H_4(CH_2NH_2)_2$	1,95	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	202 °C
CH_3COOH	1,95	1	Ethanol absolu		

Tab. 2.9: $[C_6H_4(CH_2NH_3)_2][CH_3COO]_2$:

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$C_6H_4(CH_2NH_2)_2$	1,95	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	198 °C
CH_3COOH	3,90	2	Ethanol absolu		

Tab. 2.10: $[C_6H_4(CH_2NH_3)_2][C_6H_5COO]_2$:

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$C_6H_4(CH_2NH_2)_2$	1,95	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	197 °C
C_6H_5COOH	3,90	2	Ethanol absolu		

Tab. 2.11: $[(NH_2CH_2C_6H_4CH_2NH_3)][C_6H_5COO]$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$C_6H_4(CH_2NH_2)_2$	1,88	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	213 °C
C_6H_5COOH	1,88	1	Ethanol absolu		

Tab. 2.12: $[C_6H_4(CH_2NH_3)_2][C_6H_5(OH)COO]_2$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$C_6H_4(CH_2NH_2)_2$	2,03	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	207 °C
$C_6H_5(OH)COOH$	4,06	2	Ethanol absolu		

Tab. 2.13: $[(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COO}]$:

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	2,03	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	196 °C
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COOH}$	2,03	2	Ethanol absolu		

Tab. 2.14: $[\text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH}_2][\text{NO}_3]$:

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$\text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH}$	1,89	1	Ethanol absolu	Cristaux incolores	156 °C
HNO_3	3,78	2	Ethanol absolu		

Tab. 2.15: $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)(\text{NO}_3)_2$:

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$\text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH}$	1,89	1	Ethanol absolu	Cristaux incolores	156 °C
HNO_3	1,89	1	Ethanol absolu		

Tab. 2.16: $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{HC}_2\text{O}_4][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$:

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 50% dans l'eau	1,52	1	Eau distillée	Cristaux de couleur blanche, sous forme de fines aiguilles	195 °C
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,04	1	Ethanol absolu		

Tab. 2.17: $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]_2[\text{C}_2\text{O}_4]$:

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapport	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Température de fusion
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 50% dans l'eau	1,52	1	Eau distillée	Cristaux de couleur blanche sans formes particulières	207 °C
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,04	2	Ethanol absolu		

2.2 Méthodes de synthèse et propriétés des complexes

Nous présentons, ici, la manière de préparer les complexes métalliques en utilisant des ligands commerciaux ou préparés.

2.2.1 Synthèse des complexes

Les composés sont obtenus en mélangeant à température ambiante une solution alcoolique, ou aqueuse du ligand L_n et une solution alcoolique des acides de Lewis SnR_aCl_{4-a} ($R = Me, Bu, Ph$; $a = 2,3$) ou des halogénures de métaux de transition: MX_2 ou MX_3 ($M = Sn, Hg, Zn, Cu, Cd, Er, Pr$; $X = Br, Cl$).

Les mélanges donnant des solutions limpides sont agités pendant deux heures environ et laissés en évaporation lente pendant quelques jours au bout desquels des cristaux sont pêchés alors que ceux donnant des précipités sont agités pendant deux heures puis filtrés. Le précipité est lavé à l'éthanol à chaud.

Les résultats des analyses élémentaires [%Calculé (%Trouvé)], les quantités de matière mélangées, la nature du produit obtenu, la température de fusion et les solvants utilisés sont reportés dans les tableaux ci-dessous.

<i>Tab. 2.18: Caractéristiques essentielles de $[C_6H_4(CH_2NH_2)_2]_2(H_2O)_2(SnCl_4)_3$</i>					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
$SnCl_4 \cdot 2H_2O$	1,52	1	Ethanol	Poudre blanche	C: 7.34 7.63
$C_6H_4(CH_2NH_2)_2$	3,04	2	absolu		H: 2.69 2.59
					N: 5.07 5.14
Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante			Température de fusion : 144°C		

Tab. 2.18: Caractéristiques essentielles de $[C_6H_4(CH_2NH_2)_2]_3(SnCl_4)_2$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
$SnCl_4 \cdot 2H_2O$	3,04	2	Ethanol absolu	Poudre blanche	C : 31.02	31.01
					H : 3.63	3.90
$C_6H_4(CH_2NH_2)_2$	1,52	1			N : 8.73	9.04
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 109°C</i>		

Tab. 2.19: Caractéristiques essentielles de $2C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot 3(HgCl_2)_3 \cdot 1/4C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot 2H_2O$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
$HgCl_2$	1.82	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	C : 19.13	18.69
					H : 2.61	2.70
$C_6H_4(CH_2NH_2)_2$	1.82	1			N : 5.41	5.45
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : > 260°C</i>		

Tab. 2.20: Caractéristiques essentielles de $C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot 3ZnCl_2$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
$ZnCl_2$	1.82	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	C : 35.00	35.26
					H : 4.50	4.44
$C_6H_4(CH_2NH_2)_2$	1.82	1			N : 10.01	10.28
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : > 260°C</i>		

Tab. 2.21: Caractéristiques essentielles de $C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot 3ZnBr_2$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
ZnBr ₂	1.73	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	C : 11.89	11.84
C ₆ H ₄ (CH ₂ NH ₂) ₂	1.73	1			H : 1.50	1.49
			N : 3.49		3.45	
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : > 260°C</i>		

Tab. 2.22: Caractéristiques essentielles de $2C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot PrCl_3 \cdot 3/2H_2O$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
PrCl ₃	0.89	1	Ethanol 96°	Poudre blanche	C : 35.44	35.15
C ₆ H ₄ (CH ₂ NH ₂) ₂	0.89	1			H : 5.02	4.98
			N : 10.30		10.24	
<i>Conditions expérimentales : Méthode à reflux</i>				<i>Température de fusion : 236°C</i>		

Tab. 2.23: Caractéristiques essentielles de $C_6H_4(CH_2NH_3)_2(CH_3COO)_2 \cdot HgCl_2$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
HgCl ₂	0.94	1	Ethanol 96°	Poudre blanche	C : 28.02	27.31
L9	0.94	1			H : 4.11	3.82
			N : 5.22		5.31	
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 208°C</i>		

Tab. 2.24: Caractéristiques essentielles de $C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot 3SnPh(CH_3COO)_3$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
SnPh ₃ Cl	0.94	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 42.25 42.11
L9	0.94	1	96°		H : 4.46 4.34
					N : 2.20 2.23
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : > 260°C</i>	

Tab. 2.25: Caractéristiques essentielles de $C_6H_4(CH_2NH_3)_2(PhCOO)_2 \cdot 3CuCl_2$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
CuCl ₂	3.12	2	Ethanol	Poudre verdâtre	C : 33.52 33.71
L10	1.56	1	96°		H : 3.02 3.09
					N : 3.61 3.57
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 101°C</i>	

Tab. 2.26: Caractéristiques essentielles de $C_6H_4(CH_2NH_3)_2(PhCOO)_2 \cdot 2[HgCl(HCOO)]$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
HgCl ₂	2.80	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 30.31 30.58
L10	1.40	1	96°		H : 3.04 2.98
					N : 3.03 2.97
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : >260°C</i>	

Tab. 2.27: Caractéristiques essentielles de $C_6H_4(CH_2NH_2)_2.[SnPh(OH)COO.SnPh_3]_2.2H_2O$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
SnPh ₃ OH	3.12	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 61.65 61.64
L12	1.56	1	absolu		H : 5.32 5.17
					N : 3.10 3.59
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 248°C</i>	

Tab. 2.28: Caractéristiques essentielles de $C_4H_{12}N_2(NO_3)_2.SnCl_4.1/2C_2H_5OH.H_2O$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
SnPh ₃ OH	2.80	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 11.88 11.69
L15	1.40	1	absolu		H : 3.12 3.34
					N : 11.01 10.91
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 246°C</i>	

Tab. 2.29: Caractéristiques essentielles de $C_4H_{12}N_2(NO_3, Cl).SnCl_4.4H_2O$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
SnCl ₂ .2H ₂ O	1.40	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 9.30 9.27
L15	2.80	2	absolu		H : 4.02 3.09
					N : 8.21 8.11
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : >260°C</i>	

Tab. 2.30: Caractéristiques essentielles de $C_4H_{12}N_2(NO_3)_2 \cdot SnCl_4 \cdot H_2O$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
SnCl ₂ ·2H ₂ O	1.40	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 9.75 9.79
L15	1.40	1	absolu		H : 2.91 2.88
					N : 11.39 11.42
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : >260°C</i>	

Tab. 2.31: Caractéristiques essentielles de $C_4H_{10}N_2 \cdot SnCl_4$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
SnCl ₂ ·2H ₂ O	3,26	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 14.02 13.86
C ₄ H ₁₀ N ₂	1,63	1	absolu		H : 2.89 2.91
					N : 8.17 8.08
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 255°C</i>	

Tab. 2.32: Caractéristiques essentielles de $C_4H_{12}N_2(NO_3)_2 \cdot SnCl_4 \cdot C_2H_5OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
SnCl ₂ ·2H ₂ O	2,88	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 13.66 13.89
L15	1,44	1	absolu		H : 3.82 3.50
					N : 10.86 10.80
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 260°C</i>	

Tab. 2.33: Caractéristiques essentielles de
 $C_4H_{12}N_2(NO_3, Cl).SnCl_4.1/2CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
SnCl ₂ .2H ₂ O	1.64	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 12.91 12.80
L14	1.64	1	absolu		H : 3.32 3.22
					N : 9.01 8.96
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 239°C</i>	

Tab. 2.34: Caractéristiques essentielles de
 $\frac{5}{2}[H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2].ZnBr_2.2CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
SnCl ₂ .2H ₂ O	3.92	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 21.86 21.90
L15	1.96	1	absolu		H : 5.45 5.51
					N : 18.52 18.24
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 241°C</i>	

Tab. 2.35: Caractéristiques essentielles de
 $[H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2].CdBr_2.CH_3CH_2OH.H_2O$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
CdBr ₂ .4H ₂ O	3.98	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 12.99 13.14
L15	1.49	1	absolu		H : 3.71 3.68
					N : 10.12 10.22
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 215°C</i>	

Tab. 2.36: Caractéristiques essentielles de
 $[H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2].ZnBr_2.CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
CdBr ₂ ·4H ₂ O	3.26	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 15.01 14.91
L14	1.63	1	absolu		H : 4.02 3.75
					N : 11.62 11.59
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 178°C</i>	

Tab. 2.37: Caractéristiques essentielles de
 $\frac{3}{2}[H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2].ZnBr_2.\frac{3}{2}CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
ZnBr ₂	1.63	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 17.56 17.65
L15	1.63	1	absolu		H : 4.35 4.44
					N : 11.62 11.59
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 108°C</i>	

Tab. 2.38: Caractéristiques essentielles de
 $H_2NC_4H_8NH_2(NO_3, Br).ZnBr_2.CH_3CH_2OH.4H_2O$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
ZnBr ₂	3.86	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 12.63 12.57
L15	1.93	1	absolu		H : 4.49 4.57
					N : 7.25 7.33
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 110°C</i>	

Tab. 2.39: Caractéristiques essentielles de $H_2NC_4H_8NH_2(NO_3, Br).ZnBr_2.CH_3CH_2OH.4H_2O$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
ZnBr ₂	3.26	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 12.63 12.57
L15	1.63	1	absolu		H : 4.49 4.57
					N : 7.25 7.33
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 110°C</i>	

Tab. 2.40: Caractéristiques essentielles de $[H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2].CdBr_2.2CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
CdBr ₂ .4H ₂ O	1.53	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 16.52 16.67
L15	1.53	1	absolu		H : 4.32 4.20
					N : 9.86 9.72
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 120°C</i>	

Tab. 2.41: Caractéristiques essentielles de $[H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2].ZnBr_2.\frac{3}{2}CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
ZnBr ₂	1.84	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 16.57 16.60
L14	1.84	1	absolu		H : 4.22 4.18
					N : 10.98 11.06
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : >260°C</i>	

Tab. 2.42: Caractéristiques essentielles de
 $\frac{3}{2}[H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2] \cdot ZnBr_2 \cdot 2CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
ZnBr ₂	3.68	2	Ethanol absolu	Poudre blanche	C : 10.95	11.06
L14	1.84	1			C : 2.74	2.72
			N : 8.39		8.40	
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : >260°C</i>		

Tab. 2.43: Caractéristiques essentielles de
 $H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2 \cdot 6ZnCl_2 \cdot CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
ZnCl ₂	1.79	1	Ethanol absolu	Poudre blanche	C : 6.54	6.70
L15	1.79	1			C : 1.63	1.69
			N : 5.03		5.21	
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 118°C</i>		

Tab. 2.44: Caractéristiques essentielles de
 $3[H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2] \cdot CdBr_2 \cdot 4CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
CdBr ₂ ·4H ₂ O	4.02	2	Ethanol absolu	Poudre blanche	C : 22.10	21.98
L14	2.01	1			C : 5.48	5.53
			N : 15.24		15.38	
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 116°C</i>		

Tab. 2.45: Caractéristiques essentielles de
 $3[H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2].CuCl_2.3CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
CuCl ₂ .2H ₂ O	4.02	2	Ethanol	Poudre bleue	C : 24.01	23.78
L15	2.01	1	absolu		H : 6.02	5.99
					N : 18.39	18.49
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 116°C</i>		

Tab. 2.46: Caractéristiques essentielles de
 $H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2.3ZnCl_2.CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
ZnCl ₂	3.52	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 10.87	10.80
L15	1.76	1	absolu		H : 2.80	2.72
					N : 5.96	6.02
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 174°C</i>		

Tab. 2.47: Caractéristiques essentielles de
 $[H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2].\frac{3}{2}ZnCl_2.CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
ZnCl ₂	1.84	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 11.21	11.16
L15	1.84	1	absolu		H : 2.49	2.65
					N : 8.34	8.67
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : >260°C</i>		

Tab. 2.48: Caractéristiques essentielles de
 $[H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2].7 ZnCl_2.2CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
ZnCl ₂	5.52	3	Ethanol	Poudre blanche	C : 28.32	28.41
L15	1.84	1	absolu		H : 2.77	2.60
					N : 5.96	6.02
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : >260°C</i>		

Tab. 2.49: Caractéristiques essentielles de
 $[H_2NC_4H_8NH_2(NO_3)_2].3NiCl_2.CH_3CH_2OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
NiCl ₂ .6H ₂ O	3.68	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 11.21	11.16
L15	1.84	1	absolu		H : 2.49	2.65
					N : 8.34	8.67
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : >260°C</i>		

Tab. 2.50: Caractéristiques essentielles de
 $H_2NC_4H_8NH_2(Br, OH).CH_3CH_2OH.H_2O$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
SnBr ₄	3.68	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 9.32	9.27
L15	1.84	1	absolu		H : 2.01	1.95
					N : 5.52	5.41
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 142°C</i>		

Tab. 2.51: Caractéristiques essentielles de $H_2NC_4H_8NH_2(Br, OH)$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
$CdBr_2 \cdot 4H_2O$	1.84	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 26.05 25.95
L15	3.68	2	absolu		H : 7.12 7.08
					N : 15.09 15.14
Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante				Température de fusion : 160°C	

Tab. 2.52: Caractéristiques essentielles de $HNC_4H_8NH \cdot CdBr_4$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
$CdBr_2 \cdot 4H_2O$	1.84	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 9.32 9.27
HNC_4H_8NH	3.68	2	absolu		H : 2.01 1.95
					N : 5.52 5.41
Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante				Température de fusion : 142°C	

Tab. 2.53: Caractéristiques essentielles de $CH_3CH_2NH_3(C_2O_4)SnPh_2Cl$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
$SnPh_3Cl$	1.96	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 44.01 43.43
L16	0.96	1	absolu		H : 4.12 4.10
					N : 3.22 3.10
Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante				Température de fusion : 160°C	

Tab. 2.54: Caractéristiques essentielles de $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.64	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 9.48	9.44
L17	1.64	1	absolu		H : 2.41	2.38
					N : --	--
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 220°C</i>		

Tab. 2.55: Caractéristiques essentielles de $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1.91	1	Ethanol	Poudre verte	C : 30.12	29.39
L17	1.91	1	absolu		H : 4.89	4.93
					N : 8.23	8.57
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 170°C</i>		

Tab. 2.56: Caractéristiques essentielles de $\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH} \cdot \text{SnBr}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
SnBr_4	2.03	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 22.62	22.65
$\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2$	4.06	2	absolu		H : 5.21	5.00
					N : 9.29	9.39
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 218°C</i>		

Tab. 2.57: Caractéristiques essentielles de $\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH} \cdot \text{SnBr}_4$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
SnBr_4	2.03	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 18.29	18.37
$\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2$	2.03	1	absolu		H : 4.02	3.85
					N : 10.54	10.71
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 120°C</i>		

Tab. 2.58: Caractéristiques essentielles de $\text{SnC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$	1.96	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 44.03	43.77
L15	1.96	1	absolu		H : 4.79	4.84
					N : 4.62	4.64
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 153°C</i>		

Tab. 2.59: Caractéristiques essentielles de $\text{HNC}_6\text{H}_{12}\text{NH} \cdot \text{SnBr}_6$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
SnBr_4	1.96	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 10.20	10.12
DABCO	1.96	1	absolu		H : 1.96	1.98
					N : 10.99	11.10
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 120°C</i>		

Tab. 2.60: Caractéristiques essentielles de $\text{SnSO}_4\text{CINH}_2.\text{NC}_6\text{H}_{12}\text{N}$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
$\text{SnCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$	1.73	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 19.12	19.04
L18	1.73	1	absolu		H : 3.69	3.73
					N : 11.09	11.10
Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante				Température de fusion : 153°C		

Tab. 2.61: Caractéristiques essentielles de $\text{HNC}_6\text{H}_{12}\text{NH}[\text{OH}.\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2.\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$	1.44	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 55.58	56.03
DABCO	2.88	2	absolu		H : 4.82	4.86
					N : 2.21	2.18
Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante				Température de fusion : 132°C		

Tab. 2.62: Caractéristiques essentielles de $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{HCOO})_2.2\text{Sn}(\text{HCOO})_2.(\text{NH}_2)_2$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}$	1.92	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 26.42	26.61
L19	1.92	1	absolu		H : 2.51	2.48
					N : 3.49	3.45
Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante				Température de fusion : 129°C		

Tab. 2.63: Caractéristiques essentielles de
ErCl₃.(C₂H₅)₂NH₂C₆H₅(OH)COO.3C₂H₅OH

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
ErCl ₃ .6H ₂ O	1.55	1	Ethanol	Poudre violette	C : 31.02 31.01
L19	1.55	1	absolu		H : 3.63 3.90
					N : 8.73 9.04
<i>Conditions expérimentales : Méthode à reflux</i>				<i>Température de fusion : 186°C</i>	

Tab. 2.64: Caractéristiques essentielles de
C₆H₄(CH₂NH₂)₂.[C₆H₄(OH)COO]₂.Sn(C₆H₅)₃.2H₂O

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
Sn(C ₆ H ₅) ₃ OH	1.96	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 19.13 18.69
L12	1.96	1	absolu		H : 2.61 2.70
					N : 5.41 5.45
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 120°C</i>	

Tab. 2.65: Caractéristiques essentielles de C₆H₄(OH)COO.Sn(C₆H₅)₃

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
Sn(C ₆ H ₅) ₃ OH	1.96	1	Ethanol	Cristaux incolores	C : 35.00 35.26
L1	1.96	1	absolu		H : 4.50 4.44
					N : -----
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : >260°C</i>	

Tab. 2.66: Caractéristiques essentielles de $ZnC_6H_5(OH)COO$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
ZnCl ₂	1.46	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 11.89	11.84
L19	1.46	1	absolu		H : 1.50	1.49
					N : -----	
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 110°C</i>		

Tab. 2.67: Caractéristiques essentielles de $CuC_6H_5(OH)COO$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
CuCl ₂	1.52	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 11.90	11.82
L19	1.52	1	absolu		H : 1.54	1.47
					N : -----	
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 192°C</i>		

Tab. 2.68: Caractéristiques essentielles de $HfCl[C_6H_4(OH)COO].C_6H_5OH$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
HfCl ₂ .8H ₂ O	1.98	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 35.44	35.15
L1	1.98	1	absolu		H : 5.02	4.98
					N : -----	
<i>Conditions expérimentales : Méthode à reflux</i>				<i>Température de fusion : 170°C</i>		

Tab. 2.69: Caractéristiques essentielles de
 $(CH_3)_2N(CH_2)_2NH(CH_3)_2C_6H_5(OH)COO \cdot 2ZnBr[C_6H_5(OH)COO]$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
ZnBr ₂	2.01	1	Ethanol absolu	Poudre blanche		
					C : 11.71	12.14
L3	2.01	1			H : 3.03	3.06
					N : 3.46	3.54
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion : 210°C</i>		

Tab. 2.70: Caractéristiques essentielles de $Er[C_6H_5(OH)COO]_3$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
ErCl ₃ ·6H ₂ O	1.92	1	Ethanol absolu	Cristaux de couleur violette		
					C : 11.89	11.84
L12	1.92	1			H : 1.50	1.49
					N : -----	
<i>Conditions expérimentales : Méthode à reflux</i>				<i>Température de fusion 115°C</i>		

Tab. 2.71: Caractéristiques essentielles de $Pr[C_6H_5(OH)COO]_3$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
PrCl ₃	1.87	1	Ethanol absolu	Cristaux de couleur violette		
					C : 11.90	11.87
L12	1.87	1			H : 1.50	1.46
					N : -----	
<i>Conditions expérimentales : Méthode à reflux</i>				<i>Température de fusion 182°C</i>		

Tab. 2.72: Caractéristiques essentielles de
 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1.87	1	Ethanol	Cristaux de couleur verte	C : 49.11	49.07
L4	1.87	1	absolu		H : 6.99	7.02
					N : 6.82	6.73
<i>Conditions expérimentales : Méthode à reflux</i>				<i>Température de fusion 173°C</i>		

Tab. 2.73: Caractéristiques essentielles de
 $\text{Y}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO}).(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2.3\text{H}_2\text{O}.3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})\text{H}_2\text{O}$	2.11	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 33.98	34.15
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$	2.11	1	absolu		H : 9.61	9.62
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$					N : 5.65	5.69
<i>Conditions expérimentales : Méthode à reflux</i>				<i>Température de fusion >260°C</i>		

Tab. 2.74: Caractéristiques essentielles de
 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}.\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$

Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires	
					% Trouvé	% Calculé
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	0.59	1	Ethanol	Poudre blanche	C : 70.80	71.30
L20	0.59	1	absolu		H : 7.02	6.96
					N : 3.10	2.70
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion >260°C</i>		

<i>Tab. 2.75: Caractéristiques essentielles de</i> <i>$[(CH_3)_4N][C_6H_5(CO)C_6H_4COO.2Sn(C_6H_5)_2Cl_2]$</i>					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du Produit Obtenu	Analyses élémentaires % Trouvé % Calculé
$Sn(C_6H_5)_2Cl_2$	1.18	2	Ethanol	Poudre blanche	C : 68.20 68.34
L20	0.59	1	absolu		H : 5.10 4.72
					N : 2.91 2.70
<i>Conditions expérimentales : Méthode directe, à température ambiante</i>				<i>Température de fusion >260°C</i>	

2.2.2 Propriétés des complexes

Les complexes synthétisés sont solides à la température ambiante, certains cristallisés et d'autres en poudres. Certains de complexes ont un point de fusion net, mais d'autres affichent plutôt une décomposition.

2.2.2.1 Stabilité

Tous les complexes sont stables et ne nécessitent pas de condition particulière de conservation.

2.2.2.1 Solubilité

Les complexes sont tous très faiblement solubles à température ambiante dans l'eau et dans les solvants organiques comme le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol. Ils sont légèrement solubles dans le chloroforme, l'acétone et solubles dans le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide.

2.3 Méthodes d'analyse des composés

Pour connaître la nature et la structure des composés obtenus au cours de notre travail de synthèse des complexes de métaux de transition avec des ligands organiques aminés, différentes techniques d'analyses physico-chimiques, spectroscopiques et cristallographiques ont été utilisées.

2.3.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une technique qui permet de déterminer la composition en éléments chimiques de la matière. Les teneurs en carbone, en hydrogène et en azote (C, H, N) des complexes synthétisés sont obtenues en utilisant un microanalyseur du service de Microanalyse de l'Institut de Chimie Moléculaire ICMUB - UFR Sciences et Techniques de l'Université de Bourgogne de Dijon (France). Si le principe de certaine méthode n'a pas varié depuis plus d'un siècle, deux facteurs ont gouverné l'évolution des techniques :

- L'emploi des techniques micro-analytiques ;
- L'automatisation des méthodes ;

Les prises d'essai sont de l'échelle du microgramme (μg). La minéralisation du composé est plus rapide et les conditions opératoires (telles que chauffage à

température élevée, emploi des réactifs agressifs, explosion etc...) sont moins dangereuses. Actuellement divers types d'appareils peuvent effectuer sur une même prise d'essai d'un composé organique, le dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre. Cela permet un dosage en série d'une durée inférieure à quinze minutes. Les principes généraux de minéralisation et de détection pour le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote sont décrits comme suit :

- Le dosage du carbone et de l'hydrogène

La substance est brûlée en présence de l'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène ; le carbone est transformé en CO_2 et l'hydrogène en eau. Les produits formés sont dosés par CPG, titrimétrie après réception de CO_2 dans l'hydroxyde de baryum titré,...

- Le dosage de l'azote peut être effectué par la méthode de Dumas.

Cette méthode de référence est applicable à toutes les molécules organiques azotées. Elle repose sur le principe suivant lequel il y'a destruction du composé à 800°C en présence de l'oxyde de cuivre avec la formation de N_2 (gaz) et de quelques molécules de N_xO_y . Il y'a un entraînement des gaz par courant de CO_2 et passage sur du cuivre chauffé qui réduit les N_xO_y en N_2 (gaz) (CPG).

2.3.2 La spectroscopie Infrarouge

2.3.2.1 Principe

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [85]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [86]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [87].

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} :

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda (\text{m})}$$

Par abus de langage, ce nombre est parfois appelé « fréquence de vibration » ce qui s'explique par la proportionnalité entre fréquence et longueur d'onde :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{et} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

On peut ainsi exprimer la fréquence de vibration d'un oscillateur en Hertz ou en cm^{-1} . Pour un oscillateur harmonique simple :

$$\nu (\text{Hz}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad \text{ou} \quad \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2.10^2 \pi c} \sqrt{\frac{f}{m}}$$

Avec, f la constante de force m , masse réduite, c , célérité des radiations électromagnétiques dans le vide

2.3.2.2 Appareillage

L'appareillage utilisé est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul. C'est un spectroscope Thermo Electron-Nicolet type Nexus 870 accompagné du logiciel d'acquisition et de traitement des données

OMNIC v6.2 (Nicolet). Sa gamme spectrale s'étend de 7400 cm^{-1} à 350 cm^{-1} ($1,35\text{ }\mu\text{m}$ à $28,6\text{ }\mu\text{m}$) avec une résolution de $0,125\text{ cm}^{-1}$. Le système comprend également une source laser He-Ne ($\lambda = 632,8\text{ nm}$) qui sert de signal de référence pour le temps d'acquisition des données et pour la mesure du déplacement des différents miroirs optiques de l'appareil.

2.3.2.3 Identification des vibrations

Les relations entre les bandes d'absorption et la structure moléculaire font l'objet d'une importante bibliographie [88]. Si cette bibliographie permet d'identifier facilement la nature des groupements moléculaires à l'origine de l'absorption, il reste néanmoins préférable de se reporter à des études spécifiques sur le type de matériaux [89]. L'approche consiste donc à se baser sur des références fiables pour identifier les vibrations à partir d'hypothèses quant à la présence de tel ou tel groupement chimique.

Il existe une grande variété de vibrations moléculaires et certaines sont très complexes.. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations de déformation (bending) et les vibrations d'élongation (stretching) qui se déclinent en fonction de leur symétrie. Le tableau 2.76 regroupe les symboles employés dans cette étude pour la dénomination des vibrations moléculaires.

TAB. 2.76 Symboles employés pour la dénomination des modes de vibration moléculaire.

Symboles	Modes de vibration
Vibrations de déformation (bending)	
δ	Déformation symétrique dans le plan (scissoring)
γ_{r}	Déformation asymétrique dans le plan (rocking)
ω	Déformation symétrique hors du plan (wagging)
τ	Déformation asymétrique hors du plan (twisting)
Vibrations d'élongation (stretching)	
ν_{s}	Elongation symétrique
ν_{as}	Elongation asymétrique

Les bandes d'absorption sont parfois complexes et issues de la somme de plusieurs contributions. Pour isoler les contributions des différentes vibrations dans une bande large. La plupart des mesures spectroscopiques expérimentales présentant des bandes d'absorption issues de plusieurs contributions peuvent s'exprimer par une somme de gaussiennes, $G(x)$ [90], particulièrement dans le cas des phases condensées. Certains pics d'absorption, notamment ceux issus de vibrations de groupements moléculaires en phase gazeuse, s'expriment mieux par la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne, $L(x)$ [91]. Cette distribution définit le profil de la fonction de Voigt [92]. L'intégration de cette fonction [93] permet de déterminer les paramètres de description du profil de la fonction. Elle est utilisée ici sous la forme $V(x)$. La figure 2.1 trace des exemples de ces différents profils.

$$G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

$$L(x) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{\left(\frac{1}{2}\gamma\right)^2 + (x - x_c)^2}$$

$$V(x) = A \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{\gamma_L}{\gamma_G^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_L}{\gamma_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{x-x_c}{\gamma_G} - t\right)^2} dt$$

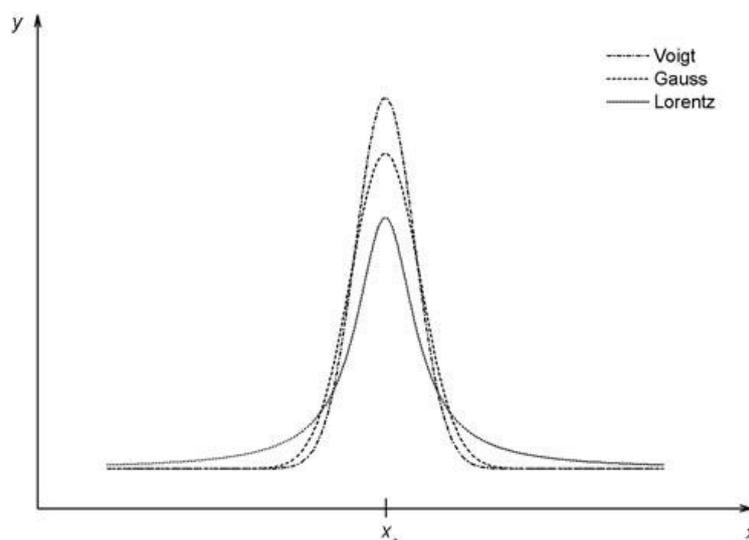


Fig. 2.1 Exemples de profils Voigt, Gauss, Lorentz.

2.3.2.4 Caractérisation par infrarouge

a) Cas de l'anion XO_4^{n-}

L'anion libre XO_4^{n-} est de symétrie T_d , parmi les vibrations fondamentales seules les vibrations antisymétriques d'espèce T_2 (ν_3 et ν_4) sont actives alors qu'elles sont toutes actives en Raman.

Lorsque l'anion XO_4^{n-} est coordonné, il peut rester T_d ou subir un abaissement de symétrie. Dans ce cas il est soit de symétrie C_{3v} , C_{2v} , C_s ou C_1 . Lorsque ν_1 est absente sur un spectre IR, on peut conclure à une symétrie T_d de l'anion.

Selon le mode de coordination, l'anion, XO_4^{n-} peut être :

- De symétrie T_d

ν_3 et ν_4 d'espèce T_2 apparaissent sous forme d'une seule bande, c'est le cas où l'anion est tétra-unidentate, bichélatant ou tétrachélatant..

- De symétrie C_{3v}

ν_3 et ν_4 éclatent chacune en deux composantes E et A actives en infrarouge. Dans ce cas l'oxoanion est monodentate, tri-unidentate ou tétra-unidentate avec un oxygène différent des trois autres équivalents.

- De symétrie C_{2v}

ν_3 et ν_4 éclatent en trois composantes d'espèces A1, B1, B2, actives en infrarouge l'oxoanion peut être bi-unidentate, tétra-unidentate, ou monochélate les oxygène identiques deux à deux.

- De symétrie Cs ou C1.

Dans ce cas l'oxoanion peut être bi-dentate, tridentate ou tétradentate avec au moins deux des quatre oxygènes perturbés différemment ν_2 apparaît sous forme de deux bandes sur le spectre IR. La spectroscopie IR ne permet pas de faire une distinction entre une symétrie Cs et une symétrie C1.

Du point de vue spectroscopique, la différence entre une symétrie C_{2v} et une symétrie Cs ou C1, est le nombre de composante ν_2 active en IR ; une dans le premier cas et deux dans les autres. Ainsi le nombre de bande que nous observons sur les spectres permet de déduire la symétrie de l'anion et partant son mode de coordination.

Dans le tableau 2.77, nous reportons : le nombre de bandes, les espèces et les activités IR et Raman des diverses vibrations dans le cas des symétries Td, C_{3v} , C_{2v} et Cs ou C1.

Tab. 2.77 : Nombre de bandes, espèces et activités IR et Raman des diverses vibrations

Symétrie	ν_3 et ν_4	ν_2	ν_1	nombre de bandes
Td	T2 (IR)	E (R)	A1	2
C_{3v}	E (IR,R)+A1 (IR,R)	E (IR,R)	A1 (IR,R)	6
C_{2v}	A1+B1+B2 (IR,R) (IR,R) (IR,R)	A1+A2 (IR,R) (R)	A1 (IR,R)	8
Cs ou C1	2A'+A'' (IR,R) (IR,R)	A'+A'' (IR,R) (IR,R)	A'(IR,R)	9

b) Cas des composés de type XAO_3 ($X=H, C_8H_9$ et $A=P, S$)

Pour le phosphite libre, l'attribution des bandes a été faite par Edwards et coll. [92] en étudiant les spectres IR et Raman (en phase solide et en solution) du phosphite et du deutérophosphite couplé aux études de polarisation en milieu aqueux. En effet, dans le cas de l'anion libre ($\Gamma_{\text{vib}}=3A + 3E$), la symétrie est C_{3v} et les trois vibrations de type E sont doublement dégénérées tandis que les trois autres de type A1 sont polarisables. Toutes les six vibrations sont actives aussi bien en IR qu'en Raman. En comparant les spectres Raman des ions phosphites et deutérophosphites, il est facile de mettre en évidence les vibrations P-H en utilisant des mesures de dépolarisation, l'attribution des quatre bandes devient aussi possible.

Dans le cas des autres anions substitués, du même type, la difficulté réside dans le chevauchement des bandes du groupement X et celles du groupement AO_3 . Dans le cas des ions benzènesulfonato ($PhSO_3$) et 2,5-diméthylbenzènesulfonato ($C_8H_9SO_3$), nos attributions seront basées sur la comparaison avec des spectres de composés dont le mode de coordination est sans équivoque.

c) Cas des groupements SnC_2 , SnC_3 , SnX_4 et SnX_5Y

- **Groupement SnC_2**

Le squelette SnC_2 peut être linéaire ou coudé. Si ν_{SnC_2} apparaît le groupement SnC_2 est coudé son absence indique un groupement linéaire.

- **Groupement SnC_3**

Le Groupement SnC_3 peut être pyramidal (symétrie C_{3v}) soit plan (symétrie. D_{3h}).

L'apparition de ν_{SnC_3} indique un groupement SnC_3 pyramidal et son absence un groupement plan.

L'apparition ou l'absence de ν_{SnC_2} ou ν_{SnC_3} permet de déterminer le groupe ponctuel du groupement SnC_x ($x=1 ; 2$).

- **Groupement SnX_4**

SnX_4 libre est 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'espèces A_1 , B_1 , et B_2 toutes actives en IR-Raman et dans le cas d'une trans complexation, le groupement SnX_4 devient centrosymétrique, il y aura une activité sélective IR-Raman et les seules vibrations d'espèce u seront actives en IR, $\nu(\text{SnX}_4)$ apparaît sous forme d'une bande fine et intense.

- **Composés de type SnX_5Y**

Les composés de type SnX_5Y sont de symétrie C_{4v} , parmi les modes normaux de vibrations réparties en $4A_1$, $2B_1$ et $4E$ seuls les vibrations de type E et A_1 sont actives en IR tandis que toutes les vibrations seront actives en Raman.

2.3.3 La spectroscopie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une spectroscopie de résonance, elle est basée sur l'absorption et l'émission nucléaire du rayonnement γ sans recul ni excitation de photon. Celle-ci est pour caractériser l'environnement électrique autour d'un atome sonde (Fe, Sb, Sn, ou Te).

L'observation du spectre Mössbauer se fait en utilisant une source contenant un isotope radioactif donc un instable et un absorbeur contenant un atome de même type que l'isotope radioactif mais à l'état stable et un détecteur. On communique à la source une certaine vitesse pour compenser les pertes d'énergie par effet Doppler.

$$\Delta E = E_t \cdot v/c$$

Avec E_t l'énergie de la transition, v la vitesse Doppler et c la célérité de la lumière. L'échelle des énergies est exprimée en mm/s.

En fait le déplacement de l'ensemble des atomes émetteurs (source) à une vitesse « v » revient à moduler l'énergie du rayonnement γ perçue par l'atome étudiés.

Ainsi Et perçue par l'absorbeur diffère de la vrai énergie de transition d'une petite variation appelée énergie de Doppler (ΔE).

L'usage, en spectroscopie Mössbauer, a imposé le mm/s comme unité de mesure du déplacement des raies. Il est important de noter que la valeur de cette unité dépend de l'énergie de la transition nucléaire et donc de l'isotope utilisé. Le tableau ci-après donne, pour les deux éléments les plus courants, quelques facteurs de conversion en autres unités spectroscopiques.

$$\text{Pour l'étain 119,} \quad 1 \text{ mm/s} = 7.96 \cdot 10^{-8} \text{ eV} = 19,2 \text{ MHz} = 6.42 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Pour le fer 57,} \quad 1 \text{ mm/s} = 4.81 \cdot 10^{-8} \text{ eV} = 11.6 \text{ MHz} = 3.88 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Il donne accès aux propriétés microscopiques du matériau étudié (absorbeur) dans lequel les niveaux nucléaires des noyaux sondes sont affectés par la nature chimique de leur environnement.

Chronologiquement, les premières mesures de spectroscopie Mössbauer ont visés à préciser certains paramètres physiques du noyau atomique (spin, moments magnétique et quadripolaire) mais il est très vite apparu que la sensibilité de la nouvelle méthode était telle qu'elle permettait la mise en évidence de la faible perturbation induite dans les niveaux nucléaires par les couches électronique externes, responsable des propriétés chimiques des éléments.

Dès lors, ce sont les chimistes qui se sont particulièrement attachés à la mesure de ces interactions hyperfines, jusqu'à monopoliser presque entièrement la technique.

Il y a trois interactions principales à considérer.

- Une interaction monopolaire électrique, causée par la pénétration du nuage électronique dans le noyau atomique : elle est responsable du déplacement isomérique.
- Une interaction quadripolaire électrique, causé par du gradient de champ électrique externe agissant sur le moment quadripolaire du noyau atomique : elle est responsable de l'éclatement quadripolaire.

- Une interaction dipolaire magnétique, causé par le l'action d'un champ magnétique sur le moment magnétique du noyau elle est responsable de l'éclatement magnétique.

Ces trois interactions sont développées ci-dessous. Elles ont été observées et correctement interprétés pour la première fois en 1959 par Pound et Rebka [93] (magnétique) et en 1960 par Kister et Sunyar [94] (électrostatique).

L'énergie du rayonnement gamma émise lors d'une transition nucléaire est influencée par la nature chimique de l'atome considéré. L'effet est extrêmement faible, de l'ordre de 1/10, et totalement indétectable par les techniques usuelles de la spectrométrie gamma (GeLi), mais la résolution de la spectroscopie Mössbauer est telle qu'en comparant deux transitions dans deux atomes chimiquement distincts, il peut être mise en évidence.

La perturbation des niveaux nucléaire provient du fait que le noyau, de dimensions fines, est pénétré par le nuage électronique (essentiellement par les électrons s) et interagit électrostatiquement avec celui-ci. En faisant abstraction des effets relativistes et en adoptant les hypothèses simplificatrices selon laquelle la densité de charge positive est constante dans un noyau supposé sphérique et que la densité de charge électronique y est partout égale, on obtient aisément l'expression classique de cette interaction.

Calcul de l'interaction monopolaire électrique

Le calcul se base sur le fait que l'énergie potentielle du système noyau-électrons est moins élevée si le noyau possède une certaine extension spatiale que s'il est ponctuel.

Cette différence de potentiel à l'intérieur et à l'extérieur du noyau provoque un glissement des niveaux nucléaires d'une grandeur δE . On démontre facilement que cet écart est composé d'une composante nucléaire $\Delta R/R$ et d'une composante électronique qui est la différence de de densité électronique dans la source et l'absorbeur. Cette relation est la suivante :

$$\Delta = K \Delta R/R \{ |\Psi(0)|^2 \}$$

Le temps nucléaire $\Delta R/R$, variation relative du rayon nucléaire, caractéristique de l'isotope utilisé et impossible à modifier. La variation $\Delta R/R$ peut être positive ou négative

Le terme électronique, $|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2$ reflétant la différence de densité électronique dans le noyau de l'absorbant et celui de l'émetteur (intimement liée à leur différence de nature chimique)

Si on néglige les effets relativistes, seuls les électrons s ont une densité de probabilité non nulle dans le noyau. Ce qui permet d'écrire :

$$\delta = k |\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2.$$

En conclusion, le déplacement isomérique est complètement proportionnel à la différence de densité en électron s dans le noyau de l'échantillon et dans celui de la source.

Dans le cas de l'étain 119, où K est positif et, où les variations affectent essentiellement la couche 5s, le déplacement isomérique est d'autant plus grand que la densité électronique en électron 5s dans le noyau de l'absorbant est élevée.

Déplacement isomérique et état chimique

De la théorie précédente, il est apparu que pour l'étain, le déplacement isomérique dépend essentiellement de la densité en électron 5s dans le noyau. Or, celle-ci est sous la dépendance directe de la structure des couches de valence de l'élément et donc de son état chimique. Des lors, le renseignement le plus immédiat que donne le déplacement isomérique d'un échantillon concerne son état d'oxydation.

Calculer ab initio la valeur de la densité $|\Psi(0)|_s^2$ est actuellement encore impossible avec une précision suffisante vu les 50 électrons de l'atome. Cependant, diverses tentatives utilisant les méthodes de la mécanique quantique ont été réalisées plus ou moins de succès : elles sont discutées par Goldanskii et Markarov dans Greenwood [95].

Toutefois, les configurations électroniques des grandes classes dans lesquelles les chimistes ont l'habitude de ranger les composés d'étain sont suffisamment différents pour qu'à chacune d'elles, corresponde une plage de déplacement isomériques caractéristiques. Par rapport au CaSnO_3 (stannate de calcium) utilisé le plus souvent comme source de la plus part des histoires, on observe les valeurs suivantes :

Tab. 2.78 Quelques valeurs de déplacements isomériques de l'étain

<i>Elément</i>	<i>Déplacement isomériques</i>
Sn^{2+}	= 4.0 mm/s
<i>Sn(II) covalent</i>	2.6 - 4.0 mm/s
<i>Sn(II) organométallique</i>	2.1 – 3.0 mm/s
<i>Sn métallique</i>	2.0 – 2.6 mm/s
<i>Sn(IV) organométallique</i>	1.2 – 1.6 mm/s
<i>Sn(IV) covalent</i>	0.0 mm/s

Mesure du déplacement isomérique

Le déplacement isomérique (δ ou $1.S$) [isomer shift] se mesure sur un spectre Mössbauer par l'écart qui sépare le sommet de la raie d'absorption de vitesse zéro. Il s'exprime usuellement en mm/s mais représente en fait une différence d'énergie entre le rayonnement gamma émis par la source et absorbé par l'échantillon.

L'éclatement quadripolaire :

Pour un noyau sphérique, avec un spin $I > 1/2$ l'interaction entre un champ électrique extranucléaire. Et la densité des charges nucléiques entraîne un éclatement des niveaux d'énergie nucléaire. Par exemple pour le fer (57) et l'étain (119) le niveau $I=3/2$ éclate en deux et le niveau $I=1/2$ reste dégénéré, on obtient un spectre avec deux pics correspondant aux transitions permises. La distance qui sépare les deux pics est

l'éclatement quadripolaire alors que le barycentre des deux pics correspond au déplacement isomérique.

Application à l'étain 119

En présence d'un champ électrique. Il y a une levée partielle de dégénérescence des deux niveaux et donc deux transitions possibles. Pour l'étain 119. La transition nucléaire est du type $1/2 \rightarrow 3/2$.

Par conséquent, pour l'étain 119, en présence de d'un gradient de champ électrique au site du noyau, la raie unique éclate en un double dont l'écart est égal à la différence d'énergie séparant les deux sous-niveaux excités.

La contribution principale au tenseur gradient de champ électrique est différente selon qu'il s'agit d'étain(II) ou d'étain(IV).

Dans les composés d'étain II, le principal effet est produit par la paire électronique libre, et plus précisément par sa fraction de caractère p. Normalement, la plupart des dérivés adoptent

Une structure pyramidale [96] et présentant un éclatement quadripolaire de l'ordre de 1 à 2 mm/s. exceptionnellement comme dans le SnCl_2 anhydre qui possède en phase solide une structure quasi octaédrique [91,98]. L'éclatement quadripolaire est nul.

De nombreuses mesures ont montré que le terme eQq est positif dans tous les composés d'étain étudiés, ce qui implique, puisque le moment quadripolaire Q de l'étain 119 est négatif, l'existence d'un gradient de champ électrique eq (ou V_{zz}) également négatif. Dès lors, la contribution prédominante au gradient doit provenir d'un excès de densité électronique dans l'orbitale p_z , due à une liaison plus faible que celle-ci au noyau.

Dans les composés d'étain (IV), les couches électroniques sont systématiquement emplies et le gradient de champ électrique provient essentiellement de la non-équivalence des liaisons étain-ligands. Pour les deux coordinations usuelles rencontrées en chimie organométallique, le gradient de champ électrique

est dès lors égal à zéro lorsque tous les ligands sont identiques et un éclatement quadripolaire n'est observé que si au moins une liaison étain-ligands induit un déséquilibre suffisant dans les densités électrique. Toutefois, dans les systèmes à coordination cinq, le gradient de champ électrique n'est pas nul. Même si tous les ligands sont identiques.

Une méthode de calcul du gradient, paramagnétique et semi-empirique, a été proposée par Fitzsimmons [99] et développée par Parish et Platt [100] sous nom de la modèle de charge ponctuelle (point charge model). Cette méthode consiste à assimiler chaque ligand L à une charge électrique partielle [L], choisie de façon telle qu'en fonction de la structure géométrique du composé. On retrouve la valeur du gradient de champ électrique lorsqu'on effectue l'opération.

$$E_q = \sum [L] (3\cos^2\theta - 1)$$

[L] représente la contribution de chaque ligand au gradient, elle est postulée indépendante de la structure du composé et la nature des autres substituants. Dans la littérature, l'abréviation p.q.s (partial quadriupole splitting) est utilisé pour qualifier ces contributions partielles et additives au gradient électrique total.

$$V_{xx} = \sum [L] (3\sin^2\theta \cos^2\phi - 1) \quad V_{xy} = V_{yx} = \sum [L] (3\sin^2\theta \sin\phi \cos\phi)$$

$$V_{yy} = \sum [L] (3\sin^2\theta \cos^2\phi - 1) \quad V_{xz} = V_{zx} = \sum [L] (3\sin\theta \cos\phi \sin\phi)$$

$$V_{zz} = \sum [L] (3\cos^2\theta - 1) \quad V_{yz} = V_{zy} = \sum [L] (3\sin\theta \cos\phi \sin\phi)$$

Pour calculer des valeurs (relatives) d'éclatement quadripolaire, on définit une structure avec ses angles de liaisons et on cherche un système d'axes qui rend le tenseur diagonal. Les termes V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} apparaissent en fonction des grandeurs de p.q.s. attribués aux différents ligands.

Ces calculs ont été effectués pour un grand nombre de structures régulières et rassemblés dans des articles de revue par exemple chez Zuckerman [101] ou Sams [102]. Connaissant ces relations, il reste à attribuer des valeurs numériques aux différentes contributions [L], ce qui fait en analysant des séries homologues de

produits, en choisissant un terme de référence commun (on prend généralement $[Cl] = 0$) et en calculant de proche en proche les différents p.q.s

Le succès du modèle de la charge ponctuelle dans la détermination a priori de la valeur des éclatements quadripolaires reste assez mitigé. Un assez bon accord est observé entre les calculs et l'expérience lorsque les structures sont régulières mais une distorsion de la molécule introduit des écarts qui sont difficilement pris en compte par la théorie.

Cependant, la prédiction de la valeur deux fois plus grande de l'éclatement quadripolaire des composés octaédriques trans par rapport aux cis se retrouve confirmée par les mesures.

De même, dans les composés tétraédriques, le rapport des éclatements quadripolaires.

$EQ(R_2SnX_2) / EQ(R_3SnX)$ qui est théoriquement égal à $(1+\eta^2/3)^{1/2} = (1+1/3)^{1/2} = 1.15$

Est proche de celui qui est observé dans un grand nombre de série homologues par contre le modèle n'apporte pas d'explication satisfaisante au fait que $BuSnCl_3$ présente un éclatement quadripolaire environ deux fois plus faible que Bu_3SnCl .

Parish et Platt [100] ont développé une méthode de calcul de l'éclatement quadripolaire connue sous le nom de modèle d'additivité et s'appuyant sur le formalisme de la charge ponctuelle. Dans ce modèle on fera l'approximation que l'éclatement quadripolaire est égal à la somme des contributions attribuée à une charge partielle. Dont la grandeur présente la contribution du ligand au gradient du champ électrique responsable de l'éclatement quadripolaire.

L'accord entre cette théorie et l'expérimentation s'est relevé concluant.

En analysant et en interprétant les différents résultats Mössbauer on a pu dresser des tableaux qui donnent à peu près les intervalles dans lesquels doivent se retrouver les éclatements quadripolaire en fonction de la nature et de la structure des composés. Mais la grande difficulté que l'on rencontre réside dans le recouvrement des limites de ces intervalles. Ces résultats sont résumés dans le tableau 2.79.

Tab. 2.79 : QS pour composés R_nSnX

Stœchiométries	n=1	n = 2	n = 3
Tétraèdre	1.3 – 2.1	2.1 – 2.4	1.5 – 1.8
Bipyramide trigonale	1.6 – 2.4	2.9 – 3.7	2.6 – 3.9
Octaèdre	1.6 - 2.4	1.7 – 2.2 cis 3.5 – 4.2 trans	

Signalons que les premières tentatives pour interpréter les résultats Mössbauer s'appuyant sur l'utilisation d'un paramètre ρ introduit par Herber [103] en 1965 et qui se définit comme le rapport entre l'éclatement quadripolaire et le déplacement isomérique. Ce paramètre est une jauge de l'état d'hybridation de l'étain en effet lorsque $0 < \rho < 1.8$ l'étain hybridé sp^3 lorsque $\rho > 2.1$ l'étain est au moins hybridé sp^3d . Mais cette théorie sera contestée quelque année plus tard par Nasielsky et coll. [104]. On retiendra cependant que dans la plupart des cas, ρ est toujours supérieur à 2.1 lorsque la molécule est polymère surtout dans les composés du triphénylétain, c'est en général au niveau des composés organostanniques dialkylés que cette théorie s'avère insuffisante.

2.3.4 La diffraction des rayons X

Depuis que l'homme existe, il est à la recherche de nouvelles sources d'énergie. En 1895 commença l'une des grandes aventures scientifiques du siècle [105]. En effet, Röntgen (1845-1923), un physicien allemand, découvrit par hasard une nouvelle sorte de rayonnement émis par un tube de Crookes qu'il utilisait pour étudier les rayons cathodiques. Ces rayons ont le pouvoir de traverser un papier opaque enveloppant le tube de Crookes et font scintiller un écran fluorescent situé sur une table voisine. Rapidement, Röntgen met en évidence d'autres propriétés de ces rayons [106]. «Eclairée» par ces derniers, la main de sa femme projette sur un écran en arrière-plan

l'image nette de ses os et de son alliance. Cette découverte lui permis le prix Nobel de physique en 1901, qu'il nomma rayon X [107] par la suite. Marie curie tenta ce qu'aucune femme avant elle n'avait osé: devenir une scientifique. Il lui fallait un sujet de recherche. Le physicien français Henri Becquerel venait d'observer qu'un certain minerai contenant de l'uranium émettait un rayonnement [108], donné de caractères communs avec les rayons x découverts par Röntgen. A ce phénomène, Marie Curie donna un nom : la radioactivité. En effet, la découverte des RX était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons x est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Cette découverte a permis le développement des méthodes d'analyses grâce aux appareils de diffraction depuis, les méthodes de diffraction des rayons x sont utilisées pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique et la chimie du solide ont recours à des méthodes de caractérisation par rayons X [109-111].

2.3.4.1 La diffraction sur monocristal

Un monocristal [112] est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace. Les propriétés du cristal reflètent donc dans toutes les directions celles de l'édifice cristallin à l'échelle atomique. Les cristaux les plus communs sont les sels, le sucre, les roches, les métaux, les pierres précieuses (gemmes). Certains objets sont composés d'un seul cristal (par exemple les pierres précieuses), on parle alors de «monocristal».

Mais la plupart des objets sont composés de plusieurs cristaux accolés (ou cristallites), on parle de «polycristaux».

La diffraction des rayons X par les cristaux [113-114] est un outil privilégié de détermination de la structure tridimensionnelle des molécules. En effet, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal. Le cristal étant un milieu périodique tridimensionnel, ces ondes diffusées interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. La mesure de ces intensités diffractées donne alors accès aux composantes de Fourier de la densité électronique de la molécule. Une

détermination structurale consiste donc à repérer, après un certain nombre d'étapes de calculs, les maxima de densité électronique, que l'on assimile aux positions atomiques. Les intensités sont mesurées par des diffractomètres à monocristal [115] munis de détecteurs électroniques (compteurs proportionnels ou à scintillation). Le cristal est positionné dans le faisceau par un goniomètre. Le goniomètre le plus utilisé est le modèle à 3 cercles avec berceau d'Euler. Le berceau d'Euler (cercle χ) entraîne une tête goniométrique TG sur laquelle est fixé le cristal. Ce berceau tourne autour de l'axe principal AP du système, axe qui est normal à la direction du faisceau incident RX. La rotation du berceau autour d'AP définit l'angle ω et la rotation autour de l'axe de la tête goniométrique définit l'angle Φ . Le détecteur tourne autour d'AP dans le plan équatorial. L'angle entre le faisceau primaire et l'axe du détecteur est 2θ . L'angle 2θ est nul quand le détecteur est aligné avec le faisceau primaire; χ est nul quand l'axe de la tête goniométrique est parallèle à l'axe principal; ω est nul quand le plan du berceau est perpendiculaire au faisceau. L'origine des Φ est arbitraire. En principe, les rotations χ et Φ suffisent pour placer un nœud réciproque dans le plan équatorial en position de diffraction. Mais à cause des problèmes d'encombrement stérique, la rotation ω est indispensable.

Les 4 mouvements (Fig. 2.2) sont commandés par des moteurs pilotés par le programme informatique de gestion de l'appareil.

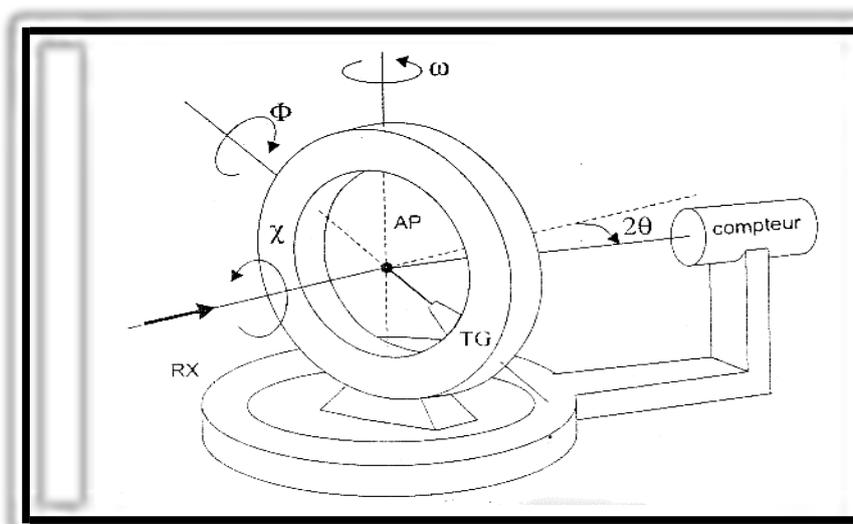


Fig. 2.2 : goniomètre à 3 cercles avec berceau d'Euler

Un autre type de goniomètre est aussi utilisé (géométrie kappa) figure 2. La fabrication de ce modèle est plus simple et il y a plus de place disponible pour placer un système de régulation Thermique de l'échantillon.

La démarche suivie lors de l'étude d'un cristal avec ces dispositifs comporte les étapes suivantes:

Collage du cristal sur la tête goniométrique et alignement optique dans le faisceau, et recherche aléatoire de taches de diffraction. À partir des données collectées on détermine l'orientation du cristal (matrice d'orientation) et on fait une estimation des paramètres de maille, affinement des paramètres de la maille. Les valeurs calculées dans l'étape précédente permettent de définir a priori les directions de diffraction. Les directions calculées pour des valeurs importantes de θ et pour un nombre convenable de taches sont testées et affinées. À la fin de l'opération on dispose de valeurs précises des paramètres de maille et de la matrice d'orientation.

2.3.4.2 Collecte et réduction des données

Une fois déterminés les paramètres de la maille et la matrice d'orientation, il faut définir les conditions d'enregistrements pour enregistrer les données. Le but est de mesurer avec la plus grande précision et dans le minimum de temps en évitant au maximum les causes d'erreur.

Il est clair que le choix sera guidé par la qualité du cristal (sa forme, ses dimensions, son pouvoir diffractant, le profil des réflexions, la décroissance d'intensité en fonction de θ , sa stabilité). La qualité des mesures dépendra aussi de l'appareillage (stabilité du tube RX, précision du positionnement, stabilité et reproductibilité du détecteur et de l'électronique). Enfin l'approche sera différente suivant le type de détecteur utilisé, détecteur ponctuel ou détecteur plan. Voici les principaux paramètres à considérer pour le détecteur plan utilisé : l'apparition de diffractomètre équipés de détecteurs plans remonte au début des années 1990 avec les plaques sensibles (Imaging plate) et à partir de 1994 les caméras CCD (charge- couple device). Ces nouveaux appareils ont de nombreux avantages :

- Enregistrement simultané de plusieurs réflexions.

- Possibilité d'enregistrer plus rapidement.
- Le temps de mesure n'est plus dépendant de la taille de la structure.
- Redondance dans la mesure des réflexions reliées par symétrie
- Examen rapide des échantillons.
- Possibilité d'enregistrer sans études préliminaires (pas recommandé).
- Enregistrement complet des figures de diffraction (et pas seulement les réflexions de Bragg).
- Réduction des possibilités d'erreurs dans la recherche de maille.
- Plus grande tolérance vis-à-vis de cristaux de mauvaise qualité.

Visualisation possible du réseau réciproque et détection des défauts (macle, cristaux multiples, incommensurables ...), la possibilité d'avoir rapidement une image des figures de diffraction et de pouvoir obtenir une vue du réseau réciproque est très importante. On retrouve ainsi la possibilité offerte dans le passé par les études sur film (camera Weissenberg, précession ...). Théoriquement, il n'est plus obligatoire de définir la matrice d'orientation avant de lancer un enregistrement, mais c'est une procédure non-recommandée. Une étude préliminaire pour s'assurer de la bonne qualité du cristal avant l'enregistrement est nécessaire. De plus cette étude permet de mieux choisir les conditions d'enregistrement pour optimiser les mesures. Il faut définir certains paramètres:

Temps de mesure pour une image. Ce temps pouvant être variable, ainsi, en fonction de l'intensité des taches, la mesure peut être refaite.

Déterminer la largeur angulaire en fonction de la nosaïcité du cristal. Choix de la portion de la sphère d'Ewald que l'on souhaite enregistrer.

Réduction des données

A partir des enregistrements, on obtient un ensemble le plus complet possible d'intensités de Bragg $I(hkl)$ desquels sont extraits les valeurs des modules des facteurs de structure $|F(hkl)|$ correspondants. Pour obtenir $|F(hkl)|$, il est nécessaire de

corriger les intensités mesurées des erreurs systématiques, ainsi que de moyenniser cet ensemble de données. C'est cette procédure que l'on appelle "réduction des données". C'est une étape particulièrement importante car elle conditionne la qualité et la réalité physique des paramètres déterminés et donc du modèle élaboré.

Après intégration des pics de diffraction, les intensités collectées sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation dépendant tous deux de la géométrie de la mesure. Ces corrections sont réalisées automatiquement et ne demande pas d'intervention de l'opérateur. Il est parfois nécessaire de corrigé les variations d'intensité observées en cours de mesure et liées à une décomposition partielle du cristal. La décroissance est calculée à partir d'intensités de contrôle et une correction est appliquée. Si les données ont été enregistrées avec la radiation du cuivre, il est recommandé de les appliquer dans tous les cas. Avec la radiation du molybdène, il faut en tenir compte en général dès que l'on a des éléments plus lourds que le silicium. En fait l'importance de l'absorption dépend non seulement du nombre d'atomes "lourd" présents dans le cristal mais aussi de la morphologie du cristal. De façon plus précise, la nécessité de corriger de l'absorption peut être déduite en calculant le produit μx , ou μ est le coefficient d'absorption linéaire (en mm^{-1}) du cristal (ce qui sous-entend que l'on connaît parfaitement la formule chimique du composé étudié), et x est la dimension moyenne du cristal. Si μx est inférieur à 0,1 aucune correction n'est nécessaire. Compte tenu des éléments ci-dessus, il est clair que les corrections d'absorption, si elles s'avèrent nécessaires, seront appliquées plus tard dans l'affinement de la structure lorsque l'on connaîtra parfaitement la formule du composé.

Toutefois, dans le cas des détecteurs plans, la forte redondance des données, avec les réflexions mesurées plus d'une fois pour différentes positions du cristal et de détecteur et avec l'ensemble des réflexions reliées par symétrie, équivalent souvent à la totalité de la sphère du réseau réciproque jusqu'à un certain angle de Bragg, permet de détecter les erreurs systématiques dans les intensités et ainsi corriger. Ces corrections sont basées sur le fait que, en absence de toutes erreurs systématiques, les réflexions reliées par symétrie devraient avoir la même intensité. Les erreurs sont dues à de nombreux facteurs qui incluent l'absorption, les variations d'intensité, la stabilité du diffractomètre etc. Ces corrections sont modélisées de façon empirique et conduisent à améliorer la qualité des données sans trop savoir toutefois la contribution réelle des différentes sources d'erreurs. C'est le cas des programmes tels que SADABAS qui est systématiquement appliqué même si des corrections d'absorption ne sont pas nécessaires.



Fig. 2.3.a: Diffractomètre Nonius 4 cercles

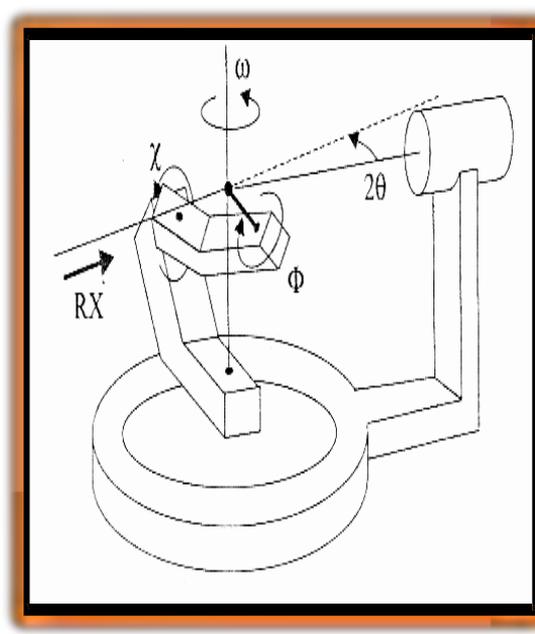


Fig. 2.3.b: Diffractomètre à géométrie Kappa

2.3.4.3 Résolution structurale

Les structures cristallines des composés ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de fourrier différences à l'aide des programmes SIR97 [125] et SHELXS-97 [126]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x , y , z paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{anis}) et occupation statique des sites cristallographique) ont

été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure $|F_2|$, à l'aide du programme SHELXL-97 [127].

Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de fourrier différence ou ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH [12] ou XHYDEX [12]. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [130] les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme diamond [131] les modèles structuraux obtenus ont été validés suivant les deux principaux facteurs d'accord suivants :

2.3.5 La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire

Les nouvelles techniques de résonance magnétique nucléaire permettent de

$$\text{où } w = \frac{4F_{obs}^2}{\sigma^2(I) \left(\sum |F_{obs}|^2 \right)} \text{ et } 0,02 < P < 0,08, \sigma(I) \text{ est l'écart-type sur l'intensité observée.}$$

déterminer avec certitude la structure des composés. Nous allons présenter rapidement quelques principes fondamentaux qui sont à la base de ces nouvelles techniques. Les spectres RMN de ce travail ont été enregistrés avec un appareil BRUKER de 300 MHz au centre des mesures physiques -France. A l'école de chimie de l'université de Bath UK et à l'école supérieur de chimie de de Mulhouse France.

RMN ^1H : L'intégration des pic sur le spectre RMN ^1H nous permet de calculer les formules des composés (on sait que le rapport entre l'aire d'un (ou d'un groupe de pic et le nombre de proton responsable de ce (ou ces) pic(s) est une constante).

RMN ^{13}C : les deux paramètres les plus utilisés du spectre RMN ^{13}C dans le cadre de la chimie des composés organostanniques sont le déplacement chimique du carbone ipso et la valeur de constante du couplage $1J$ (^{119}Sn ^{13}C). Sur le tableau 2., nous reportons les valeurs de $1J$ en fonction de l'environnement autour de l'étain.

RMN ^{119}Sn : le spectre RMN ^{119}Sn donne le nombre de type d'étains différents dans un composé organostannique et sa valeur permet de déterminer l'environnement autour de l'étain. Cependant notons que le déplacement chimique est très sensible à la nature du solvant :

Environnements	$\delta(\text{Cipso})$ dans CDCl_3	$J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})(\text{Hz})$	$\delta(^{119}\text{Sn})(\text{ppm})$
$R_1 = \frac{\sum F_{obs} - F_{calc} }{\sum F_{obs} }$	$< 139 \text{ ppm}$	$wR = \left[\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2} \right]^{1/2}$	

<i>Cis bipyramidal</i>		600 à 660	-180 à -200
<i>Trans bipyramidal trigonal</i>	> 140 ppm	750 à 850	+200 à -260

Tab. 2.80 : Valeurs de 1J en fonction de l'environnement autour de l'étain Holecek et col [102]

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de préparation des complexes. Nous avons également déterminé leurs caractères analytiques: analyse élémentaire, point de fusion, nature et couleur. Les données analytiques ont montré que les complexes synthétisés sont mono ou polynucléaires et de deux formes: anionique et neutre. L'analyse élémentaire, pour les éléments constituant les différents complexes a donné lieu à des valeurs proches de celles calculées théoriquement à partir des formules que nous avons proposées.

Deuxième partie

Résultats et discussions



Chapitre 3

Etude structurale de Ligands particuliers

La synthèse des Ligands nous a permis d'obtenir, entre autres, deux monocristaux de formules $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{HC}_2\text{O}_4]\cdot 0.5[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ et $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2][\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3][\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3]$. Afin de déterminer leur structure moléculaire, ils ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal.

3.1 Etude cristallographique de $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{HC}_2\text{O}_4]\cdot 0.5[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$

De nombreux exemples de réseaux cristallins ont été déjà décrits à partir d'acide oxalique et d'oxalate d'hydrogène [138-149].

Notre groupe a beaucoup contribué à l'étude de l'oxalate et de ses dérivés et a récemment publié deux nouvelles structures [135,136].

Dans le même sillage, nous décrivons ici un réseau supramoléculaire d'un sel isolé lors d'un mélange équimolaire d'acide oxalique et d'éthylamine. Une recherche sur le portail en ligne de la base de données structurale de Cambridge [152] a abouti à cent quatre-vingt-huit résultats pour les sels d'éthylammonium et à vingt-cinq résultats pour la combinaison ion oxalate / acide oxalique. Le composé isolé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique C2/c. L'unité asymétrique comprenant un cation éthylammonium ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}^+$), un anion hydrogénoxalate (HC_2O_4^-) et une demi-molécule d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Les trois composants sont liés entre eux par plusieurs interactions intermoléculaires (Tab. 3.1 et Fig. 3.1).

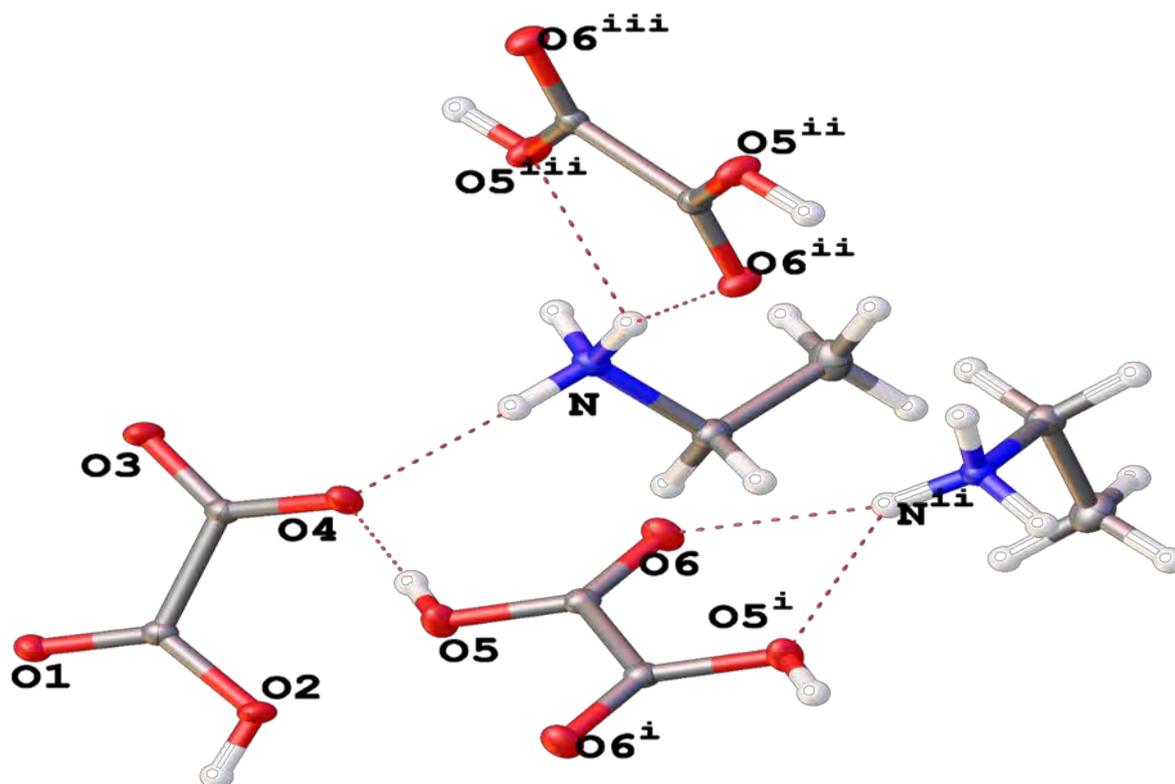


Fig. 3.1 Schéma de numérotation cristallographique du ligand $C_2H_8N^+ \cdot C_2HO_4^- \cdot 0.5 C_2H_2O_4$

Les distances interatomiques et les angles du cation éthylammonium se situent dans la plage de ceux précédemment mesurés pour des sels comparables par Ejsmont & Zaleski, [143,144]). Chaque cation $C_2H_8N^+$ est en liaison hydrogène de type N–H \cdots O avec deux anions $C_2HO_4^-$ distincts [N–HA \cdots O4 = 2,847 et N–HB \cdots O1 = 2,941 Å] et aussi avec une molécule neutre de $C_2H_2O_4$ [N–HC \cdots O6 = 3,040 Å]. Ces interactions sont renforcées par liaisons de type Van der Waal impliquant respectivement $C_2H_8N^+$, $HC_2O_4^-$ et $H_2C_2O_4$, [N \cdots O3 = 2,896 et N \cdots O5 = 2,942 Å]. On note une torsion de l'anion hydrogénénooxalate avec un angle de O3 – C2 – C2 – O2 de 168,94 °. Les longueurs des liaisons C–C et C–O [C1–C2 = 1,5570 (13), C1–O1 = 1,2141 (12), C1–O2 = 1,3090 (11), C2–O3 = 1,2414 (11), C2O4 = 1,2565 (12) Å] sont similaires à celles observées dans la littérature pour les sels organiques contenant cet anion (Barnes, [132]; Essid et al, [145]). L'organisation des anions hydrogénéno oxalate dans le cristal peut être décrite comme la propagation d'une chaîne polymérique parallèle à l'axe c et résultant de la formation de liaisons hydrogène entre des unités $C_2HO_4^-$ [O2–H2 \cdots O3 = 2,572 Å]. Deux chaînes situées dans un même plan sont reliées par des molécules

neutres d'acide oxalique dont les deux groupes hydroxyle sont en liaison hydrogène avec deux anions hydrogénéoxalate distincts [$O5-H5 \cdots O4 = 2,572 \text{ \AA}$]. Il en résulte la formation de couches planes. D'un point de vue supramoléculaire, l'empilement de ces couches le long de l'axe b et dans lequel les cations éthylammonium sont intercalés génère un réseau tridimensionnel (**Fig. 3.2**).

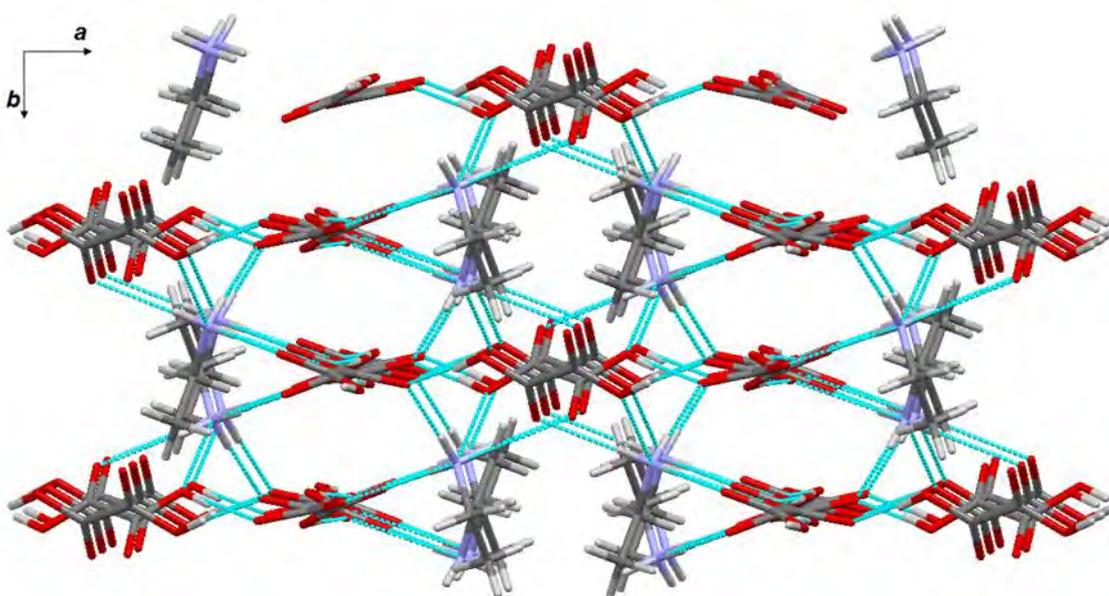


Fig. 3.2 Structure montrant les liaisons hydrogène vu le long de l'axe c

Tab 3.1 Données cristallographique du composé $C_2H_8N^+ \cdot C_2HO_4^- \cdot 0.5 C_2H_2O_4$

Formule empirique	$C_2H_8N^+ \cdot C_2HO_4^- \cdot 0.5 C_2H_2O_4$
Poids moléculaire	180.14
Température	100 K
Type de radiation	Mo $K\alpha$
Système cristallin	Monoclinic,
Groupe d'espace	$C2/c$ (No. 15)
a (Å)	21.1667(8),
b (Å)	6.6243(3),
c (Å)	11.3247(4)
α	90
β	91.509(2)
γ	90
T_{min}, T_{max} (°)	3.222, 27.531
Z	4
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0.140
Taille du cristal (mm^3)	1587.34(11)
Correction d'absorption	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2013)
Réflexions collectées / unique	0.0267
Facteur de reliabilité final $\{I > 2\sigma(I)\}$	14201, 1829, 1624
Diffractomètre	Bruker D8 Venture Triumph Mo

3.2 Etude cristallographique de $[C_4H_{12}N^+ C_6H_6NO_3S^- C_6H_7NO_3S]$

La structure de la molécule de $[C_4H_{12}N]C_6H_6NO_3SC_6H_7NO_3S$ ainsi que le schéma de numérotation cristallographique sont représentés sur la figure 3.3. Les données cristallographiques et la méthode d'affinement sont reportées sur le tableau 3.2. Les principales longueurs de liaisons ainsi que les angles sont sur les tableaux 3.3 et 3.4. En ce qui concerne les autres composés contenant à la fois l'acide 4-aminophénylesulfonique et sa forme zwitterionique, seul le sel de 4-aminopyridinium a été rapporté à ce jour (Fun et al. 2008).

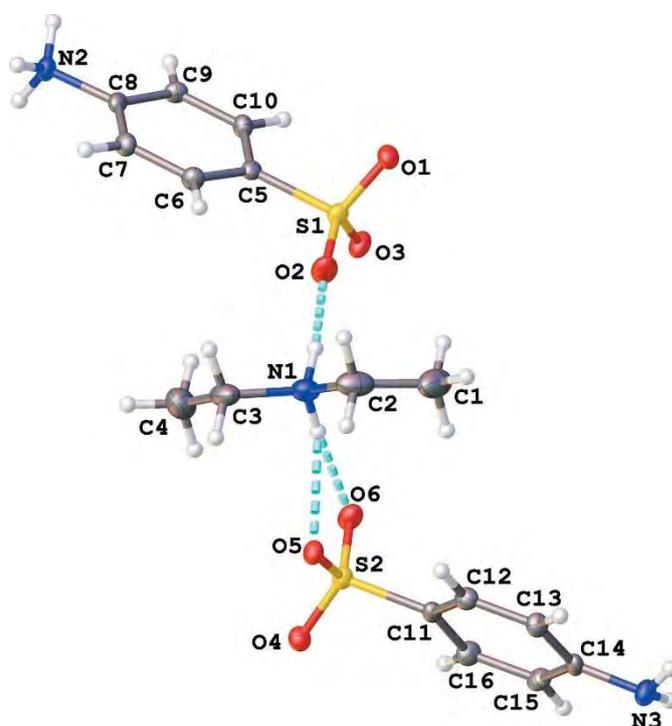


Fig. 3.3 : Schéma de numérotation cristallographique de $[C_4H_{12}N]C_6H_6NO_3SC_6H_7NO_3S$

L'unité asymétrique (Fig. 3.3) est constituée d'un cation diéthylammonium, d'une molécule d'acide 4-aminophénylesulfonique protonée et de sa forme zwitterionique. Ces deux formes sont reliées au cation diéthylammonium par liaisons hydrogènes avec des angles de liaisons et des distances interatomiques conformes à celles trouvées dans la littérature.

Le cation adopte une conformation étendue, les angles de torsion C1-C2-N1-C3 et C2-N1-N1-C3-C4 valant respectivement, 177,1 (3) et 178.4 (3).

L'acide 4-aminophénylsulfonique protonée et de sa forme zwitterionique sont reliés par liaisons hydrogène de types N2--H2NA.....O, N2--H2NB.....O5, N2--H2NC.....N3, N3--H3NA.....O1, N3--H3NB.....O1 et N3--H3NB O3 formant ainsi une couche.

Deux couches sont ensuite reliées par liaisons hydrogène de types N1-H1NA.....O2, N1-H1NB.....O5 et N1-H1NB.....O6, ce qui donne un réseau tridimensionnel (Fig. 3.4).

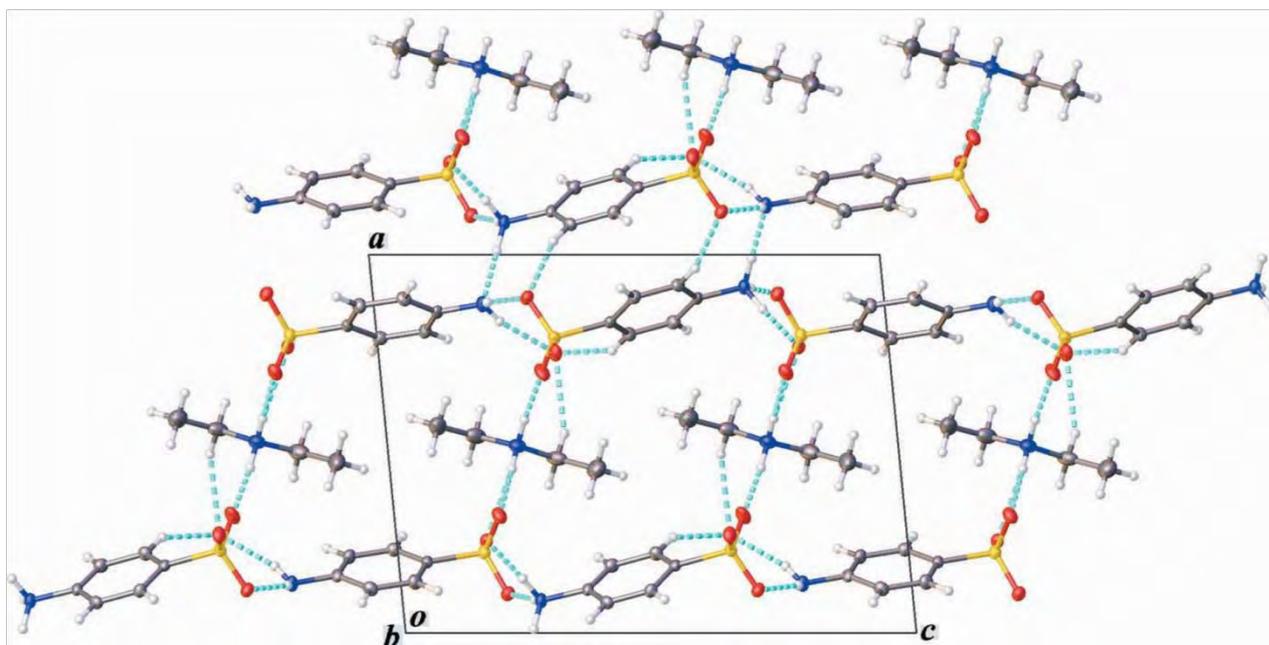


Fig. 3.4 : Structure $[C_4H_{12}N]C_6H_6NO_3SC_6H_7NO_3S$ montrant un réseau tridimensionnel

L'examen de ce réseau révèle des couches de cation diéthylammonium prises en sandwich entre les deux couches de l'acide aminophénylsulfonique protoné et de son ion dipolaire.

Tab 3.2. Données cristallographiques du composé $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+]\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_3\text{S}^- \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$

Formule empirique	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_3\text{S}^- \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$
Poids moléculaire	419.51
Température	120 K
Type de radiation	Mo $\text{K}\alpha$
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	P21
a (Å)	11.419 (3)
b (Å)	5.6731 (16)
c (Å)	15.226 (4)
α	90
β	95.530 (4)
γ	90
volume (Å ³)	981.8 (5)
Z	2
Rint	0.056
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.31
Taille du cristal (mm ³)	0.22 x 0.19 x 0.050
Intervalle de Θ (°)	0.781 , .0931

Tab. 3.3: Distances inter atomiques en (Å) pour $[C_4H_{12}N]C_6H_6NO_3SC_6H_7NO_3S$

N1—C2	1.488 (4)	C6—C7	1.390 (4)
N1—C3	1.497 (4)	C6—H6	0.9500
N1—H1NA	0.96 (3)	C7—C8	1.380 (4)
N1—H1NB	0.90 (3)	C7—H7	0.9500
C1—C2	1.496 (5)	C8—C9	1.390 (4)
C1—H1A	0.9800	C9—C10	1.381 (4)
C1—H1B	0.9800	C9—H9	0.9500
C1—H1C	0.9800	C10—H10	0.9500
C2—H2A	0.9900	S2—O4	1.455 (2)
C2—H2B	0.9900	S2—O6	1.462 (2)
C3—C4	1.510 (5)	S2—O5	1.463 (2)
C3—H3A	0.9900	S2—C11	1.763 (3)
C3—H3B	0.9900	N3—C14	1.399 (4)
C4—H4A	0.9800	N3—H3NA	0.83 (4)
C4—H4B	0.9800	N3—H3NB	0.79 (3)
C4—H4C	0.9800	C11—C16	1.386 (4)
S1—O2	1.453 (2)	C11—C12	1.389 (4)
S1—O1	1.454 (2)	C12—C13	1.383 (4)
S1—O3	1.456 (2)	C12—H12	0.9500
N2—C8	1.457 (4)	C13—C14	1.397 (4)
N2—H2NA	0.94 (2)	C13—H13	0.9500
N2—H2NB	0.94 (2)	C14—C15	1.389 (4)
N2—H2NC	0.97 (2)	C15—C16	1.380 (4)
C5—C10	1.387 (4)	C15—H15	0.9500
C5—C6	1.398 (4)	C16—H16	0.9500

Tab. 3.4 : Les principaux angles en (°) pour $[C_4H_{12}N]C_6H_6NO_3SC_6H_7NO_3S$

C2—N1—C3	114.7 (3)	C6—C5—S1	120.8 (2)
C2—N1—H1NA	107 (2)	C7—C6—C5	119.2 (3)
C3—N1—H1NA	110 (2)	C7—C6—H6	120.4
C2—N1—H1NB	108 (2)	C5—C6—H6	120.4
C3—N1—H1NB	107 (2)	C8—C7—C6	119.7 (3)
H1NA—N1—H1NB	109 (3)	C8—C7—H7	120.1
C2—C1—H1A	109.5	C6—C7—H7	120.1
C2—C1—H1B	109.5	C7—C8—C9	121.4 (3)
H1A—C1—H1B	109.5	C7—C8—N2	119.6 (3)
C2—C1—H1C	109.5	C9—C8—N2	119.0 (3)
H1A—C1—H1C	109.5	C10—C9—C8	118.8 (3)
H1B—C1—H1C	109.5	C10—C9—H9	120.6
N1—C2—C1	110.7 (3)	C8—C9—H9	120.6
N1—C2—H2A	109.5	C9—C10—C5	120.5 (3)
C1—C2—H2A	109.5	C9—C10—H10	119.7
N1—C2—H2B	109.5	C5—C10—H10	119.7
C1—C2—H2B	109.5	O4—S2—O6	112.61 (13)
H2A—C2—H2B	108.1	O4—S2—O5	111.89 (13)
N1—C3—C4	109.6 (3)	O6—S2—O5	111.41 (13)
N1—C3—H3A	109.7	O4—S2—C11	106.81 (14)
C4—C3—H3A	109.7	O6—S2—C11	107.45 (14)
N1—C3—H3B	109.7	O5—S2—C11	106.25 (14)
C4—C3—H3B	109.7	C14—N3—H3NA	112 (2)
H3A—C3—H3B	108.2	C14—N3—H3NB	115 (2)
C3—C4—H4A	109.5	H3NA—N3—H3NB	109 (3)
C3—C4—H4B	109.5	C16—C11—C12	119.6 (3)
H4A—C4—H4B	109.5	C16—C11—S2	119.9 (2)
C3—C4—H4C	109.5	C12—C11—S2	120.5 (2)
H4A—C4—H4C	109.5	C13—C12—C11	120.2 (3)
H4B—C4—H4C	109.5	C13—C12—H12	119.9
O2—S1—O1	112.42 (14)	C11—C12—H12	119.9

O2—S1—O3	112.94 (15)	C12—C13—C14	120.2 (3)
O1—S1—O3	112.55 (13)	C12—C13—H13	119.9
O2—S1—C5	105.94 (14)	C14—C13—H13	119.9
O1—S1—C5	106.42 (13)	C15—C14—C13	119.1 (3)
O3—S1—C5	105.88 (14)	C15—C14—N3	120.4 (3)

Tab. 3.5: Angles de torsion en ($^{\circ}$) pour $[C_4H_{12}N]C_6H_6NO_3SC_6H_7NO_3S$

H2NA—N2—H2NB	105 (3)	C16—C15—H15	119.7
C8—N2—H2NC	110 (2)	C14—C15—H15	119.7
H2NA—N2—H2NC	113 (3)	C15—C16—C11	120.2 (3)
H2NB—N2—H2NC	109 (3)	C15—C16—H16	119.9
C10—C5—C6	120.3 (3)	C11—C16—H16	119.9
C10—C5—S1	118.9 (2)	S1—C5—C10—C9	178.9 (2)
C3—N1—C2—C1	177.1 (3)	O4—S2—C11—C16	47.7 (3)
C2—N1—C3—C4	-178.4 (3)	O6—S2—C11—C16	-73.4 (3)
O2—S1—C5—C10	-165.1 (2)	O5—S2—C11—C16	167.2 (2)
O1—S1—C5—C10	75.1 (3)	O4—S2—C11—C12	-132.1 (3)
O3—S1—C5—C10	-44.9 (3)	O6—S2—C11—C12	106.9 (3)
O2—S1—C5—C6	16.1 (3)	O5—S2—C11—C12	-12.5 (3)
O1—S1—C5—C6	-103.7 (3)	C16—C11—C12—C13	1.0 (4)
O3—S1—C5—C6	136.3 (2)	S2—C11—C12—C13	-179.3 (2)
C10—C5—C6—C7	2.2 (4)	C11—C12—C13—C14	0.8 (4)
S1—C5—C6—C7	-179.0 (2)	C12—C13—C14—C15	-2.3 (4)
C5—C6—C7—C8	-0.4 (4)	C12—C13—C14—N3	-178.8 (3)
C6—C7—C8—C9	-1.4 (5)	C13—C14—C15—C16	2.0 (4)
C6—C7—C8—N2	178.0 (3)	N3—C14—C15—C16	178.5 (3)
C7—C8—C9—C10	1.4 (4)	C14—C15—C16—C11	-0.2 (5)

Chapitre 4

Dérivés organostanniques $A(\text{SnR}_3)_x$

$x= 1; 2$ et $A = \text{O}_4\text{Se}, \text{CH}_3\text{CO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2, \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}_2, \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COO}$ et Cy_2CHCO_2 .

Ces composés organostanniques sont constitués d'entités contenant au moins une liaison Sn-O formée par le biais du groupe carboxylate ou d'oxoanions.

Les composés carboxylates de di- et triorganostanniques ont de nombreuses applications dans l'industrie et l'agriculture. Ces composés présentent également un certain nombre de caractéristiques structurales intéressantes en raison des divers modes de coordination du ligand carboxylate vis-à-vis de l'étain (IV) [26]. Les carboxylates organostanniques ou leurs homologues oxoanioniques sont généralement préparés par des réactions entre des hydroxydes ou oxydes organostanniques avec des acides carboxyliques ou des oxoanions $X(\text{O})_n(\text{OH})_m$. Elles peuvent s'obtenir également par réaction entre des halogénures organostanniques et des carboxylates métalliques. On note dès fois la rupture d'une liaison carbone-étain en présence d'un acide carboxylique. Nous avons pu obtenir, après plusieurs essais, des dérivés organostanniques $A(\text{SnR}_3)_x$ qui sont étudiés par spectroscopies infrarouge, Raman, Mössbauer et par diffraction des rayons X.

4.1 Complexe $[\text{PhCO}_2\text{SnMe}_3]$

4.1.1 Etude par spectroscopie infrarouge

Les données spectrales IR du complexe $\text{PhCO}_2\text{SnMe}_3$ sont regroupées dans le tableau 4.1. La présence d'une bande due à ν_{SnC_3} sur le spectre de ce complexe montre que les groupements SnC_3 sont presque plans.

En outre d'après nos attributions, la bande due à $\nu_{as}COO^-$ apparaissent à 1680 cm^{-1} pour et celle due à $\nu_{s}COO^-$ est pointée à 1350 cm^{-1} . La valeur élevée de $\Delta\nu$ qui est de 300 cm^{-1} nous permet de conclure que le ligand $PhCOO^-$ est bi-unidentate dans ce composé.

4.1.2 Etude par spectroscopie Mössbauer

Les paramètres de Mössbauer du complexe $[PhCO_2SnMe_3]$ sont regroupés dans le tableau 4.2.

L'écartement quadripolaire élevé sur le spectre Mössbauer de ce complexe ($QS > 3\text{ mm/s}$) indique la présence d'un étain à environnement trans bipyramidal trigonal conformément aux travaux de Davies et coll. [168]. Le déplacement isomérique observé est compatible avec les valeurs généralement trouvées pour les composés contenant des étains (IV) organométalliques. [168].

Ce complexe a une structure polymère avec un environnement bipyramidal trigonal autour de l'étain, les groupes SnC_3 étant dissymétriquement coordonnés, ce qui sera confirmé par la DRX.

$\nu_{as} COO^-$	$\nu_{s} COO^-$	$\Delta\nu$	$\nu_{as}SnC_3$	$\nu_{s}SnC_3$
1650F	1350F	300	560m	515f

Tab. 4.1 : Données spectrales IR du complexe $[PhCO_2SnMe_3]$

$I.S$	$Q.S$	Γ	$A\%$
1.33	3.51	0.90	100

Tab. 4.2 Paramètres de Mössbauer du complexe $[PhCO_2SnMe_3]$

4.1.3 Etude par diffraction des rayons X

La structure de la molécule de $C_6H_5CO_2SnMe_3$, son ajancement spatial ainsi que son schéma de numérotation cristallographique sont représentés sur les figures 4.1 et 4.2. Les principaux angles et longueurs de liaisons ainsi que les distances inter atomiques

sont sur le tableau 4.3. Les données cristallographiques et la méthode de raffinement sont reportées sur le tableau 4.4.

Nous avons une structure en chaîne infinie avec des groupements benzoates bi-unidentates. Les longueurs de liaisons SnO (2.0884Å et 2.0882Å) sont sensiblement égales aux environs près, ce qui permet de conclure à une transcoordination symétrique du groupement SnC_3 . Les atomes d'oxygènes sont en position axiale de la pyramide trigonale, l'angle O-Sn-O (179.57(9) °) est presque égale à 180°, ce squelette O-Sn-O est donc linéaire.

Tab. 4.3 : Principaux angles et longueurs de liaisons ainsi que les distances inter atomiques de $C_6H_5CO_2SnMe_3$

Principales distances inter atomiques en (Å)	Principaux angles de liaisons en (°)
Sn-O(1) = 2.0884(2)	$O(1)-Sn-(24) = 105.89$
Sn-O(2) = 2.0882(2)	$C(30)-Sn-C(24) = 121.82(10)$
O(1)-C(2) = 1.314(3)	$O(1)-Sn-C(18) = 98.6(8)$
Sn-C(30) = 2.118(2)	$C(30)-Sn-C(18) = 110.82(10)$
Sn-C(24) = 2.123(3)	$O(1)-Sn-C(30) = 109.74(8)$
Sn-C(18) = 2.138(2)	$C(24)-Sn-C(18) = 107.86(10)$
C(10)-O(11) = 1.219(3)	$C(2)-O(1)-Sn = 105.73(15)$
	$O(3)-C(2)-O(1) = 120.6(2)$
	$O(3)-C(2)-C(4) = 122.3(2)$

Tab. 4.4 : Données cristallographiques et la méthode de raffinement de $C_6H_5CO_2SnMe_3$

Formule empirique	$C_{10}H_{14}O_2Sn$
Poids moléculaire	269.7
Température	273(2) K
Longueur d'onde	0.71069 Å
Système cristallin	<i>Monoclinique</i>
Groupe d'espace	<i>P21/c</i>
a (Å)	8.761(3)
b (Å)	17.363(5)
c (Å)	17.725(5)
α	90°
β	109.73(2) °
γ	90°
volume (Å ³)	2541.9(13)
Z	4
Densité calculée (Mg/m ³)	1.503
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.037
Taille du cristal (mm ³)	0.32 × 0.30 × 0.26
Intervalle de Θ (°)	2.63 – 27.52
Réflexions collectées / unique	64958 / 5835 { <i>R (int)</i> □ 0.039}
Facteur de reliabilité final { $I > 2\sigma(I)$ }	<i>R1</i> = 0.0339, <i>wR2</i> = 0.0944 {5667}
Densité électronique résiduelle	0.870 and -0.774 e.Å ⁻³

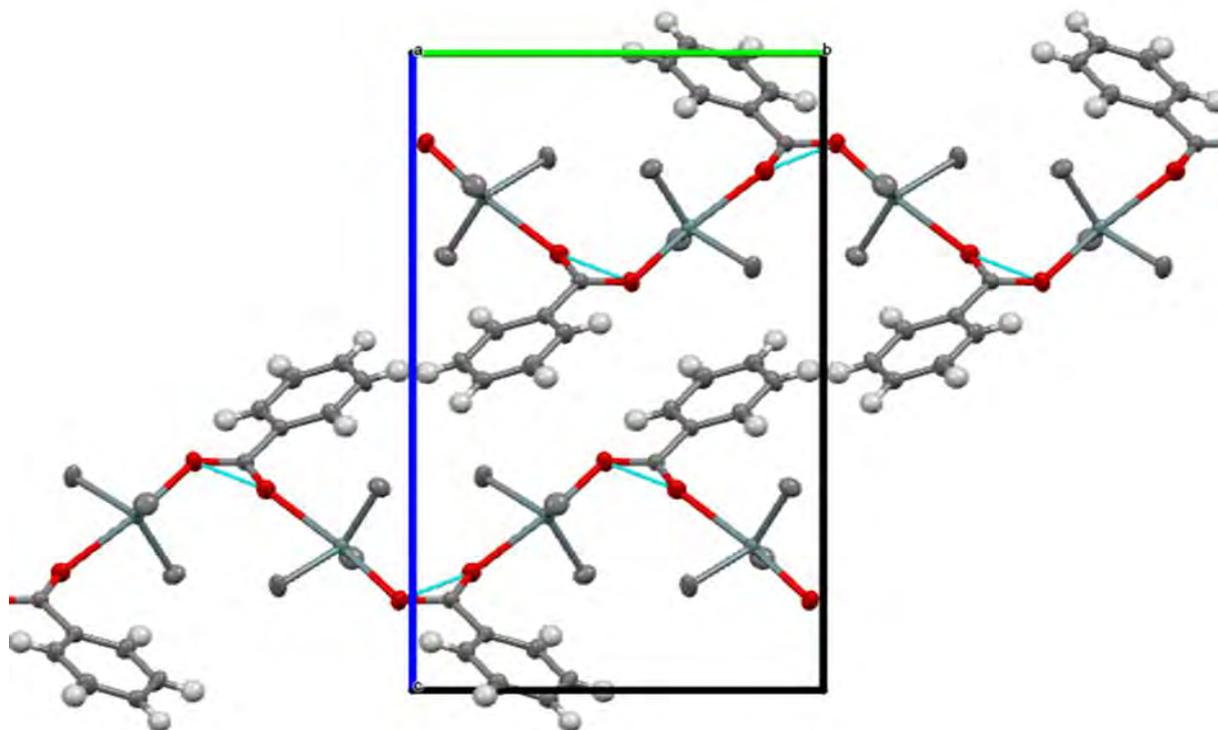


Fig. 4.1 : Agencement spatial de la molécule de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{SnMe}_3$

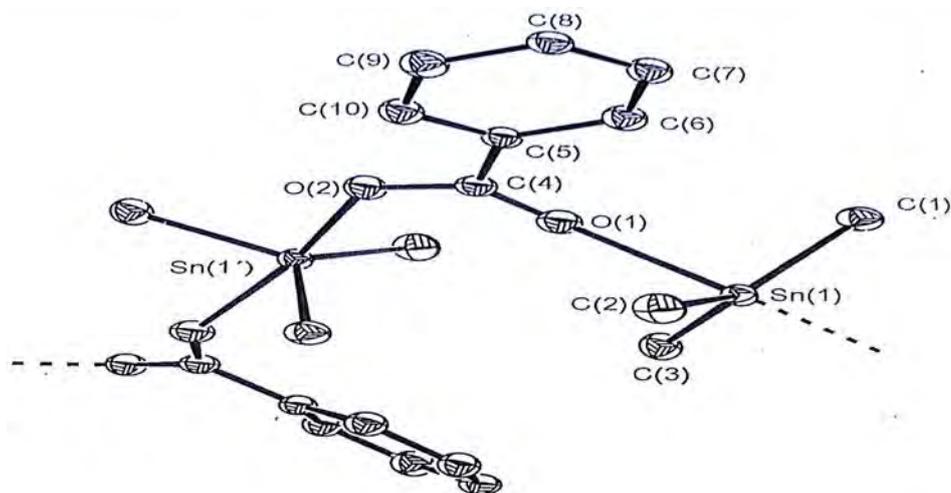


Fig. 4.2 Structure de la molécule de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{SnMe}_3$ et schéma de numérotation

4.2 Complexe $[(Me_3Sn)_2(O_4Se)(H_2O)_2]$

4.2.1 Etude par spectroscopie infrarouge et Raman

Le spectre IR montre la présence des groupes fonctionnels attendus. Il révèle une bande large centrée à 878 cm^{-1} avec deux épaulements à 910 et 845 cm^{-1} attribuée à ν_3 du séléniate d'espèce T_2 (elle est triplement dégénérée). La bande intense à 781 cm^{-1} est due aux vibrations des groupements méthyles. ν_1 est absente sur le spectre infrarouge, elle apparaît à 998 cm^{-1} sur le spectre Raman. La bande large centrée à 845 cm^{-1} sur le spectre Raman est due à ν_3 . L'absence de ν_1 sur le spectre infrarouge et le non éclatement de ν_3 permettent de conclure à une symétrie T_d du séléniate. ν_{SnC_3} apparaît à 523 cm^{-1} (sur le spectre infrarouge) et à 522 cm^{-1} (sur le spectre Raman) sous forme de bande moyenne, ce qui permet de dire que le squelette SnC_3 n'est pas plan.

4.2.2 Etude par spectroscopie Mössbauer

On observe sur le spectre Mössbauer du composé un doublet symétrique avec éclatement quadripolaire de $3,98\text{ mm/s}$, cette valeur élevée ($QS > 3\text{ mm/s}$) est en accord avec un environnement trans bipyramidal trigonal autour de l'étain. La largeur de la raie à mi-hauteur sur le spectre est suffisamment étroite (de l'ordre de l'unité) pour qu'on puisse considérer la présence d'un seul type d'étain.

Nous pouvons sur la base des données spectroscopiques IR, Raman et Mössbauer conclure à une structure discrète contenant des atomes d'étains à environnement bipyramidal trigonal.

4.2.3 Etude par diffraction des rayons X

La structure tridimensionnelle de $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}_4\text{Se}](\text{OH}_2)_2$ ainsi que son schéma de numérotation cristallographique sont représentés sur la figure 4.3. Les données cristallographiques et la méthode d'affinement sont reportées sur le tableau 4.5. Les principaux angles ainsi que les longueurs de liaisons sont sur les tableaux 4.6 et 4.7.

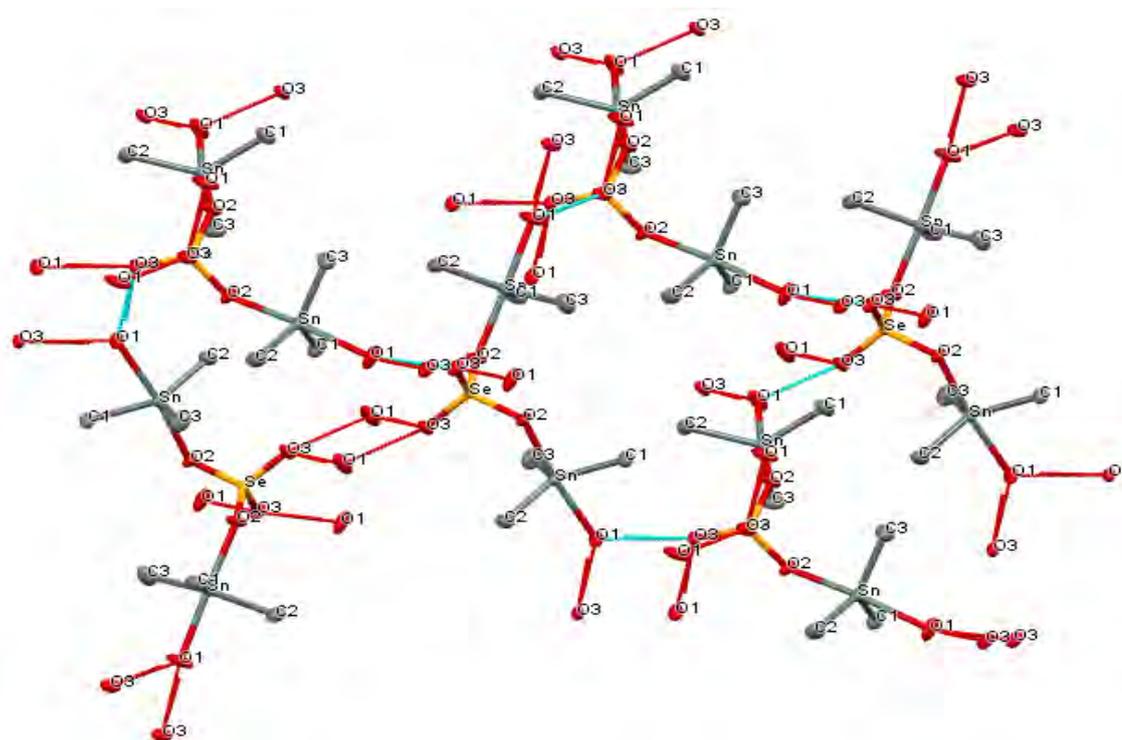


Fig. 4.3: Propagation tridimensionnelle de la molécule montrant les réseaux de liaisons hydrogènes de $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}_4\text{Se}](\text{OH}_2)_2$

La symétrie globale du séléniate est T_d , il est lié à deux atomes d'étain par le biais de deux de ses atomes d'oxygène, les deux autres atomes d'oxygènes étant liés à leurs homologues par liaisons hydrogènes. On constate deux types d'agencement des liaisons hydrogènes qui engendrent la formation de cycles (dans ce cas les oxygènes O3 des oxoanions sont liés à deux molécules d'eau). Les différentes unités s'agencent de manière à former des cavités ce qui montre de légères différences dans le développement supramoléculaire des deux composés. Les angles $\text{O}(i)\text{SeO}(j)$ et $\text{O}(i)\text{SO}(j)$ sont respectivement de $106,58^\circ$ et $113,33^\circ$.

Les longueurs de liaisons entre le sélénium et les oxygènes liés aux atomes d'étain sont presque toutes équivalentes tandis que les oxygènes de la molécule d'eau sont plus éloignés de l'atome d'étain que les oxygènes liés à l'atome de sélénium [Sn1-O1=2.300(3) et Sn1-O2=2.252(2)]. Le même phénomène est observé dans la structure de $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}_4\text{S}](\text{OH}_2)_2$. Le dérivé séléniate contient un seul type d'étain lié d'un côté à un atome d'oxygène du séléniate et de l'autre côté à un oxygène de la molécule d'eau. La valeur de l'angle OSnO est 171° (dans le composé séléniate) et (dans le composé sulfato), montre que cette liaison n'est pas linéaire.

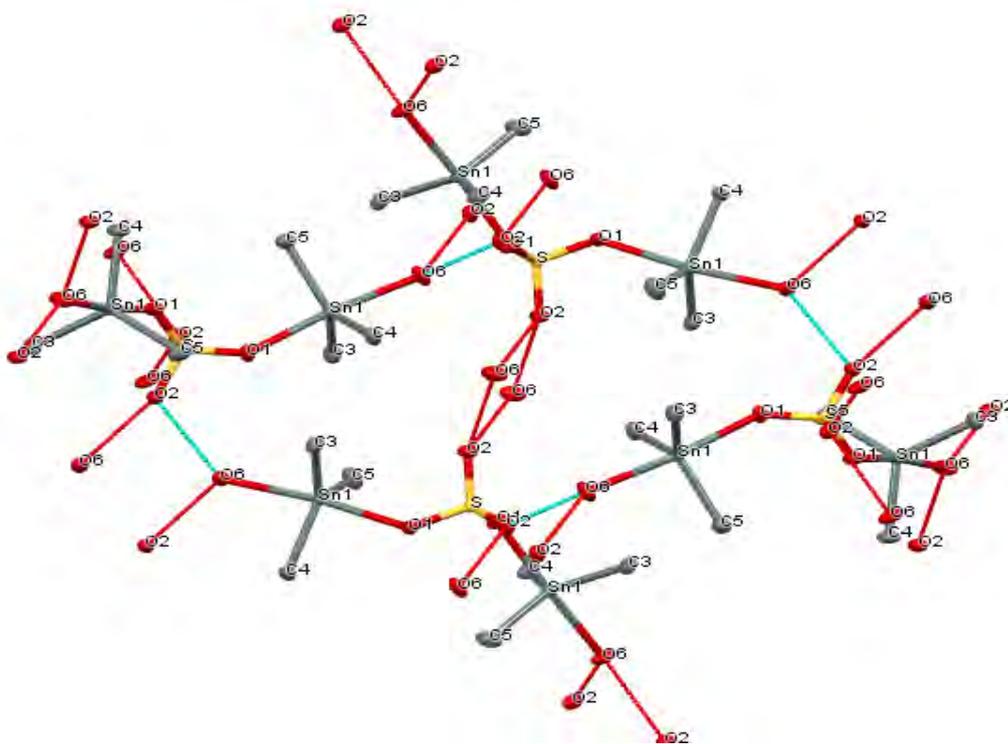


Fig. 4.4: Propagation tridimensionnelle de la molécule montrant les réseaux de liaisons hydrogènes de $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}_4\text{S}](\text{OH}_2)_2$

Tab. 4.5 : Données cristallographiques et la méthode de raffinement de $[(Me_3Sn)_2O_4S](OH)_2$

Formule empirique	$C_6H_{22}O_6SeSn_2$
Poids moléculaire	506.58
Température	273(2) K
Longueur d'onde	0.71069 Å
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnc_a
a (Å)	10.67500(10)
b (Å)	11.42400(10)
c (Å)	12.9310 (2)
α	90°
β	109.73 (2)°
γ	90°
volume (Å ³)	1576.95(3)
Z	4
Densité calculée (Mg/m ³)	1.486
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.037
Taille du cristal (mm ³)	0.30×0.30×0.25
Intervalle de Θ (°)	4.09-2502
Réflexions collectées / unique	1359 {R(int)=0.0348}

Tab 4.6 : Principaux angles de liaison en ($^\circ$) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}_4\text{Se}](\text{OH}_2)_2$

Principaux angles de liaison en ($^\circ$)	
Sn-O(1) 2.300(3)	Se-O(2') 1.644(2)
Sn-O(2) 2.252(2)	Se-O(3) 1.631(2)
Se-O(2) 1.644(2)	Se-O(3') 1.631(2)

Tab. 4.7. Principales distances inter atomiques en (\AA) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}_4\text{Se}](\text{OH}_2)_2$

Principales distances inter atomiques en (\AA)	
C(1)-Sn-C(2) 122.36(16)	O(2)-Se-O(3) 110.27(11)
C(1)-Sn-C(3) 119.59(17)	O(2)-Se-O(2') 109.80(17)
C(2)-Sn-C(3) 117.99(17)	O(2')-Se-O(3') 106.58(11)
O(1)-Sn-O(2) 171.64(9)	O(2')-Se-O(3') 110.27(11)
	O(3)-Se-O(3') 113.33(17)

4.3 Complexe $[PhCOC_6H_4CO_2SnPh_3]$

Les composés carboxylate de triphénylétain ont fait l'objet de plusieurs études permettant de conclure à l'existence de chaînes infinies avec des groupements SnC_3 plans reliés par l'anion ou des structures discrètes contenant des atomes d'étains à environnement tétraédrique ou cis bipyramidal trigonal [169,170].

Nous avons obtenu le cristal $PhCOC_6H_4CO_2SnPh_3$ en utilisant une voie indirecte de synthèse consistant à faire réagir le $(Cy)_2NHPhCOC_6H_4CO_2$ avec du chlorure de triphénylétain dans le but de compléter son étude structurale et d'étudier son comportement en tant qu'acide de Lewis vis-à-vis des bases. Un composé de même formule chimique a été reporté par Lian EE Khoo et coll. [167]. En 1994, ils ont trouvé des groupements SnC_3 dissymétriquement transcoordinés, la valeur de l'éclatement quadripolaire étant de 3,07mm/s.

4.3.1 Etude par spectroscopie infrarouge

Les données spectroscopiques IR du complexe $[PhCOC_6H_4CO_2SnPh_3]$ sont regroupées dans le tableau 4.8.

La présence d'une bande attribuée à $vsSnC_3$ sur le spectre de ce complexe montre que les groupements SnC_3 ne sont pas plans.

En outre selon nos attributions, la bande $vasCOO^-$ apparaît à 1595 cm^{-1} et $vsCOO^-$ à 1440 cm^{-1} . La valeur élevée de $\Delta\nu$ (125 cm^{-1}) nous permet de conclure que le ligand $PhCOC_6H_4CO_2^-$ est chélatant.

$vas\ COO^-$	$vs\ COO^-$	$\Delta\nu$	$vasSnC_3$	$vsSnC_3$
1595F	1340F	225	249F	212m

Tab. 4.8 : Données spectrales IR du complexe $[PhCOC_6H_4CO_2SnPh_3]$

4.3.2 Etude par spectroscopie Mössbauer

On observe sur le spectre Mössbauer du composé un doublet symétrique avec un éclatement quadripolaire de 3,22 mm/s, cette valeur élevée ($QS > 3\text{mm/s}$) est en accord avec un environnement bipyramidal trigonal autour de l'étain [142]. La largeur de la raie à mi-hauteur sur le spectre est suffisamment étroite (de l'ordre de l'unité) pour qu'on puisse considérer la présence d'un seul type d'étain. Nous pouvons sur la base des données spectroscopiques IR, Raman et Mössbauer proposer une structure discrète contenant des atomes d'étain à environnement bipyramidal trigonal.

4.3.3 Etude par diffraction des rayons X

Le schéma de numérotation cristallographique $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3$ est représenté sur la figure 4.5. Les principaux angles et distances inter atomiques sont sur les tableaux 4.10 et 4.11. Les données cristallographiques et la méthode d'affinement sont reportées sur le tableau 4.12.

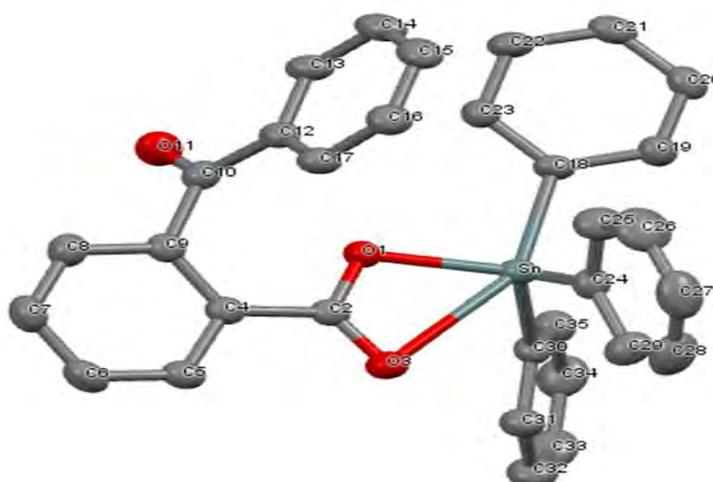


Fig. 4.5 : Structure de $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3$ montrant le schéma de numérotation

La somme des angles C(ipso)-Sn-C(ipso) [$121,82^\circ$; $110,82^\circ$ et $107,86^\circ$] est égale à $340,5^\circ$, cette valeur est largement inférieure à 360° , ce qui montre que les carbones ipso des groupements phényliques et l'atome d'étain ne sont point coplanaires. L'angle O(3)-Sn-O(1) est de $120,6^\circ$, ce qui permet de conclure que le ligand est chélatant. Ces résultats corroborent les données spectroscopiques (infrarouges et

Mössbauer) en effet $\nu_{s}SnC_3$ apparaît à 210cm^{-1} sur le spectre IR et l'éclatement quadripolaire est $3,22\text{ mm/s}$.

Les deux liaisons du groupement carboxyle ne sont pas identiques : la longueur de la liaison C2-O3 est de $1,237\text{ \AA}$ alors que celle de C2-O1 est de $1,314\text{ \AA}$ et est proche de celle de la liaison simple C-O. Par contre la première est comparable à celle de la liaison C=O.

Notre structure est différente de celle reportée par Khoo et coll. (115) tant du point de vue structural que des paramètres cristallographiques.

Les dimensions de la maille $a=8,761\text{ \AA}$, $b=17,363\text{ \AA}$ et $c=17,752\text{ \AA}$ sont différentes de celles reportées par Khoo. $a=13,073\text{ \AA}$, $b=20,462\text{ \AA}$ et $c=9,752\text{ \AA}$. Le système cristallin aussi n'est pas le même ainsi que le groupe d'espace.

Nous rappelons que dans le cas de l'isomère obtenu par Khoo et coll [167]. La molécule cristallise dans un système orthorhombique et son groupe d'espace est $PZ_1Z_1Z_1$.

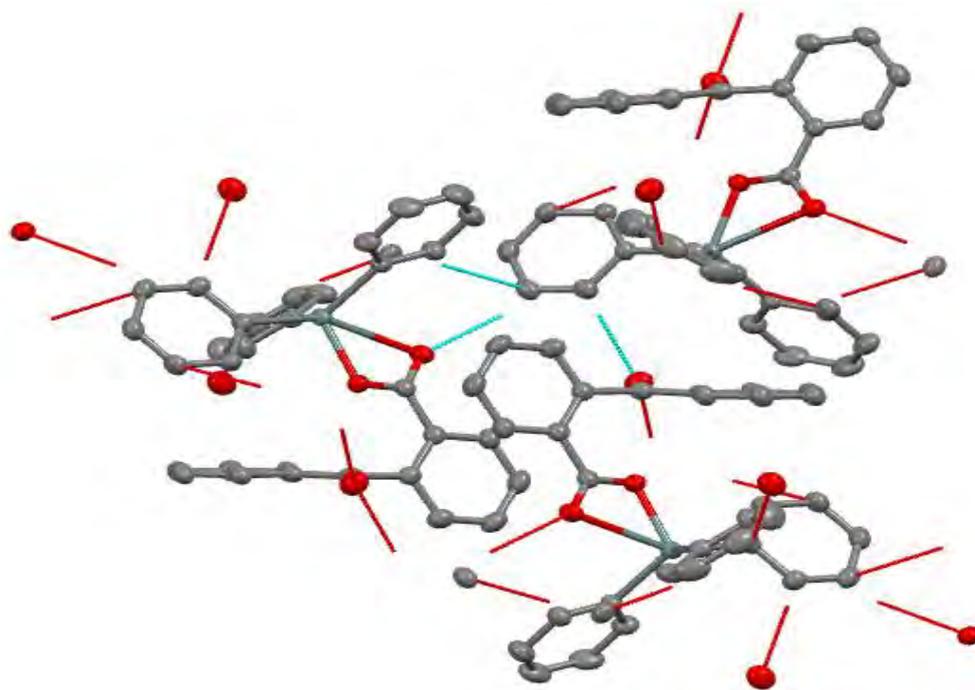


Fig. 4.5 : Structure tridimensionnelle de $PhCOC_6H_4CO_2SnPh_3$

Tab. 4.9 : Données cristallographiques et la méthode de raffinement de $PhCOC_6H_4CO_2SnPh_3$

Formule empirique	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Sn}$
Poids moléculaire	575,20
Température	273(2) K
Longueur d'onde	0.71069Å
Système cristallin	<i>Monoclinique</i>
Groupe d'espace	<i>P 2(1)/c</i>
a (Å)	8.761(3)
b (Å)	17.752(5)
c (Å)	14.704(5)
α	90°
β	109.73(2)°
γ	90°
volume (Å ³)	2541.9(13)
Z	4
Densité calculée (Mg/m ³)	1,503
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,037
Taille du cristal (mm ³)	0,32×0,30×0,26
Intervalle de Θ (°)	2,63-27,52
Réflexions collectées / unique	64928/5835 { <i>R(int)</i> =0,039}
Facteur de reliabilité final { $I > 2\sigma(I)$ }	<i>RI</i> =0,0339, <i>WR2</i> =0,0944 {56667}
Densité électronique résiduelle	0,870 et - .774 e.Å ⁻³

Tab. 4.10 : Principales distances inter atomique (en Å) de $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3$

Sn-C(30) 2.118(2),	Sn-C(24) 2.123(3),
--------------------	--------------------

Sn-C(18) 2.138(2),	Sn-O(1) 2.0884(2),
Sn-O(3) 2.688(2),	O(1)-C(2) 1.314(3)
C(2)-O(3) 1.237(3),	C(10)-O(11) 1.219(3),

Tab. 4.11 : Principaux angles de liaisons (en degrés) de $PhCOC_6H_4CO_2SnPh_3$

O(1)-Sn-C(30) 109.74(8),	O(1)-C(2)-C(4) 117.0(2),
C(30)-Sn-C(24) 121.82(10),	O(1)-Sn-C(24) 105.89(9),
C(30)-Sn-C(18) 110.82(10),	O(1)-Sn-C(18) 98.06(8),
C(2)-O(1)-Sn 105.73(15),	C(24)-Sn-C(18) 107.86(10),
O(3)-C(2)-C(4) 122.3(2),	O(3)-C(2)-O(1) 120.6(2),

4.4 Complexe $[Cy_2CHCO_2SnMe_3]$

Dans le cas des composés contenant le résidu $SnMe_3$, nous avons aussi utilisé la voie de synthèse consistant à faire réagir d'abord le chlorure de triméthylétain avec une base forte telle que la soude ou la potasse [23]). Le filtrat est ensuite neutralisé par l'acide organique.

4.4.1 Etude par spectroscopie infrarouge

Les données spectroscopiques IR du complexe $[Cy_2CHCO_2SnMe_3]$ sont regroupées dans le tableau 4.12.

La présence d'une bande due à ν_{SnC_3} sur le spectre du complexe montre que les groupements SnC_3 presque plans. En outre d'après nos attributions, les bandes dues à ν_{sCOO^-} apparaissent à 1546 cm^{-1} et celle due à ν_{sCOO^-} est pointée à 1242 cm^{-1} .

La valeur élevée de $\Delta\nu$ (204 cm^{-1}) nous permet de conclure que le ligand $(C_6H_{11})_2CHCOO^-$ est bi-unidentate. Sur le plan structural, nous pouvons déduire de ces résultats que ce complexe est à structure polymérique avec un environnement bipyramidal trigonal autour de l'étain, les groupes SnC_3 étant dissymétriquement coordonnés.

Tab. 4.12 : Données spectrales IR du complexe $[\text{C}_7\text{H}_7\text{CHCO}_2\text{SnMe}_3]$

<i>vas</i> COO-	<i>vs</i> COO-	$\Delta\nu$	<i>vas</i> SnC3	<i>v</i> SnC3
1546F	1242F	204	545m	510f

4.4.2 Etude par spectroscopie Mössbauer

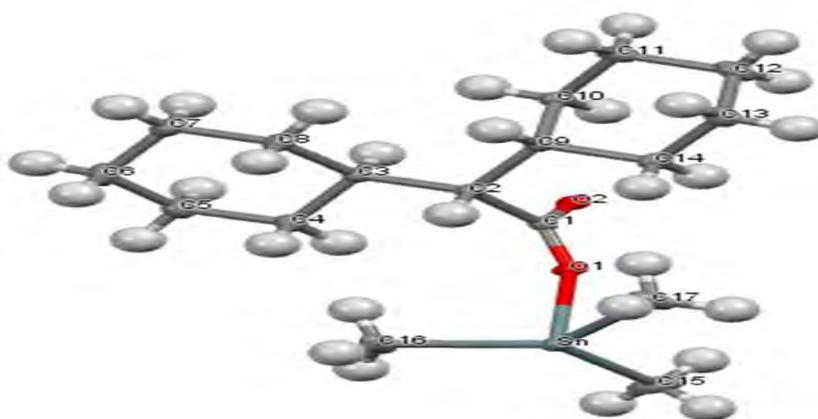
L'écartement quadripolaire élevé sur le spectre Mössbauer de ce complexe ($QS = 3.49$ mm/s > 3) indique la présence d'un étain à environnement trans bipyramidal trigonal conformément aux travaux de Davies et coll. [168].

Le déplacement isomérique observé 1.31 mm/s est compatible avec les valeurs généralement trouvées pour les composés contenant des étains (IV) organométalliques.

Nous proposons alors pour ce composé à une structure polymère contenant un étain à environnement trans bipyramidal. Ceci sera confirmé par une étude cristallographique

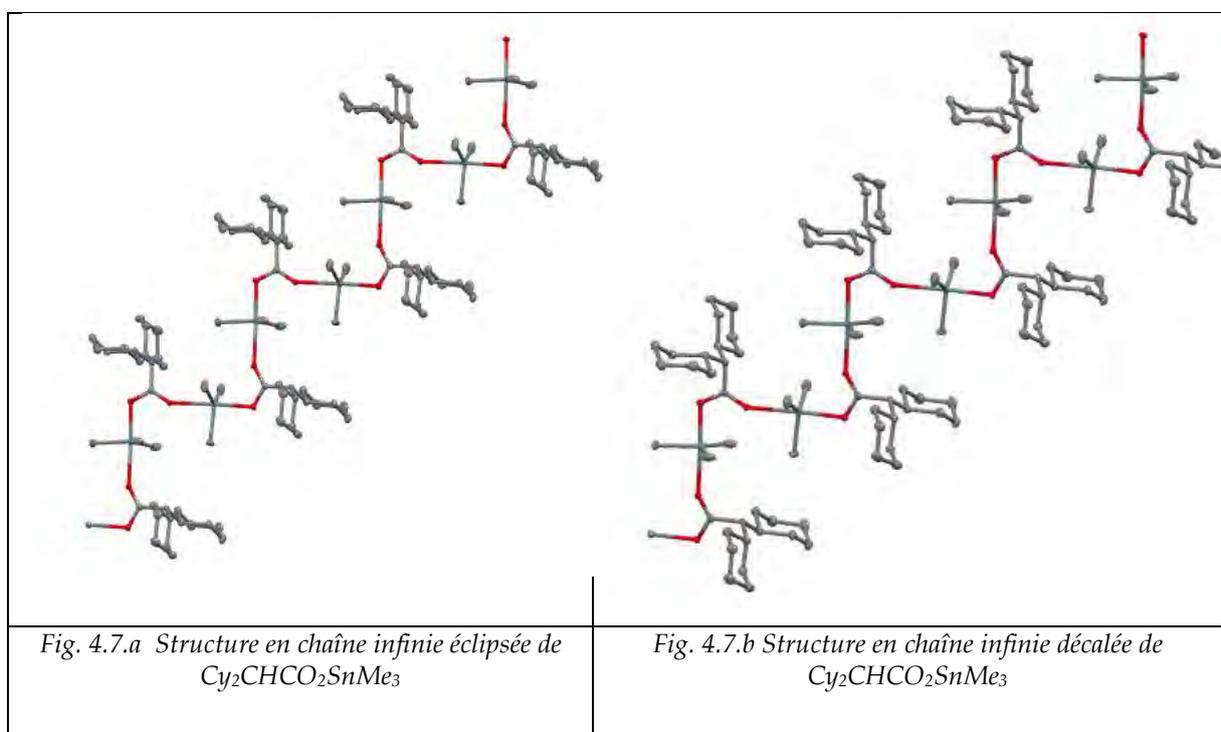
4.4.3 Etude par diffraction des rayons X

Sur la figure 4.6, nous représentons l'unité asymétrique et le schéma de numérotation cristallographique de la molécule. Elle contient un ion $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CHCOO}^-$ et un résidu SnMe_3^+ . Les principaux angles et distances inter atomiques sont sur les tableaux 4.13 et 4.14. Les données cristallographiques et la méthode d'affinement sont reportées sur le tableau 4.15.

Fig. 4.6 Unité asymétrique et schéma de numérotation de $\text{C}_7\text{H}_7\text{CHCO}_2\text{SnMe}_3$

Nous avons une structure en chaîne infinie avec des groupements $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CHCO}_2$ bi-unidentates (Figures 4.7.a et 4.7.b).

Les longueurs de liaisons sont presque égales (si l'on tient compte des erreurs expérimentales), ce permet de conclure à une transcoordination symétrique du groupement SnC_3 . Les atomes d'oxygènes sont en position axiale de la bipyramide trigonale centrée sur les atomes d'étain avec un angle O-Sn-O égal à $179.57(9)^\circ$. Les longueurs des liaisons Sn-OCOCH $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ dans $\text{Me}_3\text{Sn-OCOCH}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ sont plus courantes plus que celles de Sn-OCOCH $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ dans $\text{Ph}_3\text{Sn-OCOCH}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ publié par Serge et Coll [13].



La structure globale de la molécule est constituée de plusieurs chaînes parallèles (figure 4.8).

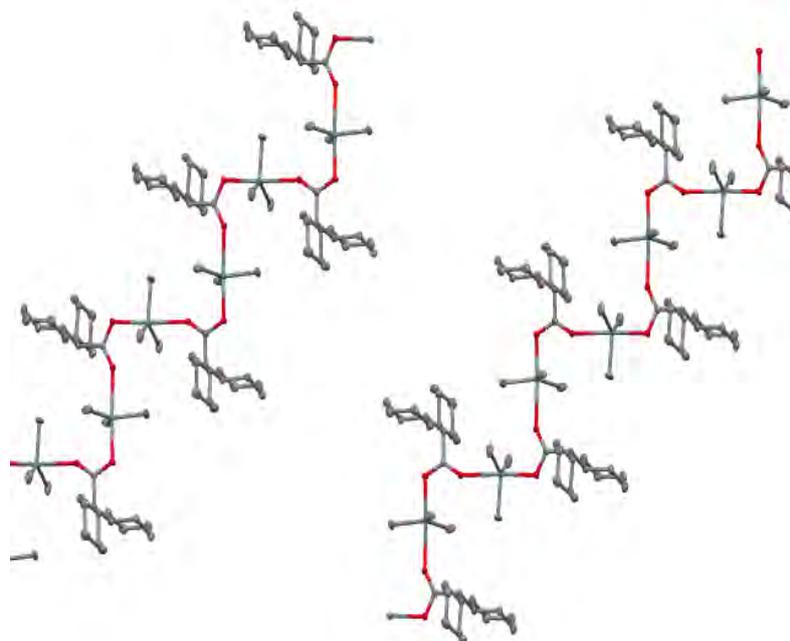


Fig. 4.8 Structure de $\text{Cy}_2\text{CHCO}_2\text{SnMe}_3$ montrant les deux chaînes

Les différentes chaînes qui constituent la structure globale interagissent par le biais de liaisons faibles formant ainsi une couche infinie figure 4.9.

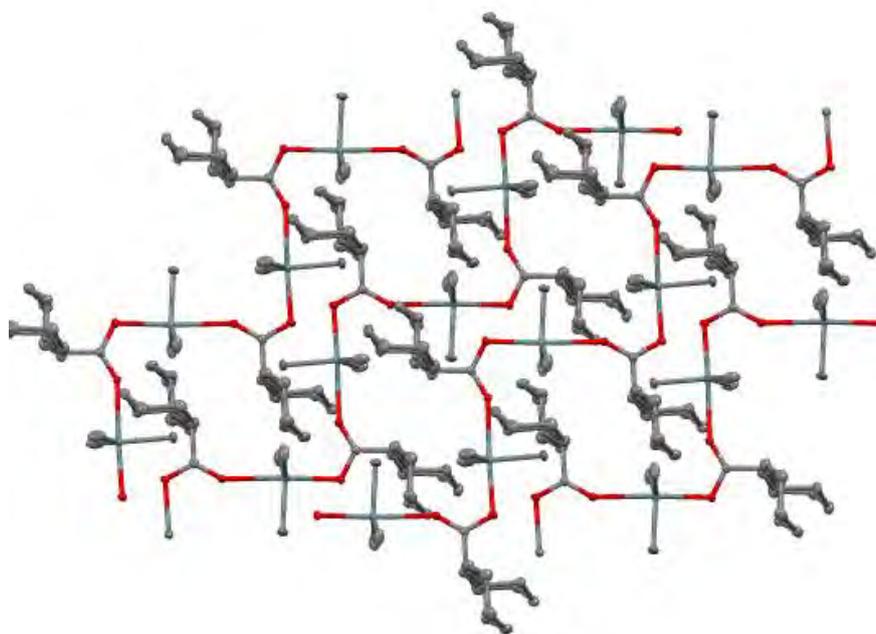


Fig. 4.8 Structure de $\text{Cy}_2\text{CHCO}_2\text{SnMe}_3$ montrant l'assemblage des chaînes infinies

Tab. 4.13 Principales distances inter atomiques en (Å)
de $\text{C}_y\text{CHCO}_2\text{SnMe}_3$

Sn-C(16) 2.113(4)
Sn-O(1) 2.543(3)
O(1)-C(1) 1.253(4)
Sn-C(17) 2.112(4)
Sn-C(15) 2.129(4)
Sn-O(2) 2.173(2)
C(1)-O(2) 1.285(4)

Tab. 4.14 Principaux angles de liaisons en (°) de
 $\text{C}_y\text{CHCO}_2\text{SnMe}_3$

O(2)-Sn-C(17) 94.66(13)
O(1)-Sn-C(17) 86.57(13)
C(17)-Sn-C(16) 129.85(19)
O(3)-C(2)-C(4) 122.3(2)
C(17)-Sn-C(15) 114.3(2)
O(2)-Sn-O(1) 177.59(9)
O(2)-Sn-C(15) 91.26(14)
C(16)-Sn-O(1)-Sn 86.86(13)
C(2)-O(1)-Sn(1) 149.8(2)
O(3)-C(2)-C(4) 122.3(2)
C(16)-O(2)-O(1) 120.6(2)

Tab. 4.15 : Données cristallographiques et la méthode de raffinement de $Cy_2CHCO_2SnMe_3$

Formule empirique	$C_{10}H_{14}O_2Sn$
Poids moléculaire	269.7
Température	273(2) K
Longueur d'onde	0.71069Å
Système cristallin	Monoclinique P 21/c
a (Å)	8.761(3)
b (Å)	17.363(5)
c (Å)	17.752(5)
α	90°
β	109.73(2) °
γ	90°
volume (Å ³)	2541.9(13)
Z	4
Densité calculée (Mg/m ³)	1.503
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.037
Taille du cristal (mm ³)	0.32 × 0.30 × 0.26
Intervalle de Θ (°)	2.63 – 27.52
Réflexions collectées / unique	64928 / 5835 {R (int) = 0.039}

4.5 Etude cristallographique de $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{COOSnPh}_3$

L'unité asymétrique de $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{COOSnPh}_3$ montrant le schéma de numérotation cristallographique est représentée sur la figure 4.9. Les données cristallographiques et la méthode d'affinement sont reportées sur le tableau 4.16. Les principaux angles et distances inter atomiques sont sur les tableaux 4.17 et 4.18.

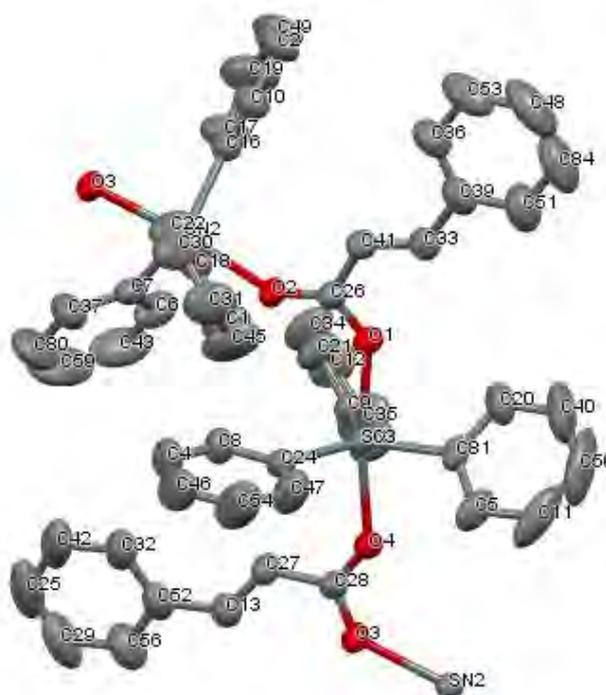


Fig. 4.9: Unité asymétrique de $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{COOSnPh}_3$ avec le schéma de numérotation cristallographique.

Nous avons une structure en chaîne infinie avec des groupements benzoates bi-unidentates. Les longueurs de liaisons SnO (2.2378 Å et 2.2739 Å) ne sont égales, ce qui permet de conclure à une transcoordination dissymétrique du groupement SnC_3 . Les atomes d'oxygènes sont en position axiale de la pyramide trigonale. L'angle $\text{O}(1)\text{-Sn1-O}(4)$ vaut 172.16° est différente de 180° , ce qui permet de dire que le squelette O-Sn-O est coudé.

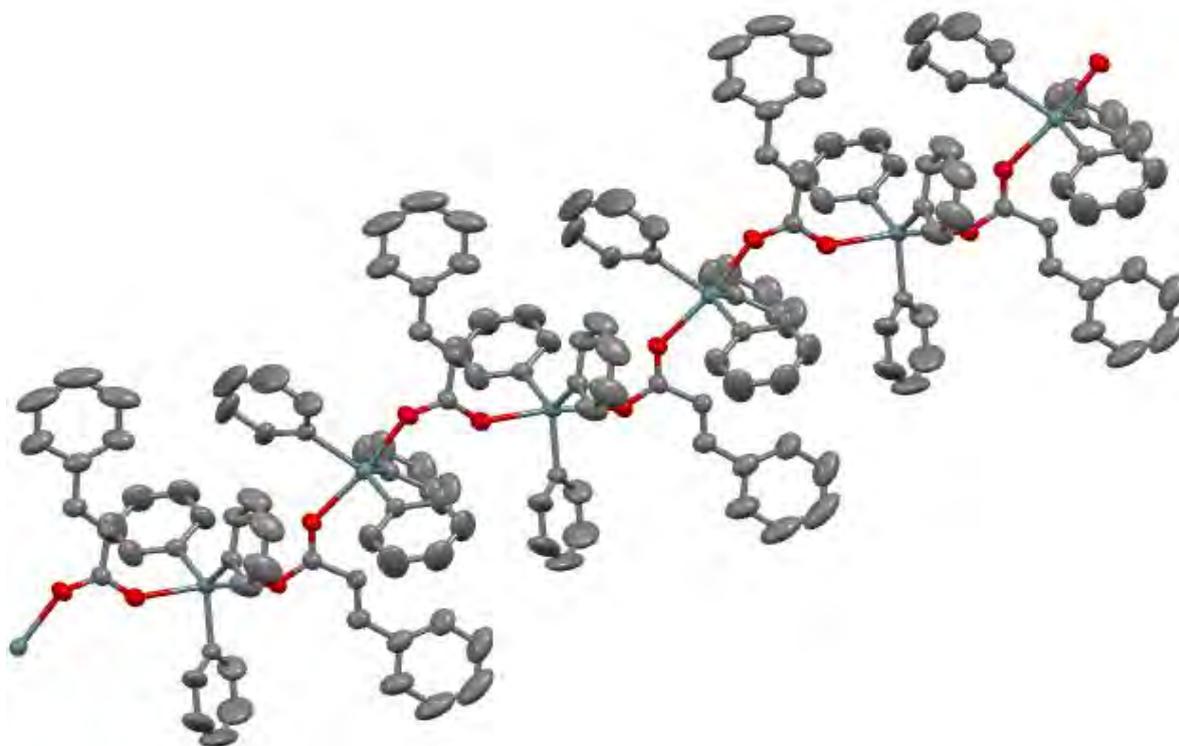


Fig. 4.9: Structure en chaîne infinie de $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{COOSnPh}_3$

La structure globale de $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{COOSnPh}_3$ constituée de chaînes infinies parallèles.

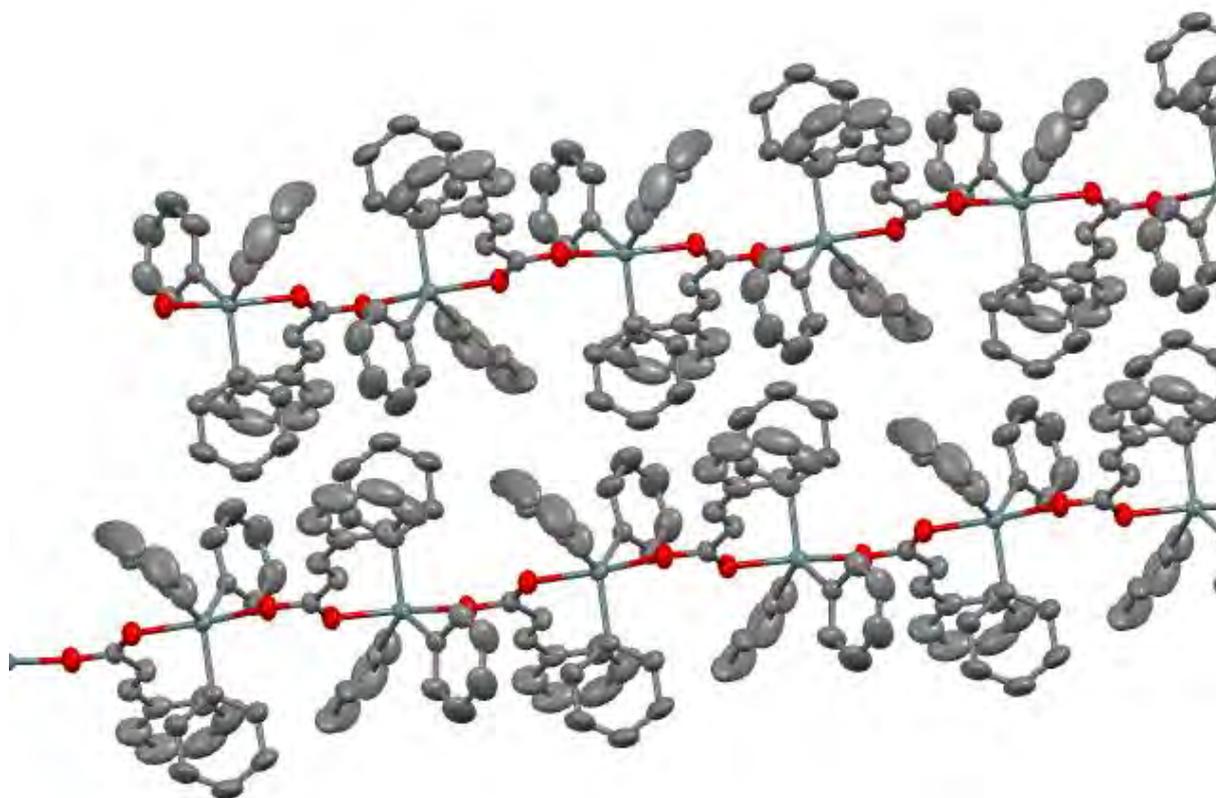


Fig. 4.10 : Structure globale de $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{COOSnPh}_3$

Tab. 4.16 : Données cristallographiques et la méthode de raffinement de $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{COOSnPh}_3$

Formule empirique	$\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Sn}_2$
Poids moléculaire	990.24
Température	293(2) K
Longueur d'onde	0.71073 Å
Système cristallin	Triclinique, P -1
a (Å)	12.8193(2)
b (Å)	11.4865(2) Å
c (Å)	c = 16.0837(4) Å
α	90.45 °
β	102.3400(10) °
γ	90°
volume (Å ³)	2313.52(8)
Z	2
Densité calculée (Mg/m ³)	1.421
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.123
Taille du cristal (mm ³)	0.30×0.30×0.25
Intervalle de Θ (°)	25.242 95.5 %
Réflexions collectées / unique	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0927

Tab. 4.17 Principales distances inter atomiques
en (Å) de $\text{Cy}_2\text{CHCO}_2\text{SnMe}_3$ Tab. 4.18 Principaux angles de liaisons en (°)
de $\text{Cy}_2\text{CHCO}_2\text{SnMe}_3$

SN1-C(81)	2.119(3)	C(81)-SN1-C(9)	120.14(11)
SN1-C(9)	2.122(3)	C(81)-SN1-C(24)	117.54(12)
SN1-C(24)	2.123(3)	C(9)-SN1-C(24)	122.31(11)
SN1-O(1)	2.2378(19)	C(81)-SN1-O(1)	85.27(10)
SN1-O(4)	2.2739(18)	C(9)-SN1-O(1)	92.54(10)
SN2-C(18)	2.122(3)	C(24)-SN1-O(1)	92.05(9)
SN2-C(16)	2.124(3)	C(81)-SN1-O(4)	86.93(9)
SN2-C(7)	2.135(3)	C(9)-SN1-O(4)	90.70(9)
SN2-O(3)#1	2.2249(19)	C(24)-SN1-O(4)	92.25(9)
SN2-O(2)	2.2698(18)	O(1)-SN1-O(4)	172.16(8)
O(1)-C(26)	1.261(3)	C(18)-SN2-C(16)	122.05(11)
O(2)-C(26)	1.254(3)	C(18)-SN2-C(7)	120.29(11)
O(3)-C(28)	1.265(3)	C(16)-SN2-C(7)	117.66(11)
O(3)-SN2#2	2.2249(19)	C(18)-SN2-O(3)#1	91.96(10)
O(4)-C(28)	1.264(3)	C(16)-SN2-O(3)#1	92.17(9)
C(81)-C(5)	1.375(5)	C(7)-SN2-O(3)#1	85.71(10)
C(81)-C(20)	1.379(6)	C(18)-SN2-O(2)	91.40(9)
C(1)-C(45)	1.385(6)	C(16)-SN2-O(2)	92.07(9)
C(1)-C(18)	1.388(4)	C(7)-SN2-O(2)	86.46(9)
C(2)-C(49)	1.376(7)	O(3)#1-SN2-O(2)	172.14(8)
C(2)-C(10)	1.389(5)	C(26)-O(1)-SN1	139.78(19)
C(3)-C(35)	1.382(6)	C(26)-O(2)-SN2	137.45(17)
C(3)-C(9)	1.392(4)	C(28)-O(3)-SN2#2	139.80(19)
C(4)-C(8)	1.380(5)	C(28)-O(4)-SN1	138.01(18)
C(4)-C(46)	1.378(8)	C(5)-C(81)-C(20)	118.2(4)
C(5)-C(11)	1.412(8)	C(5)-C(81)-SN1	121.6(3)
C(6)-C(7)	1.399(5)	C(20)-C(81)-SN1	120.2(3)
C(6)-C(43)	1.412(7)	C(45)-C(1)-C(18)	119.9(4)
C(7)-C(37)	1.384(6)	C(49)-C(2)-C(10)	119.6(4)
C(8)-C(24)	1.371(4)	C(35)-C(3)-C(9)	120.5(4)
C(9)-C(21)	1.372(4)	C(8)-C(4)-C(46)	120.3(4)
C(10)-C(16)	1.382(4)	C(81)-C(5)-C(11)	118.9(6)
C(11)-C(50)	1.321(12)	C(7)-C(6)-C(43)	118.8(5)
C(12)-C(35)	1.353(7)	C(37)-C(7)-C(6)	118.3(4)
C(12)-C(34)	1.363(7)	C(37)-C(7)-SN2	120.3(3)
C(13)-C(27)	1.334(4)	C(6)-C(7)-SN2	121.4(3)
C(13)-C(52)	1.463(5)	C(24)-C(8)-C(4)	121.0(4)
C(16)-C(17)	1.387(5)	C(21)-C(9)-C(3)	117.9(3)
C(17)-C(19)	1.381(6)	C(21)-C(9)-SN1	119.9(2)
C(18)-C(22)	1.380(4)	C(3)-C(9)-SN1	122.2(2)
C(19)-C(49)	1.378(8)	C(16)-C(10)-C(2)	121.0(4)
C(20)-C(40)	1.398(8)	C(50)-C(11)-C(5)	122.8(7)
C(21)-C(34)	1.388(5)	C(35)-C(12)-C(34)	119.7(4)

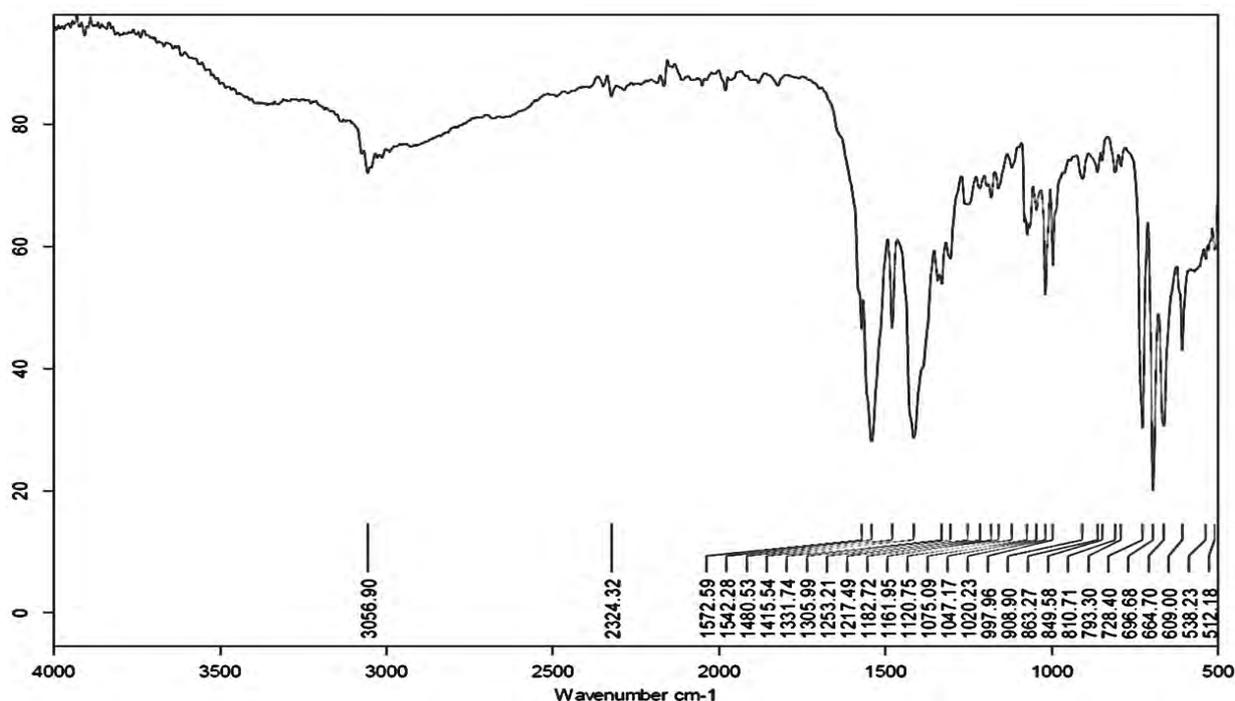
C(22)-C(30)	1.392(5)	C(27)-C(13)-C(52)	127.3(3)
C(24)-C(47)	1.383(5)	C(10)-C(16)-C(17)	118.3(3)
C(25)-C(29)	1.359(10)	C(10)-C(16)-SN2	121.0(2)
C(25)-C(42)	1.406(11)	C(17)-C(16)-SN2	120.6(2)
C(26)-C(41)	1.487(4)	C(19)-C(17)-C(16)	120.9(4)
C(27)-C(28)	1.471(4)	C(22)-C(18)-C(1)	118.0(3)
C(29)-C(56)	1.394(8)	C(22)-C(18)-SN2	120.5(2)
C(30)-C(31)	1.345(7)	C(1)-C(18)-SN2	121.6(2)
C(31)-C(45)	1.370(7)	C(49)-C(19)-C(17)	120.0(5)
C(32)-C(42)	1.384(7)	C(81)-C(20)-C(40)	118.8(6)
C(32)-C(52)	1.388(6)	C(9)-C(21)-C(34)	120.9(4)
C(33)-C(41)	1.330(4)	C(18)-C(22)-C(30)	121.1(4)
C(33)-C(39)	1.467(5)	C(8)-C(24)-C(47)	118.1(3)
C(36)-C(39)	1.385(6)	C(8)-C(24)-SN1	121.0(2)
C(36)-C(53)	1.386(7)	C(47)-C(24)-SN1	120.8(3)
C(37)-C(80)	1.386(9)	C(29)-C(25)-C(42)	120.2(5)
C(39)-C(51)	1.384(6)	O(2)-C(26)-O(1)	123.0(2)
C(40)-C(50)	1.319(13)	O(2)-C(26)-C(41)	119.6(2)
C(43)-C(59)	1.320(12)	O(1)-C(26)-C(41)	117.4(3)
C(46)-C(54)	1.356(8)	C(13)-C(27)-C(28)	122.2(3)
C(47)-C(54)	1.388(6)	O(4)-C(28)-O(3)	123.4(3)
C(48)-C(84)	1.345(10)	O(4)-C(28)-C(27)	119.5(2)
C(48)-C(53)	1.388(11)	O(3)-C(28)-C(27)	117.1(3)
C(51)-C(84)	1.399(8)	C(25)-C(29)-C(56)	119.4(6)
C(52)-C(56)	1.392(6)	C(31)-C(30)-C(22)	120.2(4)
C(59)-C(80)	1.366(14)	C(30)-C(31)-C(45)	119.7(4)
		C(42)-C(32)-C(52)	120.3(5)
		C(41)-C(33)-C(39)	127.3(3)
		C(12)-C(34)-C(21)	120.3(4)
		C(12)-C(35)-C(3)	120.7(4)
		C(39)-C(36)-C(53)	121.7(5)
		C(7)-C(37)-C(80)	119.8(6)
		C(51)-C(39)-C(36)	117.6(4)
		C(51)-C(39)-C(33)	118.3(4)
		C(36)-C(39)-C(33)	124.0(4)
		C(50)-C(40)-C(20)	123.6(7)
		C(33)-C(41)-C(26)	122.3(3)
		C(32)-C(42)-C(25)	120.1(6)
		C(59)-C(43)-C(6)	122.3(6)
		C(31)-C(45)-C(1)	121.1(4)
		C(54)-C(46)-C(4)	119.4(4)
		C(24)-C(47)-C(54)	120.7(4)
		C(84)-C(48)-C(53)	119.6(5)
		C(2)-C(49)-C(19)	120.0(4)
		C(40)-C(50)-C(11)	117.7(6)
		C(39)-C(51)-C(84)	120.4(6)
		C(32)-C(52)-C(56)	118.5(4)

	C(32)-C(52)-C(13)	123.0(4)
	C(56)-C(52)-C(13)	118.4(4)
	C(48)-C(53)-C(36)	119.4(6)
	C(46)-C(54)-C(47)	120.4(4)
	C(52)-C(56)-C(29)	121.5(6)
	C(43)-C(59)-C(80)	119.1(5)
	C(59)-C(80)-C(37)	121.8(7)
	C(48)-C(84)-C(51)	121.2(6)

4.6 Complexe $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{SnPh}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

Sur le spectre infrarouge du complexe $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{SnPh}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (Figure 4.11), nous attribuons les bandes de fréquences respectives 1572 cm^{-1} et 1415 cm^{-1} à $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ et $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$.

Fig. 4.11: Spectre IR de $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{SnPh}(\text{CH}_3\text{COO})_3$



La structure proposée est cyclique avec une diamine bidentate. Les environnements autour des centres d'étain (IV) étant octaédriques. L'acétate se comporte comme un ligand bidentate (pontant ou monochélatant) ou monodentate tandis que la diamine est bidentate pontant (figure 4.12).

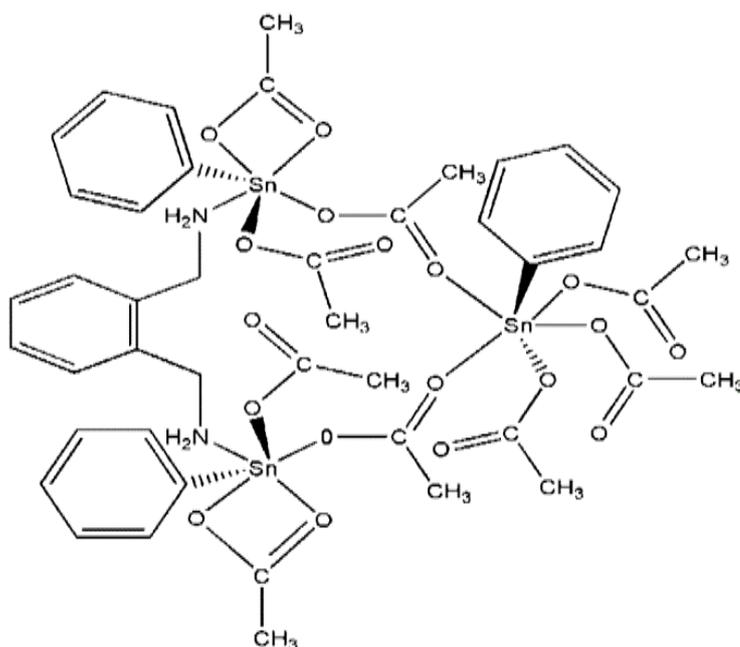


Fig. 4.12: Structure proposée pour le complexe $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{SnPh}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

4.7 Complexe $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot [\text{SnPh}(\text{OH})\text{COO} \cdot \text{SnPh}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le spectre IR du complexe (Figure 4.13) montre la présence des groupes fonctionnels attendus. Il révèle une bande forte à 1600 cm^{-1} attribuée à ν_{asOCO} et une autre bande forte à 1308 cm^{-1} pour ν_{sOCO} . La présence du doublet à 895 et 910 cm^{-1} sur le spectre peut indiquer la présence de SnPh_3OH .

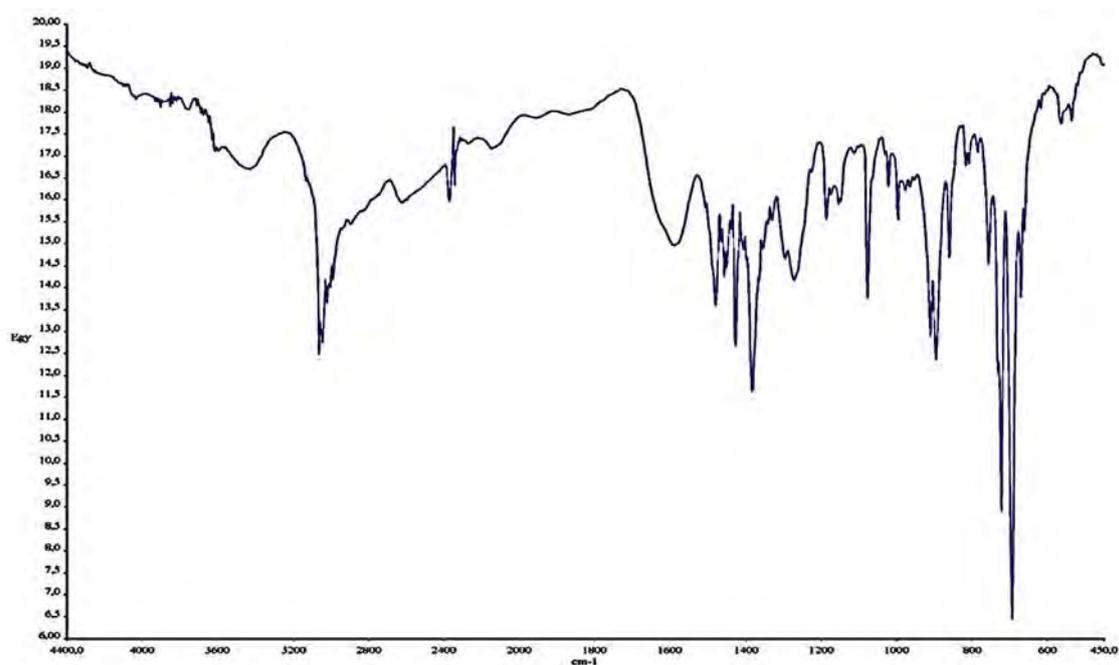


Fig. 4.13: Spectre IR de $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot [\text{SnPh}(\text{OH})\text{COO} \cdot \text{SnPh}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ce composé peut être décrit de deux manières selon qu'on considère ou non la présence de molécules. Ainsi la structure est constituée d'entités $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]$ interagissant à travers des forces de van der Waals avec le SnPh_3OH (figures 4.14.a et 4.14.b)

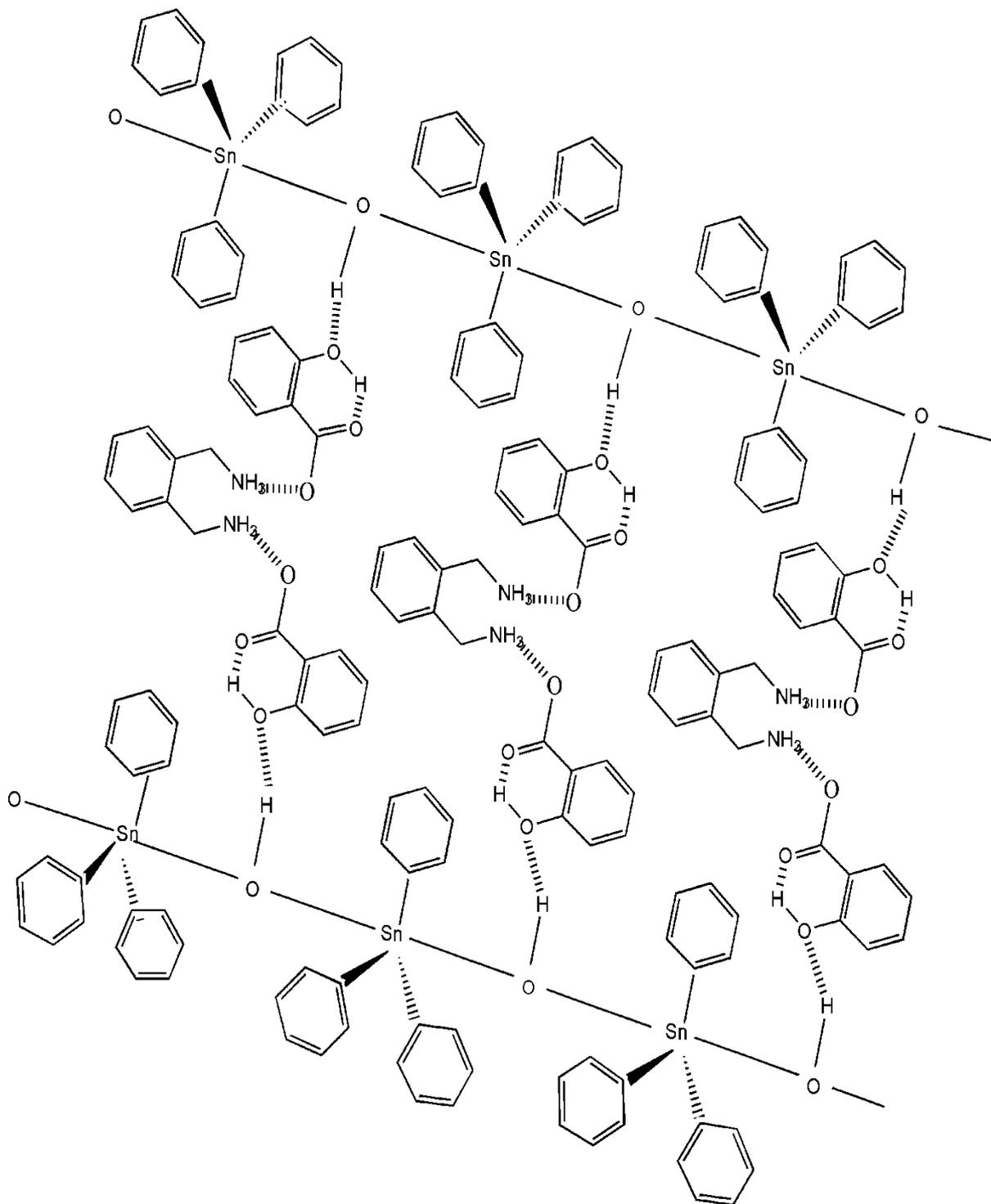
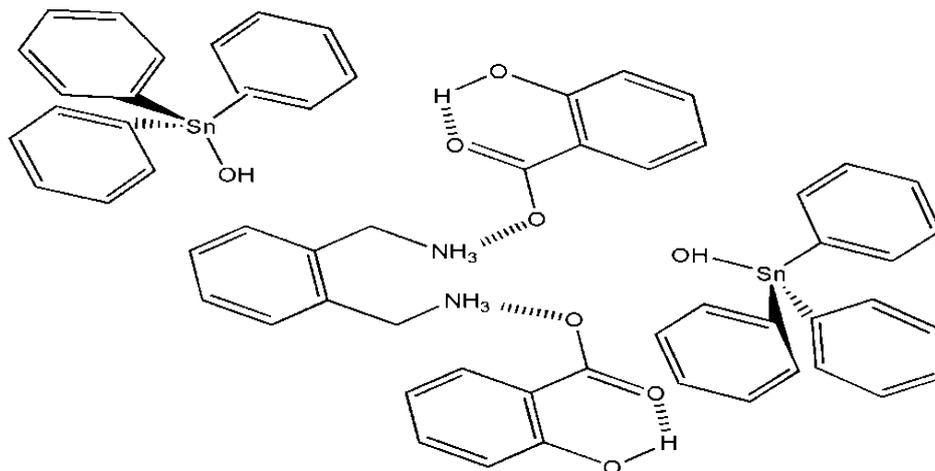
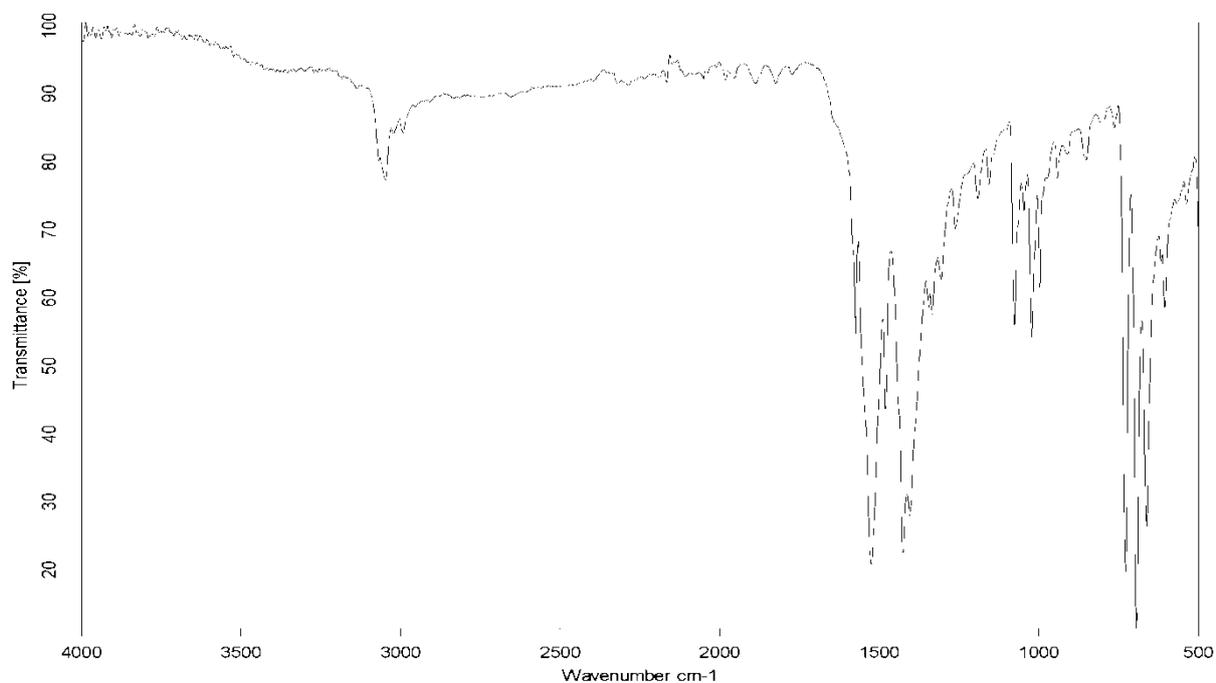


Fig. 4.14.a: Structure proposée pour le complexe $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2.[\text{SnPh}(\text{OH})\text{COO}.\text{SnPh}_3]_2.2\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4.14.b: Autre structure proposée pour le complexe $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2.[\text{SnPh}(\text{OH})\text{COO}.\text{SnPh}_3]_2.2\text{H}_2\text{O}$ 

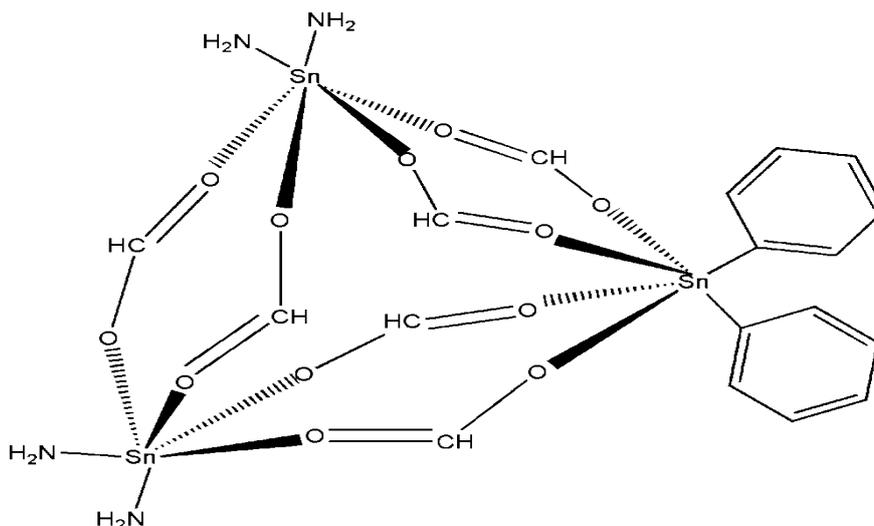
4.8 Complexe $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{HCOO})_2.2\text{Sn}(\text{HCOO})_2.(\text{NH}_2)_2$

Sur le spectre infrarouge du complexe (Figure 4.15), les bandes très fortes dues à νCO_2 sont localisées à 1540 cm^{-1} et $1391\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ (doublet). La présence d'un triplet moyen intense entre 1100 cm^{-1} et 995 cm^{-1} et le très fort doublet à 710 cm^{-1} et 690 cm^{-1} sont en accord avec la présence du résidu SnPh_2 .

Fig. 4.15: Spectre IR de $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{HCOO})_2.2\text{Sn}(\text{HCOO})_2.(\text{NH}_2)_2$

Pour ce composé, nous remarquons la déphénylation partielle du résidu SnPh_3 en SnPh_2 et la déphénylation complète de deux résidus SnPh_3 en deux centres (Sn) coordonnés à l'azote (N) et à l'oxygène (O), avec une amination du centre d'étain (Sn). A partir de ces données, nous proposons une structure cyclique trinuécléaire avec des centres d'étain hexacoordinés et des anions formiate pontants, comme indiqué sur la figure 4.16.

Fig. 4.16: Structure proposée pour le complexe $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Sn}(\text{HCOO})_2 \cdot (\text{NH}_2)_2$



Conclusion

De nouveaux complexes et dérivés carboxylato et seleniato de SnR_3 ont été synthétisés et étudiés par spectroscopies infrarouge, Mössbauer et par DRX. Dans ces complexes, toutes les structures proposées sont discrètes ou en chaînes infinies, l'anion se comportant comme monodentate, bidentate ou monochélatant. Des architectures supramoléculaires sont obtenues grâce aux liaisons hydrogène intermoléculaires. Il est important de souligner la déarylation dans certains composés conduisant à la transformation de résidu SnPh_3 en SnPh_2 comme dans le cas de $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Sn}(\text{HCOO})_2 \cdot (\text{NH}_2)_2$ ou la déphénylation est accompagnée d'une double amination.

Chapitre 5

Complexes d'halogénures organostanniques

Bien que le premier composé d'organoétain (IV) ait été isolé avec succès dans les années 1850, il n'a acquis une importance commerciale dans les applications industrielles que près de cent ans plus tard, [175]). Depuis lors, l'étude des complexes organostanniques (IV) a fait l'objet d'une attention considérable en raison des nombreuses applications industrielles et de leurs propriétés biologiques contre la prolifération de cellules bactériennes, fongiques et cancéreuses [177-183]). L'histoire et la découverte de cis-platine et de ses dérivés du platine en tant que médicaments antitumoraux constituent une avancée majeure dans la lutte contre certains cancers humains [184 - 187]. Cependant, les effets secondaires de la cis-platine ont conduit à la recherche de nouveaux médicaments antitumoraux possédant des propriétés antitumorales avérées avec moins d'effets secondaires. Par conséquent, de nouveaux composés analogues à la cis-platine, tels que les composés d'organoétain (IV) de formule générale $R_2SnX_2.L_n$ ou R_2SnL_2 (R = alkyle, aryle ou phényle, X = halogène, L = ligands coordonnés et n = 1 ou 2) sont très ciblés pour leur potentielle activité de dépistage anti-tumeur [185-187]). En conséquence, de nombreuses études approfondies d'halogénures organostanniques, telles que l'activité antiproliférative et l'activité structurale, ont été effectuées [189-191]). Jusqu'à présent, les complexes carboxylate d'organoétain (IV) sont encore largement étudiés en raison de leurs géométries de coordination ainsi que de leur diversité structurale (monomère, dimère, hexamère et oligomère. La synthèse des différents complexes

nous a permis d'obtenir de nouveaux complexes d'halogénures organostanniques qui seront étudiés par spectroscopies infrarouge, Raman, Mössbauer et par diffraction des rayons X.

5.1 Complexes obtenus avec le ligand 2-benzoylbenzoato

L'étude des interactions entre $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3$ et les bases de Lewis telles, Me_4NCl , et Ph_4PCl ensuite entre SnPh_2Cl_2 et $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ a permis de mettre en évidence les complexes $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot \text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ (A) et $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot 2\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ (B).

Nous proposons dans ce qui suit leur étude par spectroscopie infrarouge, Raman et Mössbauer de ces composés.

5.1.1 Etude par spectroscopie infrarouge

Les attributions des principales bandes des spectres infrarouges des complexes sont reportées dans le tableau 5.1. Nous avons utilisé la valeur de $\Delta\nu$ pour déterminer le mode de coordination du ligand. Sur la base de ces valeurs nous pouvons conclure que le ligand ($\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) est monodentate. L'apparition de νSnC_2 sur les spectres infrarouges de ces composés, respectivement à 605 cm^{-1} et 597 cm^{-1} est caractéristique d'un groupe SnC_2 coudé. Ceci est confirmé par l'absence d'une bande vers 600 cm^{-1} dans le spectre Raman du dernier complexe.

Complexes	$\nu\text{as COO}^-$	$\nu\text{s COO}^-$	$\Delta\nu$	νSnC_2
A	1381 F	1397 F	184	605 m
B	1576 F	1331 F	245	597 m

Tab.5.1: Principales bandes des spectres infrarouges de $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot \text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ et $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot 2\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$

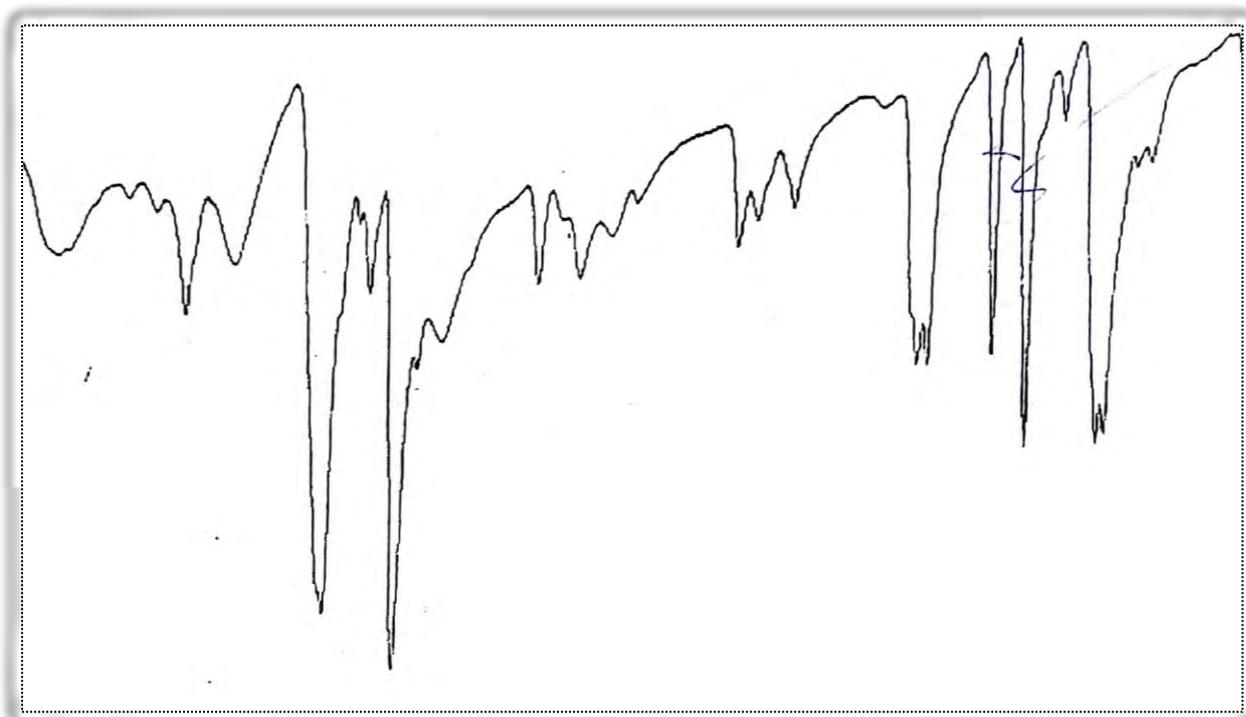


Fig. 5.1 : Spectre infrarouge de $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot 2\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$

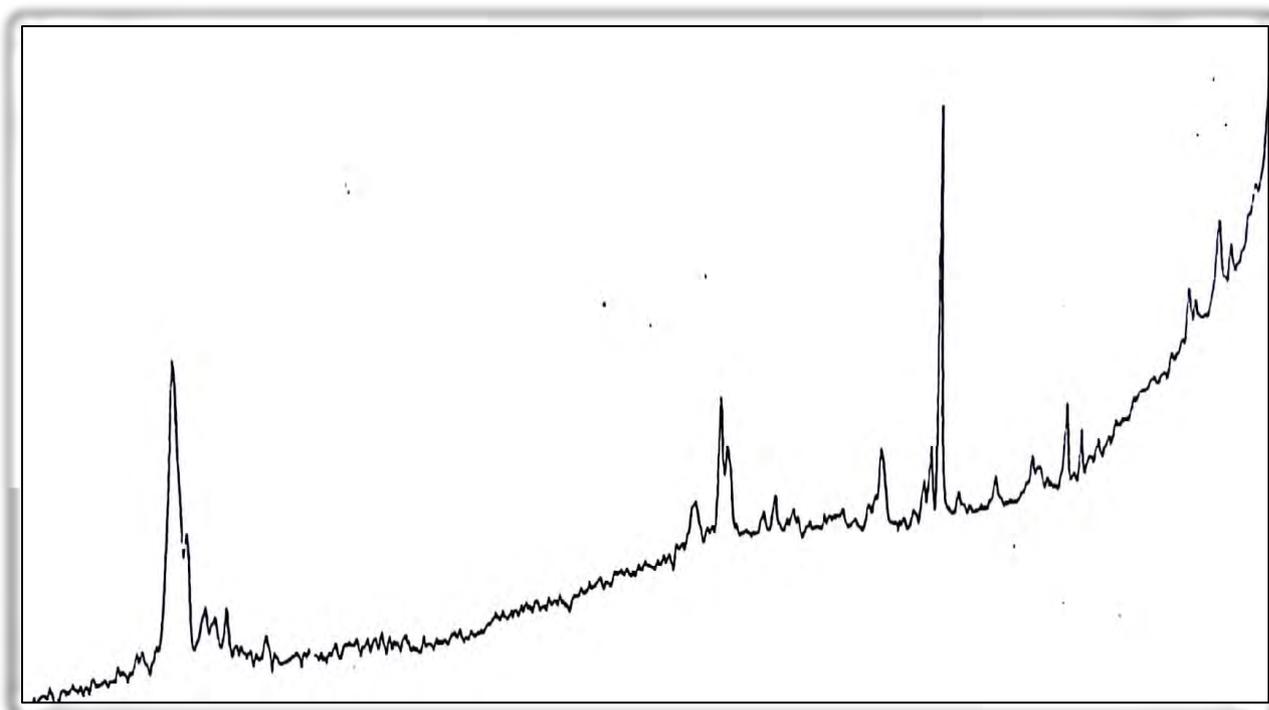


Fig. 5.2: Spectre Raman de $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot \text{SnPh}_2\text{Cl}_2$

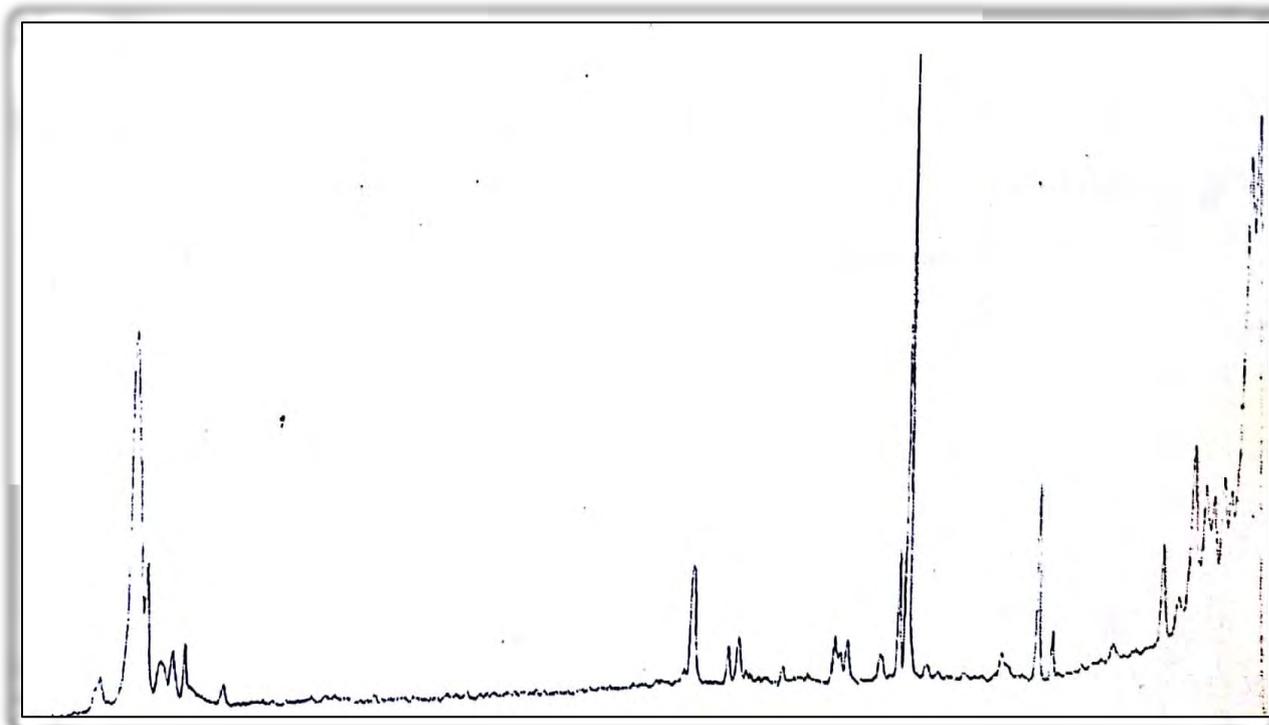


Fig. 5.3: Spectre Raman de $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot 2\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$

5.1.2 Etude par spectroscopie Mössbauer

Les principaux paramètres Mössbauer des complexes sont reportés sur le tableau 5.2.

Les spectres Mössbauer des complexes présentent un doublet symétrique avec des valeurs de déplacement isomérique (I.S) comprises entre 1,24 et 1,51 mm/s, ces valeurs sont en accord avec la présence d'un site d'étain (IV) organométallique.

Complexes	I.S	Q.S	r	A %
A	1,32	2,03 et 2,86	0,82	100
B	1,22	2,89	0,82	100

Tab. 5.2 Principaux paramètres Mössbauer de $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot \text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ (A) et $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot 2\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ (B)

Le spectre Mössbauer du composé (A) montre la présence de deux types d'étain à environnement cis octaédrique et tétraédrique correspondant à des valeurs respectives de l'éclatement quadripolaire de 2.03 et 2.86 mm/s. Ceci nous permet de proposer la structure rapportée sur la figure 5.5, obtenue en considérant une dimérisation du composé suivie d'un réarrangement donnant deux composants métalliques $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2]_2^-$ stabilisés par les deux cations et une molécule de SnPh_2Cl_2 libre.

L'anion se comporte comme un ligand monocoordinant. Les cations interagissent électrostatiquement avec l'anion benzoate, tandis que les cations et l'anion interagissent par le biais des forces de Van der Waals avec SnPh_2Cl_2 .

Les données de Mössbauer du composé ($\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot 2\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$) indiquent un seul type d'étain identique à celui de SnPh_2Cl_2 libre selon les références de Parish et Platt [192], ce qui indique l'absence de coordination entre l'anion et les deux molécules de SnPh_2Cl_2 . On a ici un composé dit de non-coordination. En considérant le sel, les forces électrostatiques lient le cation et l'anion carboxylate. Ces deux composants du sel interagissent par les forces de Van der Waals principalement avec les deux molécules de SnPh_2Cl_2 (Figure 5.4).

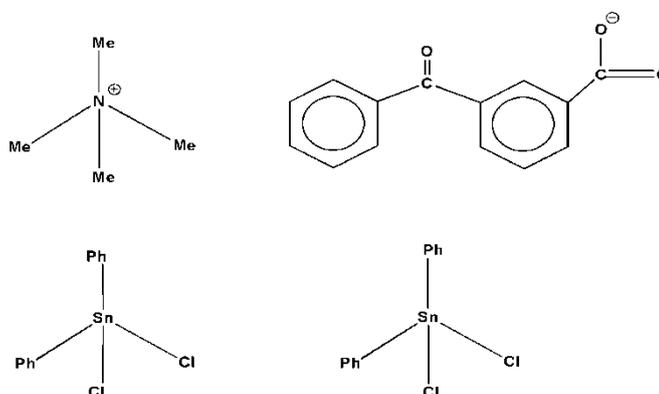


Fig. 5.4 : Structure proposée pour le complexe $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot 2\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$

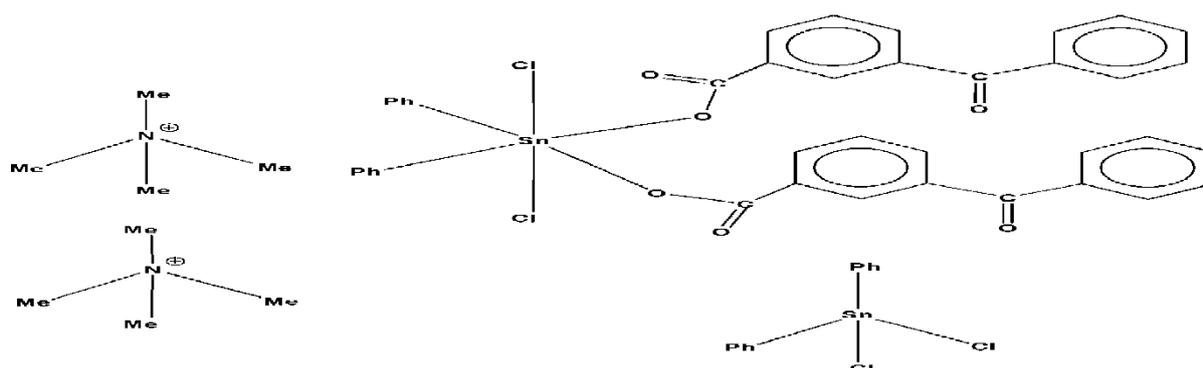


Fig. 5.5 : Structure proposée pour le complexe $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot \text{SnPh}_2\text{Cl}_2$

5.2 Complexes obtenus avec le ligand benzoato

Dans cette partie, nous étudierons six composés de formule générale $[R_4A][PhCO_2.nSnPh_3X]$ avec ($n = 1$ ou 2 ; $R = Me, Ph$; $A = N, Pet$; $X = Cl, Br, SCN$) et $[Me_4N][[PhCO_2SnBu_2Cl]]$.

Les complexes suivants ont été obtenus en faisant réagir Ph_3SnCl et Bu_2SnCl_2 avec le sel $[Me_4N][[PhCO_2]]$.

- $[Me_4N][PhCO_2.SnPh_3Cl]$ (A);
- $[Me_4N][PhCO_2.2SnPh_3Cl]$ (B);
- $[Me_4N][[PhCO_2.SnBu_2Cl_2]]$ (E).

L'addition de bases de Lewis telles que Ph_4PCl , Ph_4PBr et $[Me_4N][NCS]$ sur $PhCO_2SnPh_3$ a conduit aux complexes d'addition suivants:

- $[Ph_4P][PhCO_2SnPh_3Cl]$ (C),
- $[Ph_4P][PhCO_2SnPh_3Br]$ (D)
- $[Ph_4P][PhCO_2.SnPh_3SCN]$ (E)

Les valeurs de l'éclatement quadripolaire en spectroscopie Mössbauer et les données infrarouges $\Delta\nu = [\nu_{asCOO^-} - \nu_{sCOO^-}]$ ont été utilisées pour déterminer le mode de coordination entre les squelettes SnC_2 ou SnC_3 et le ligand benzoato. La spectroscopie RMN de l'étain et du carbone 13, a été utilisée pour montrer que les complexes $[Me_4N][PhCO_2.2SnPh_3Cl]$ et $[Ph_4P][PhCO_2.SnPh_3Br]$ sont monomériques en solution et que l'environnement autour de l'étain est trigonal.

5.2.1 Etude par spectroscopie Mössbauer

Les principaux paramètres Mössbauer des complexes A-F sont reportés sur le tableau 5.3. Les spectres Mössbauer des complexes présentent un doublet symétrique avec des valeurs de déplacement isométrique comprises entre 1.21 et 1.36 mm/s. Ces valeurs sont en accord avec la présence d'un site d'étain (IV) organométallique car si la valeur

du déplacement isométrique est comprise entre 1,2 et 1.6 mm/s , on a un site d'étain (IV) organométallique [193,194].

Complexes	I.S	Q.S	r	A %
<u>A</u>	1,36	3.02	0,86	100
<u>B</u>	1,32	3.08	0,90	100
<u>C</u>	1,22	2.99	0,90	100
<u>D</u>	1,30	3.01	0,88	100
<u>E</u>	1,21	2.95	0,95	100
<u>F</u>	1,26	2,93	0,89	100

Tab.5.3: Principaux paramètres Mössbauer des complexes de type $[R_4A][PhCO_2 \cdot nSnPh_3X]$

Les valeurs de l'éclatement quadripolaire Q.S (comprises entre 2,95 et 3,51 mm/s) des composés de A à E sont toutes supérieures à 2,55 mm/s et 2,48 mm/s (valeurs obtenues pour Ph_3SnCl et Ph_3SnBr non coordonnées); montre une coordination du groupe Ph_3SnX . Les valeurs sont en adéquation avec l'existence d'atome d'étain a environnement bipyramidal trigonal [193,194]. Les largeurs des raies a mi-hauteur sur les différents spectres sont suffisamment étroites (0,89 – 0,95 mm/s) pour qu'on puisse considérer la présence d'un seul type d'étain.

La valeur de Q.S de **F** plus faible que celui de Bu_2SnCl_2 seul (3,4 mm/s) dans lequel l'environnement de l'étain est trans-octaédrique [195], permet de conclure à un environnement bipyramidal trigonal de l'étain. On rappelle que dans les composés $Bu_2Sn(O_2CPh)_2$, $Bu_2Sn(O_2CCl)_2$ et $Bu_2Sn(O_2CCHCl_2)_2$ pour lesquels un environnement trans-octaédrique a été trouvé pour l'étain, les valeurs de QS sont respectivement 3,50 ; 3,93 et 3,67 mm/s [196]. Il faut signaler que la valeur de QS dans le composé **F** est plus grande que celle des composés cis octaédriques de Bu_2SnCl_2 qui est de l'ordre de 2 mm/s [194].

5.2.2 Etude par spectroscopie infrarouge

Les attributions des principales bandes des spectres des complexes (A – F) sont reportées dans le tableau 5.4.

Les structures des esters organostanniques sont très étudiées surtout par diffraction aux rayons X [197-200]. Les données infrarouges de ces complexes corroborent l'ancienne théorie, proposée par Alcock [201], qui permet de déterminer le mode de coordination des ligands carboxylato des anions $RCOO^-$ en fonction de la valeur de $\Delta\nu=[\nu_{asCOO^-} - \nu_{sCOO^-}]$. Il faut cependant noter qu'il n'existe pas d'intervalles avec des bornes figées pour les $\Delta\nu$; cette théorie, très utilisée [202-208], peut se résumer comme suit:

-Pour les groupements COO^- monodentates, $\Delta\nu$ est généralement élevée (toujours supérieure à la valeur obtenue dans le cas de l'anion libre). Cette valeur est souvent supérieure à 260cm^{-1} .

-Pour les groupements COO^- bi-unidentate (portant) les valeurs de $\Delta\nu$ sont plus faibles que celles dans le cas où ils sont monodentates. On a trouvé des valeurs de l'ordre de 142cm^{-1} .

-Les groupements $RCOO^-$ chélatants donnent des valeurs de $\Delta\nu$ encore plus petites ; 94 et 65cm^{-1} dans $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ et $NaUO_2(O_2CCH_3)_2$ respectivement.

Attr.	ν_{asCOO^-}	ν_{sCOO^-}	$\Delta\nu$	ν_{asSnC_n}	ν_{SnX}	ν_{sSnC_n}	ν_{SnO}
<u>A</u>	1626 F	1342 F	284	271 F	225 F	215 F	192 F
<u>B</u>	1570 F	1420 F	150	266 F	200m	215 f	181 f
<u>C</u>	1630 F 1580 F	1350 F	280	287 F	252 f	214 f	175 f
<u>D</u>	1630 F 1580 F	1350 F	280	287 F	252f	214 f	175 f
<u>E</u>	1630 F 1580 F	1340 F 1300 f	290 280	275 F	-	208 tf	171f
<u>F</u>	1700 F 1610 F	1360 F	340	690 F	284 F	605 f	192 F

Tab.5.4: Principales bandes des spectres infrarouges des complexes de type $[R_4A][PhCO_2 \cdot nSnPh_3X]$

Les bandes dues à ν_{asCOO^-} et ν_{sCOO^-} apparaissent dans les intervalles 1630-1570 et 1420-1300 cm^{-1} . Nous pouvons conclure que le ligand $PhCOO^-$ est

monodentate dans les composés *A*, *B*, *C*, *D* et *E* car $\Delta\nu$ varie entre 280 et 280 cm^{-1} et portant dans le cas du complexe *B* car $\Delta\nu=150\text{cm}^{-1}$.

Dans le cas du complexe du dichlorure de dibutyletain (*F*) (figure 5.8), la valeur élevée de $\Delta\nu$ (340cm^{-1}) permet aussi de dire que le benzoate est monodentate. En outre l'apparition de νSnC_3 sur les spectres des complexes *A* – *E* sous forme de bandes faibles montre que les groupements SnC_3 ne sont pas rigoureusement plans car nous rappelons que dans le cas d'un squelette SnC_3 plan, la symétrie est D_{3h} et νSnC_3 n'apparaît pas sur le spectre infrarouge. Nous pouvons alors sur la base des spectroscopies infrarouges et Mössbauer dire que les structures de ces complexes *A* – *E* sont donc discrètes avec un environnement bipyramidal trigonal autour de l'étain.

Dans le cas du complexe *E*, le problème est de déterminer l'atome liant du ligand SCN^- . Mitchell et al. [209] ont montré que dans les complexes du thiocyanate νCN apparaît généralement, vers 2050 cm^{-1} lorsqu'il est N-donneur et au-dessus de 2100 cm^{-1} lorsqu'il est S-donneur. D'autres auteurs [210-212] ont aussi considéré la fréquence de vibration νCS , dans ces complexes, pour déterminer l'atome liant du thiocyanate ; 860-780 cm^{-1} (est N – donneur) et 720-690 cm^{-1} (S – donneur), cependant la bande correspondante est souvent faible ou recouverte par d'autres. La valeur de $\delta(\text{NCS})$ peut aussi être utilisée pour voir si le thiocyanate est N- ou S-donneur, la bande correspondante apparaît vers 408 cm^{-1} (N – donneur) et vers 420 cm^{-1} (N – donneur) [211,212]. Il existe aussi d'autres travaux sur cette question [213-216] mais il est clair qu'une combinaison des différentes propositions permet d'aboutir à des conclusions plus fiables.

Pour ce complexe les valeurs de νCS (840cm^{-1}) et δCN (410cm^{-1}) montrent que le thiocyanate est N-donneur si on s'appuie sur les travaux sus mentionnés.

Il y a une cassure du plan constituée par l'atome d'étain et les atomes de carbones ipso des phényles, due à une trans-coordination dissymétrique, l'ion benzoate est monodentate dans les complexes *A*, *C*, *D* et *E* mais bi-unidentate dans le complexe *B* (figures 5.6 et 5.7).

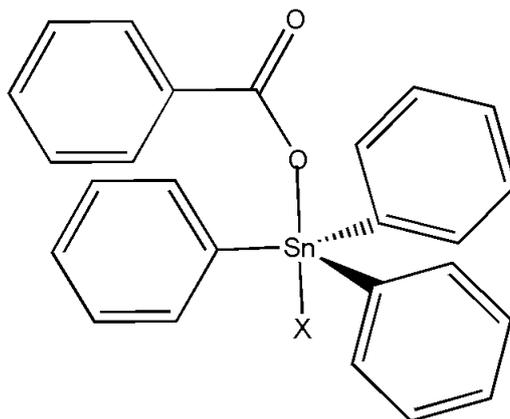


Fig. 5.6 : Structure proposée pour le complexe $R_4AC_6H_4CO_2.SnPh_3X$, $X = Cl, Br$.

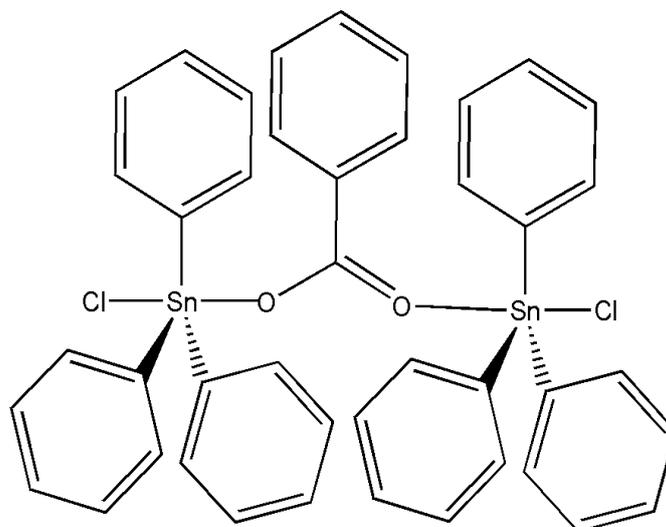
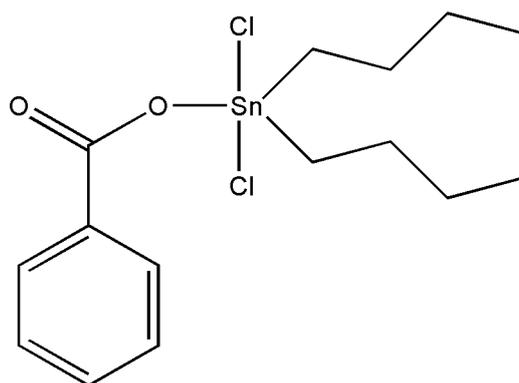


Fig. 5.7 : Structure proposée pour le complexe $R_4AC_6H_5CO_2(SnPh_3Cl)_2$

L'apparition sur le spectre infrarouge de \underline{F} d'une bande due à la vibration $\nu_s SnC_2$ à $605cm^{-1}$ est caractéristique d'un groupe SnC_2 coude. Ces résultats de la spectroscopie infrarouge dans le cas de ce complexe (apparition de $\nu_s SnC_2$ et la valeur de $\Delta\nu$) et ceux de la spectroscopie Mössbauer (faible valeur de l'éclatement quadrupolaire dans \underline{F}) comparée à celles des composés du même type dans lesquels l'étain a un environnement trans-octaédrique et grande par rapport aux éclatements quadrupolaires des composés à environnement cis-octaédrique permettent de conclure que l'environnement autour de l'étain est bipyramidal trigonale et que l'ion benzoate est monodentate. La structure proposée pour ce complexe est alors une structure discrète (figure 5.8).

Fig. 5.8 : Structure proposée pour le complexe $\text{Me}_4\text{NC}_6\text{H}_5\text{CO}_2.\text{SnBu}_2\text{Cl}_2$

5.2.3 Etude par spectroscopie RMN

Sur les spectres de ces complexes on observe un multiplet complexe du aux protons phényliques. Le singulet a 3,1 ppm sur le spectre $\text{RMN } ^1\text{H}$ de B est dû aux protons méthyliques. Les attributions des principaux signaux des spectres du carbone 13 et de l'étain sont reportées sur le tableau 5.5.

Les spectres RMN de l'étain des composés B et D montre l'existence d'un seul type d'étain de déplacements chimiques respectifs -145 et -134 ppm en accord avec une coordination des molécules tétraédriques de Ph_3SnCl et Ph_3SnBr qui ont des déplacements chimiques, $\delta(^{119}\text{Sn})$, de -44,7 et 59 ppm, respectivement [190]. L'augmentation du déplacement chimique de l'étain permet de conclure à une coordination des molécules de Ph_3SnX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en solution, ce qui permet de dire que l'environnement autour de l'étain est bipyramidal trigonal. Un résultat similaire a été trouvé dans des complexes du type $[(\text{R}_4\text{N})_2\text{AO}_4][\text{Ph}_3\text{SnX}]_m$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{A} = \text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}; m = 2, 3$ et $X = \text{Cl}, \text{Br}$) [217] et dans des composés du type $\{(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{SeO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{Ph}_3\text{SnX})]\}_n$ [218]. Dans le cas du complexe E, la valeur de $\delta(^{119}\text{Sn})$ permet de conclure à une trans coordination des groupes SnC_3 . La structure à l'état solide est maintenue en solution.

Complexes	$\delta(^{119}\text{Sn})$	Ci	Co	Cp	Cm
<u>B</u>	-145	140,5	136,5	129,5	128,4
<u>D</u>	-134	139,45	137,2	129,3	128,1
<u>E</u>	-219	141,22	137,4	129,2	128,6

Tab. 5.5: Principaux signaux des spectres du carbone 13 des complexes B, D et E

5.3 Complexe $\text{HNC}_6\text{H}_{12}\text{NH}[\text{OH}.\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2.\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}$

L'absorption large à 3346 cm^{-1} sur le spectre infrarouge est due aux groupements NH et OH. La présence du doublet à 892 et 910 cm^{-1} sur le spectre est compatible avec la présence de SnPh_3OH .

C:\irdata_ALPHA\plasseraud\171\Md57.0

29/11/2017 10:19:40

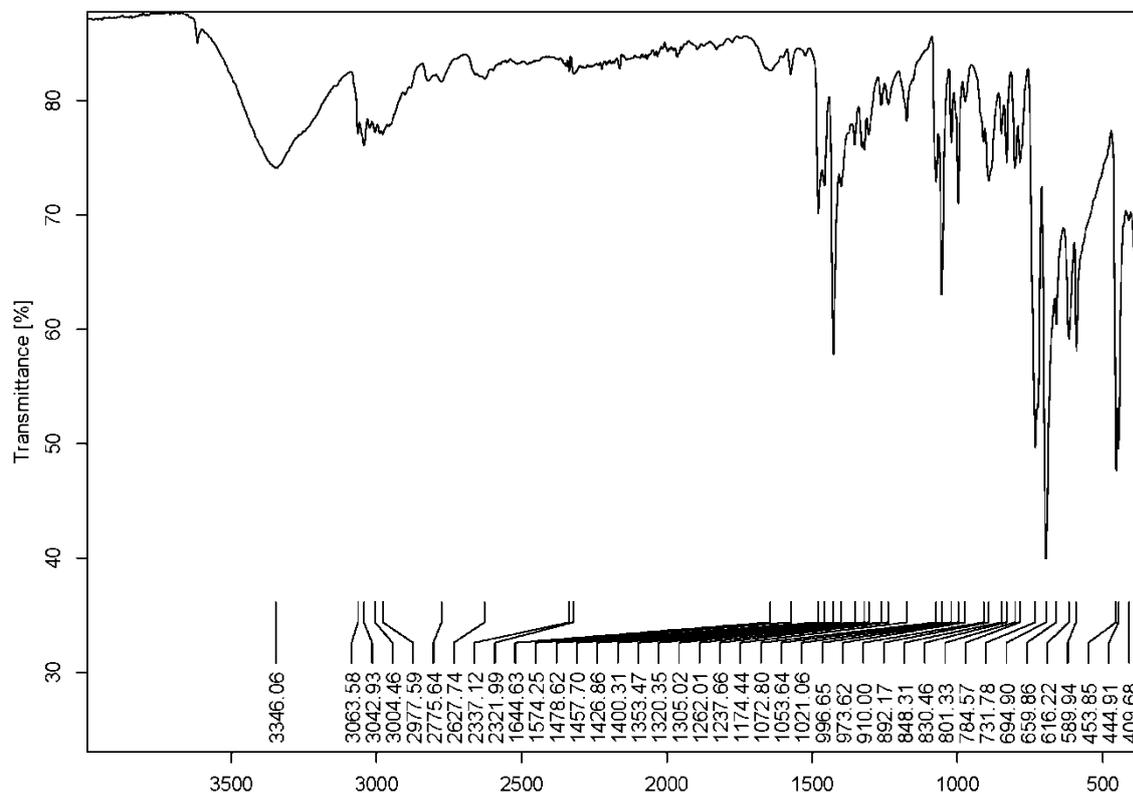


Fig. 5.8 : Spectre infrarouge de $\text{HNC}_6\text{H}_{12}\text{NH}[\text{OH}.\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2.\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}$

La structure proposée pour le composé montre la présence de deux types d'étain à environnement trans bipyramidal trigonal et tétraédrique. C'est une structure à triple composants métalliques dont deux, identiques. Les deux composants métalliques identiques $[\text{OH}.\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}]^-$ sont reliés par l'intermédiaire du cation $\text{H}_2\text{DABCO}^{2+}$ grâce à des liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$. Le troisième composant métallique est une molécule de SnPh_3OH libre.

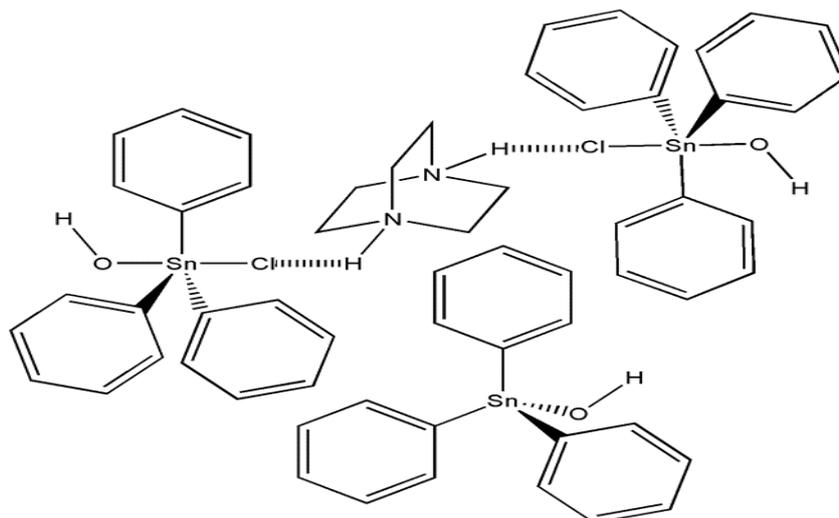


Fig. 5.9 : Structure proposée pour $\text{HNC}_6\text{H}_{12}\text{NH}[\text{OH}.\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2.\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}$

5.4 Complexe $[\text{SnC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_3]_2\text{C}_6\text{H}_6.2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Le spectre IR du complexe ne présente aucune bande d'absorption due aux groupes nitrate libres. Ceci est prouvé par l'absence d'une bande à 1382 cm^{-1} où l'absorption du nitrate libre est connue [273]. Le complexe présente des bandes autour de 1427 , 1301 , 1021 cm^{-1} correspondant à des groupes nitrate monodentates [273]. Les bandes nettes à 859 et 816 cm^{-1} observées correspondent, respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique (ν_3) et symétrique (ν_1).

C:\virdata_ALPHA\plasseraud\17\Md97.0

30/11/2017 12:17:02

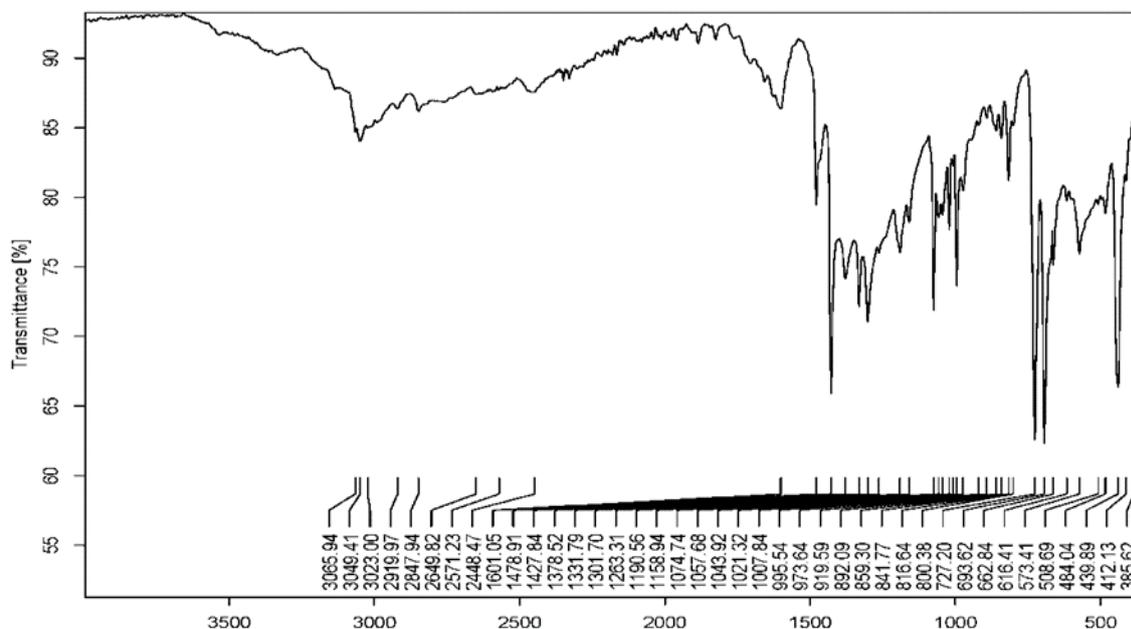


Fig. 5.10 : Spectre infrarouge de $[\text{SnC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_3]_2\text{C}_6\text{H}_6.2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

La structure proposée pour le complexe $[\text{SnC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ est discrète. Elle peut être déduite de celle de SnPh_2Cl_2 par une substitution d'un groupe phényle (déarylation) par un nitrate. Les molécules de benzène et d'éthanol sont dans le réseau (figure 5.11).

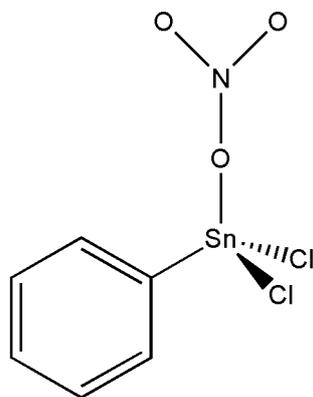


Fig. 5.11 : Structure proposée pour $[\text{SnC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Conclusion

Ce travail a permis dans un premier temps de synthétiser et d'étudier des composés qui sont des complexes de coordination et de non coordination, l'anion étant un ligand monodentate ou un anion de non coordination. Les structures sont discrètes, l'environnement autour des centres d'étain étant octaédrique, bipyramidal trigonal ou tétraédrique. Considérant $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot 2\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ obtenu en ajoutant deux molécules de SnPh_2Cl_2 au dimère de $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2 \cdot \text{SnPh}_2\text{Cl}_2$, nous pouvons conclure au fait que cette addition a coupé les liens entre les carboxylates monodentates menant ainsi à l'absence de coordination. Nous avons dans un second temps fait l'étude de nouveaux complexes d'halogénures de mono, di et triphenyletain contenant des ligands carboxylato ou nitrate. L'utilisation des spectroscopies infrarouges, Mössbauer et RMN a permis de montrer que ces composés ont des structures discrètes aussi bien à l'état solide, le ligand benzoato étant monodentate ou pontant.

Chapitre 6

Interaction entre les dérivés organostanniques $A(\text{SnPh}_3)_x$ et des bases de LEWIS

Dans le chapitre 4, nous avons fait l'étude des dérivés organostanniques $A(\text{SnR}_3)_x$, avec $x = 1; 2$ et $A = \text{O}_4\text{Se}, \text{CH}_3\text{CO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2, \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2, \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COO}, \text{Cy}_2\text{CHCO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ et Cy_2CHCO_2 .

Ces dérivés organostanniques contenant le résidu SnPh_3 ont été beaucoup étudiés à cause de leurs multiples applications dans des domaines très variés comme fongicides, pesticides mais aussi à cause de leur potentielle activité anti tumorale [219 – 224]. Ford et Coll. [225] et POLLER et Coll. [226] ont étudié des composés du type $\text{RCO}_2\text{SnPh}_3$ et concluent à l'existence de chaînes infinies avec des groupements SnC_3 plans reliés par l'anion. De tels composés peuvent cependant avoir des structures discrètes contenant des atomes d'étain à environnement tétraédrique ou cis bipyramidal trigonal. Ces deux dernières structures sont surtout obtenues dans le cas où les radicaux R sont volumineux ou contiennent des groupements électro-attracteurs mais aussi dans le cas où les groupements carboxyliques sont chélatants. Il a été aussi démontré que l'électronégativité des radicaux R joue un rôle essentiel dans le mode de coordination des carboxylates [227 – 229]. L'étude par diffraction aux rayons X a montré que le dérivé $\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3$ a une structure en chaîne infinie l'état solide [230].

Nous étudierons ici, les interactions de ces dérivés avec les bases de LEWIS Ph_3PO et Ph_3AsO .

6.1 Cas du dérivé $[\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3]$

Nous avons obtenu le cristal $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3$ en utilisant une voie indirecte de synthèse consistant à faire réagir le $(\text{Cy})_2\text{NHPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ avec du chlorure de triphénylétain. Ceci dans le but de compléter son étude structurale et d'étudier son comportement en tant qu'acide de Lewis vis-à-vis des bases.

L'étude des interactions entre $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3$ et les bases de Lewis telles que OPPh_3 , OAsPh_3 , et $\text{Me}_4\text{NPhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ a permis de mettre en évidence les complexes suivants :

- $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3 \cdot \text{OPPh}_3$ C₁
- $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3 \cdot \text{OAsPh}_3$ C₂
- $\text{Me}_4\text{N}(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 \cdot \text{SnPh}_3$ C₃

Nous proposons dans ce qui suit leur étude par spectroscopie infrarouge, Raman et Mössbauer ainsi qu'une étude par diffraction aux rayons X des composés $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3 \cdot \text{OPPh}_3$ et $\text{Me}_4\text{N}(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 \cdot \text{SnPh}_3$.

6.1.1 Etude par spectroscopie infrarouge et Raman

Les attributions des principales bandes des spectres infrarouges des complexes sont reportées sur le tableau 6.1. Nous utiliserons toujours la valeur de $\Delta\nu$ pour déterminer le mode de coordination du ligand 2-benzoylbenzoato. Sur la base de ces valeurs nous pouvons conclure que le ligand $(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-)$ est monodentate dans tous les composés, l'apparition de ν_{SnC_3} sur les spectres des complexes C_1 et C_2 sous forme de trace et sous forme de bande très faible sur le spectre infrarouge du complexe C_3 montre que les groupements SnC_3 ne sont pas rigoureusement plans. Les structures de ces complexes sont donc discrètes avec un environnement bipyramidal trigonal autour de l'étain. Il y aura une cassure du plan constitué par l'atome d'étain et les atomes de carbone ipso des phényles, due à une trans-coordination dissymétrique (les atomes en position transe tant l'oxygène).

6.1.2 Etude par spectroscopie Mössbauer

Les principaux paramètres Mössbauer des complexes sont reportés sur le tableau 6.2. Les spectres Mössbauer des complexes présentent un doublet symétrique avec des valeurs de déplacement isomérique (I.S) comprises entre 1,24 et 1,51 mm/s, ces valeurs sont en accord avec la présence d'un site d'étain (IV) organométallique.

Les valeurs de l'éclatement quadripolaire Q.S (comprises entre 3,13 et 3,26 mm/s) sont toutes supérieures à 3 mm/s. Ceci montre que dans ces composés l'environnement autour de l'étain est bipyramidal trigonal [192]. Les largeurs des raies à mi- hauteur sur les différents spectres sont suffisamment étroites (0.90-0.96 mm/s) pour qu'on puisse considérer la présence d'un seul type d'étain.

Attr.	vas COO^-	vs COO^-	$\Delta\nu$	vas SnC_3	vs SnC_3	vSnO
<u>C1</u>	1643 F	1342 F	301	269m	-	181 f
<u>C2</u>	1637 F	1344 F	293	251 f	-	187 f
<u>C3</u>	1616 F	1315 F	301	271 F	210 tf	194 f

Tab. 6.1 : Attributions des principales bandes des spectres infrarouges de $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3\cdot\text{OPPh}_3$, $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3$, OAsPh_3 et $\text{Me}_4\text{N}(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2\cdot\text{SnPh}_3$

Complexes	I.S	Q.S	Γ	A %
C_1	1,41	3,14	0,90	100
C_2	1,46	3,26	0,96	100
C_3	1,52	3,13	0,95	100

Tab. 6.2 : Principaux paramètres Mössbauer de $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3\cdot\text{OPPh}_3$, $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3$, OAsPh_3 et $\text{Me}_4\text{N}(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2\cdot\text{SnPh}_3$

6.1.3 Etude cristallographique de $(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3 \cdot \text{OPPh}_3)$

La structure de la molécule de $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3 \cdot \text{OPPh}_3$ ainsi que le schéma de numérotation cristallographique sont représentés sur la figure 6.1. Les principaux angles, longueurs de liaisons et distances inter atomiques sont sur les tableaux 6.3 et 6.4. Les données cristallographiques et la méthode d'affinement sont reportées sur le tableau 6.5.

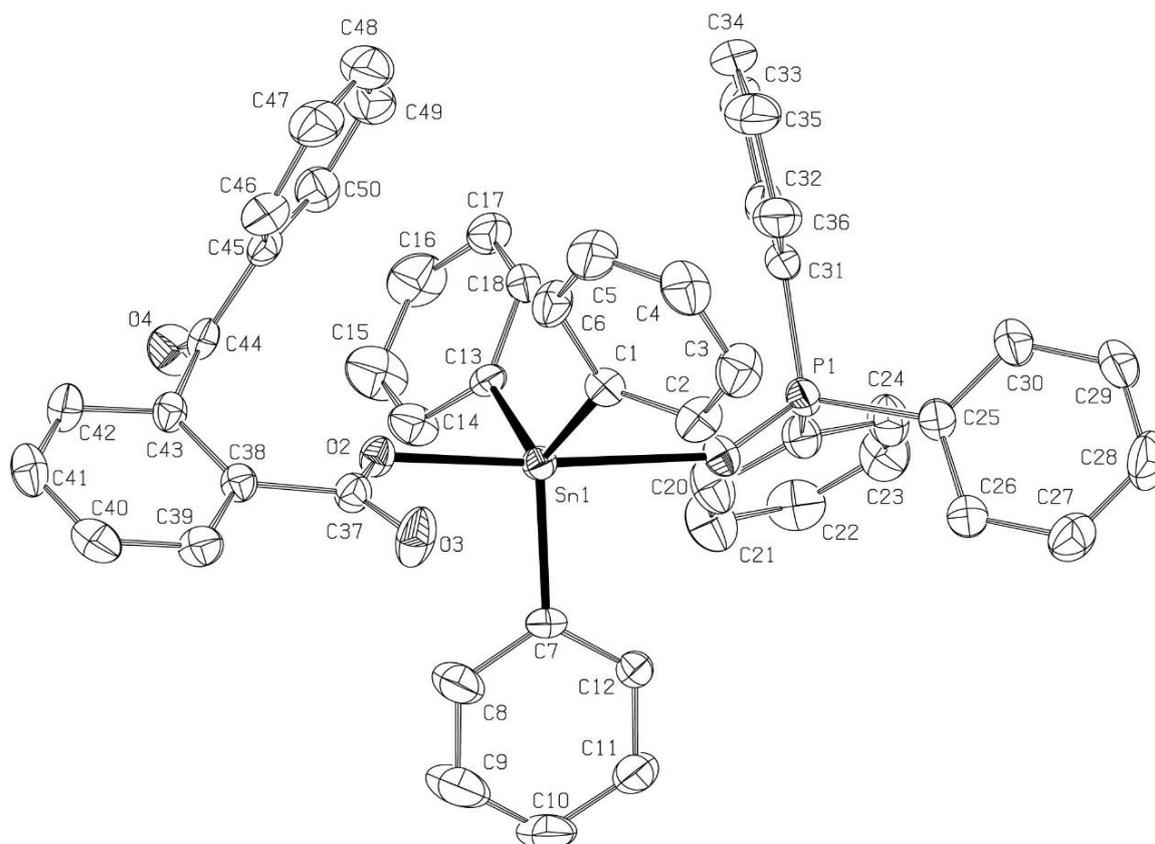


Fig. 6.1 : Structure de $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3 \cdot \text{OPPh}_3$ montrant le schéma de numérotation cristallographique

La structure de $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3 \cdot \text{OPPh}_3$ est discrète. L'environnement autour de l'étain est bipyramidal trigonal, l'anion $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$ et l'oxyde de triphénylphosphine OPPh_3 occupent les positions axiales tandis que les positions équatoriales sont occupées par les carbones ipso (C46, C74 ET C75) des trois phényles liés à l'atome d'étain.

Les longueurs de liaisons Sn-O 2,208(2) Å et 2,213(2) Å sont différentes, ce qui permet de conclure à une transcoordination dissymétrique du groupement SnC_3 . L'angle O(4)-Sn(1)-O(3) mesurant 174,57(8)°, valeur différente de 180°, ceci permet de dire que le squelette O-Sn-O n'est pas linéaire.

La somme des angles C (ipso)-Sn-C (ipso) $121,64^\circ$; $118,92^\circ$; $113,39^\circ$ est égale à $359,95^\circ$ sensiblement égale à 360° , ce qui montre que les carbones ipso des groupements phényles et l'atome d'étain lui-même sont presque coplanaires. La distance O₃-P₂ du ligand OPPh₃ est $1,504\text{Å}$, cette valeur est de l'ordre de celles trouvées pour les composés de type $X_2\text{SnPh}_2\text{OPPh}_3$ qui sont de $1,501\text{Å}$ pour $X=\text{Cl}$ et de $1,504\text{Å}$ pour $X=\text{Br}$ [285]. Cependant la distance Sn1-O3 ($2,419\text{Å}$) et l'angle P2-O3-Sn1 ($146,42^\circ$) varie peu si on le compare à ceux trouvés pour les composés de Cunningham (116) cité ci-dessus ($2,278\text{Å}$, $2,287\text{Å}$ et $148,04^\circ$)

Les résultats cristallographiques confirment donc bien les prévisions théoriques des diverses techniques spectroscopiques utilisées.

Tab. 6.3 Principales distances inter atomiques en (Å)
pour $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3\cdot\text{OPPh}_3$

Sn(1)-C(31) 2.136(3),
Sn(1)-O(41) 2.248(2),
O(42)-C(41) 1.230(4),
O(61)-C(61) 1.291(4),
O(41)-C(41) 1.277(4),
O(43)-C(48) 1.210(2),
Sn(1)-C(11) 2.131(3),
Sn(1)-C(11) 2.131(3),

Tab. 6.4. Principaux angles de liaisons en (°)
pour $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3\cdot\text{OPPh}_3$

C(21)-Sn(1)-C(31) 118.92(12),
C(21)-Sn(1)-O(61) 93.25(10),
C(11)-Sn(1)-O(41) 83,94(10),
C(31)-Sn(1)-O(41) 96.43(10),
C(41)-O(41)-Sn(1) 133.8(2),
C(41)-C(11)-C(12) 117.1(3),
C(13)-C(12)-C(11) 121.5(3),
C(11)-Sn(1)-C(31) 113.39(12),
C(11)-Sn(1)-O(61) 91.01(10),
C(31)-Sn(1)-O(61) 87.39(10),
C(21)-Sn(1)-O(41) 88.28(10),
O(11)-Sn(1)-O(41) 174,57(8),
C(61)-O(61)-Sn(1) 121.49(19),
C(16)-C(11)-Sn(1) 124.0(3),
C(11)-Sn(1)-C(21) 127,64 (12),

Tab. 6.5 : Données cristallographiques et méthodes d'affinement de $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3\cdot\text{OPPh}_3$

Formule empirique	$\text{C}_{50}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{PSn}$
Poids moléculaire	843,69
Température	273(2) K
Longueur d'onde	0.71069Å
Système cristallin	<i>Monoclinique</i>
Groupe d'espace	<i>P 2(1)/n (N°.14)</i>
a (Å)	9.7481(11)
b (Å)	29.787(5)
c (Å)	14.704(5)
α	90°
β	98.793(14)°
γ	90°
volume (Å ³)	4219.3(16)
Z	4
Densité calculée (Mg/m ³)	1,377
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,657
Taille du cristal (mm ³)	0,50×0,30×0,30
Intervalle de Θ (°)	2,22-34.24
Réflexions collectées / unique	18353/17529 { <i>R(int)=0,0988</i> }
Facteur de reliabilité final { $I > 2\sigma(I)$ }	<i>R1=0,2440, WR2=0,1286</i>
Densité électronique résiduelle	0,719 et - 1.662 e.Å ⁻³

6.1.4 Etude cristallographique de $(\text{Me}_4\text{N}(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2.\text{SnPh}_3)$

La structure de la molécule de $\text{Me}_4\text{N}(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2.\text{SnPh}_3$ ainsi que le schéma de numérotation cristallographique sont représentés sur la figure 3. Les principaux angles, longueurs de liaisons et distance inter atomiques sont sur les tableaux 6.6 et 6.7. Les données cristallographiques et la méthode d'affinement sont reportées sur le tableau 6.8.

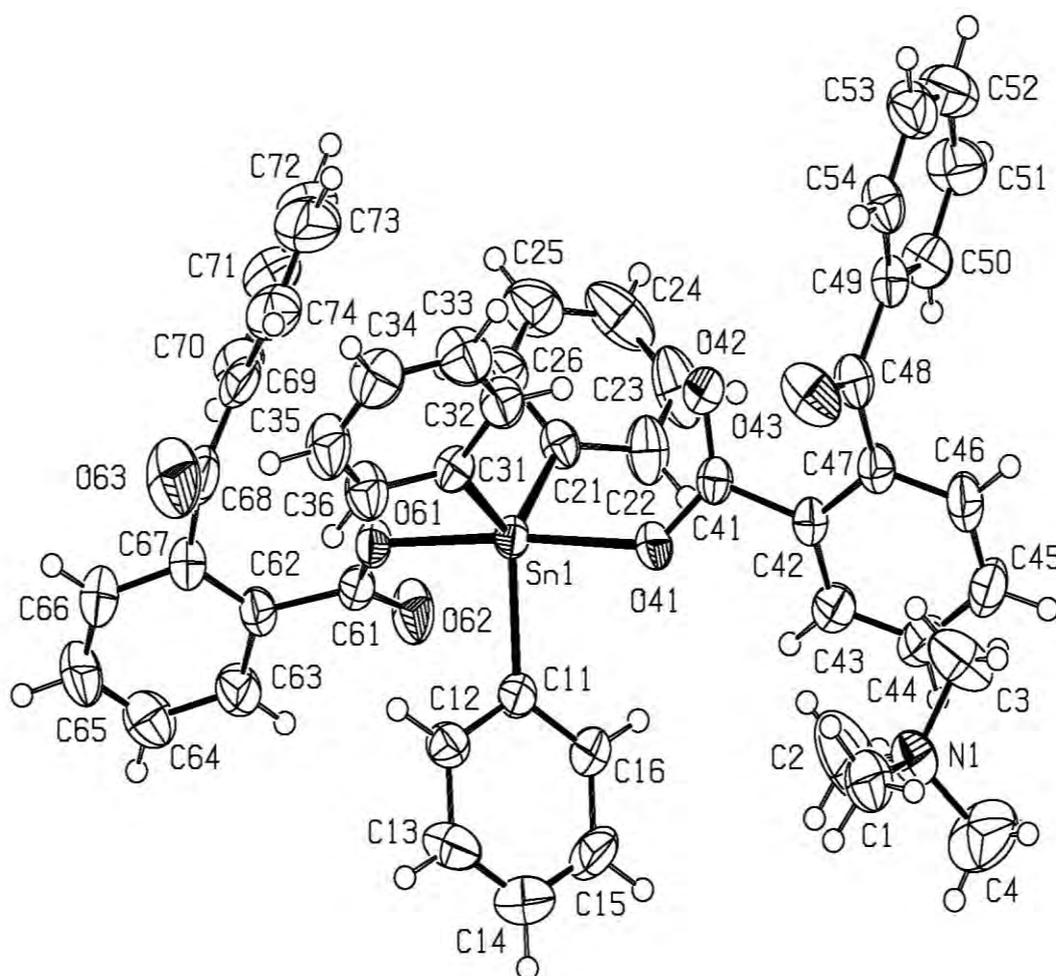


Fig. 6.2 : Structure de $(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{SnPh}_3$ montrant le schéma de numérotation cristallographique

La structure de $\text{Me}_4\text{N}(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2.\text{SnPh}_3$ est discrète avec des groupements $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ monodentate. L'angle $\text{O}(11)\text{-Sn}(1)\text{-O}(41)$ mesurant $174,57(8)^\circ$ est inférieur à 180° et les longueurs de liaisons Sn-O $2,208(2) \text{ \AA}$ et $2,248(2) \text{ \AA}$ ne sont pas égales, ce qui permet de conclure à une non linéarité du squelette O-Sn-O et une transcoordination dissymétrique du

groupement SnC_3 (cela confirme les prévisions de la spectroscopie infrarouge puisque ν_{SnC_3} apparaît à 210cm^{-1} sur le spectre IR).

La somme des angles C (ipso)-Sn-C (ipso) $127,64^\circ$, $118,92^\circ$, $113,39^\circ$ est égale à $359,95^\circ$ sensiblement égale à 360° , ce qui montre les carbones ipso des groupements phényles et l'atome d'étain lui-même sont presque coplanaires.

Les résultats cristallographiques confirment donc bien les prévisions théoriques des diverses techniques spectroscopiques utilisées.

Tab. 6.6 Principales distances inter atomiques en (Å)
pour $\text{Me}_4\text{N}(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2.\text{SnPh}_3$

Sn(1)-C(21) 2.133(3),
Sn(1)-O(61) 2.208(2),
O(41)-C(41) 1.277(4),
O(43)-C(48) 1.210(4)
O(62)-C(61) 1.222(4)
Sn(1)-C(11) 2.131 (3),
Sn(1)-C(31) 2.136(3)
Sn(1)-O(41) 2.248(2)
O(42)-C(41) 1.230(4),
O(61)-C(61) 1.291(4),
O(63)-C(68) 1.203 (4).

Tab. 6.7. Principaux angles de liaisons en ($^\circ$)
pour $\text{Me}_4\text{N}(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2.\text{SnPh}_3$

C(12)-Sn(1)-C(31) 118.92(12),
C(21)-Sn(1)-O(61) 93.25(10),
C(11)-Sn(1)-O(41) 83,94(10),
C(31)-Sn(1)-O(41) 96.43(10),
C(41)-O(41)-Sn(1) 133.8(2),
C(41)-C(11)-C(12) 117.1(3)
C(13)-C(12)-C(11) 121.5(3)
C(11)-Sn(1)-C(31) 113.39(12)
C(11)-Sn(1)-O(61) 91.01(10),
C(31)-Sn(1)-C(61) 87.39(10),
C(21)-Sn(1)-O(41) 88,28(10),
O(11)-Sn(1)-O(41) 174.57(8),
C(61)-O(61)-Sn(1) 121.49(19),
C(16)-C(11)-Sn(1) 124.0(3),
C(11)-Sn(1)-C(21) 127.64 (12).

Tab. 6.8 : Données cristallographiques et méthodes d'affinement de $\text{Me}_4\text{N}(\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 \cdot \text{SnPh}_3$

Formule empirique	$\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{O}_6\text{Sn}$
Poids moléculaire	874,56
Température	273(2) K
Longueur d'onde	0.71073Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2(1)/n$ (N°.14)
a (Å)	9.7481(11)
b (Å)	29.787(5)
c (Å)	14.704(5)
α	90°
β	98.793(14)°
γ	90°
volume (Å ³)	4219.3(16)
Z	4
Densité calculée (Mg/m ³)	1,377
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,657
Taille du cristal (mm ³)	0,50×0,30×0,30
Intervalle de Θ (°)	2,22-34.24
Réflexions collectées / unique	18353/17529 { $R(\text{int})=0,0988$ }
Facteur de reliabilité final { $I > 2\sigma(I)$ }	$R1=0,2440$, $WR2=0,1286$
Densité électronique résiduelle	0,719 et - 1.662 e.Å ⁻³

6.2 Cas du dérivé $[\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3]$

Dans cette partie, nous étudierons les interactions entre le complexe $\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3$ et les oxydes de triphénylphosphine ou arsénine. Ceci a permis de mettre en évidence les complexes suivants :

- $[\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3.\text{OPPh}_3]$ (B)
- $[\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3.\text{OAsPh}_3]$ (C)

Nous proposons dans ce qui suit leur étude par spectroscopie Infrarouge, Raman, Mössbauer et RMN ainsi qu'une étude cristallographique du composé B.

6.2.1 Etude par spectroscopie infrarouge et Raman

Les attributions des principales bandes des spectres des complexes sont rapportées sur le tableau 6.9. Comme précédemment nous utilisons des valeurs de $\Delta\nu$ pour déterminer le mode de coordination du ligand benzoate. Sur la base de ces valeurs nous pouvons conclure que les ligands (PhCOO) est monodentate dans ces composés. L'absence de ν_{SnC_3} sur le complexe du C et son apparition sur le spectre Raman d'une bande vers 210 cm^{-1} montre que les groupements SnC_3 sont plans. La présence de ν_{SnC_3} sur le spectre infrarouge de D montre que les groupements SnC_3 ne sont pas plans. Les structures de ces complexes sont donc discrètes avec un environnement bipyramidal trigonal autour de l'étain.

Dans le composé D, il y'a une cassure du plan constitué de l'atome d'étain et les atomes de carbones ipso des phényles, due à une transcoordination non symétrique.

<u>Attr.</u>	$\nu_{\text{as CO}_2^-}$	$\nu_{\text{s COO}^-}$	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{as SnC}_3}$	ν_{SnC_3}	ν_{SnC_3}
<u>C</u>	1640F	1342F	288	269m	-	200f
<u>D</u>	1580F	1340F	260	251f	214f	187f

Tab. 6.9 : Attribution des principales bandes des spectres de $[\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3.\text{OPPh}_3]$ et $[\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3.\text{OAsPh}_3]$

6.2.2 Etude cristallographique de $\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3\text{OPPh}_3$

La structure de la molécule de $\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3\text{OPPh}_3$ ainsi que le schéma de numérotation cristallographique sont représenté sur la figure 6.3. Les principaux angles et distances inter atomiques sont sur les tableaux 6.10 et 6.11. Les données cristallographiques et la méthode de raffinement sont reportées sur le tableau 6.12.

Nous avons une discrète avec des anions PhCO_2 monodentates. Les longueurs des liaisons Sn-O sont presque égales, ce qui permet de conclure à une transcoordination symétrique du groupement SnC_3 (cela confirme les prévisions de la spectroscopie infrarouge puisque $\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$ attendue vers 210 cm^{-1} n'apparaît pas sur le spectre IR). L'angle O(4)-Sn(1)-O(3) mesurant $174,57(8)^\circ$, valeur différente de 180° ceci permet de dire que le squelette O-Sn-O n'est pas parfaitement linéaire.

La somme des angles C(ipso)-Sn-C(ipso) $121,64^\circ$; $118,92^\circ$; $113,39^\circ$ est égale à $359,95^\circ$ Å sensiblement égale à 360° , ce qui montre que les carbones ipso des groupements phényliques et l'atome d'étain lui-même sont presque coplanaires.

Les résultats cristallographiques confirment donc bien les prévisions théoriques diverses techniques utilisées.

Tab. 6.10 : Principales distances inter atomiques en (Å) pour $\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3\text{OPPh}_3$

Sn(1)-C(31) 2.136(3),	Sn(1)-C(21) 2.133(3),
Sn(1)-O(41) 2.248(2),	Sn(1)-O(61) 2.208(2),
O(42)-C(41) 1.230(4),	O(41)-C(41) 1.277(4)
O(61)-C(61) 1.291(4),	O(43)-C(48) 1.210(4),
O(63)-C(68) 1.203(4),	O(62)-C(61) 1.222(4).
O(63)-C(68) 1.203(4),	O(61)-C(61) 1.291(4).

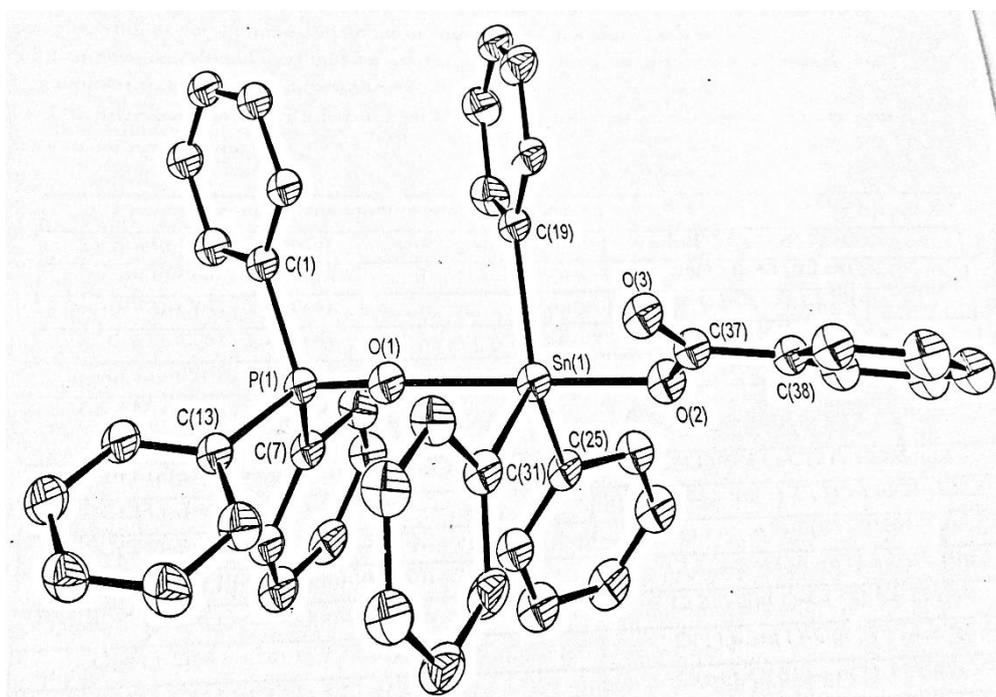


Fig. 6.3 : Structure de $\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3 \cdot \text{OPPh}_3$ montrant le schéma de numérotation cristallographique

Tab. 6.11 : Principaux angles de liaisons en degrés pour $\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3 \cdot \text{OPPh}_3$

C(21)-Sn(1)-C(31) 118.92(12),	C(11)-Sn(1)-C(21) 127.64(12)
C(21)-Sn(1)-O(61) 93.25(10),	C(11)-Sn(1)-C(31) 113.39(12)
C(11)-Sn(1)-O(41) 83.94(10)	C(11)-Sn(1)-O(61) 91.01(10)
C(31)-Sn(1)-O(41) 96.43(10)	C(31)-Sn(1)-O(61) 87.39(10)
C(41)-O(41)-Sn(1) 133.8(2)	C(21)-Sn(1)-O(41) 88.28(10)
C(41)-C(11)-C(12) 117.1(3)	O(11)-Sn(1)-O(41) 174.57(8)
C(41)-C(11)-C(12) 117.1(3)	O(61)-O(61)-Sn(1) 121.49(19)
C(13)-C(12)-C(11) 121.5(3)	C(16)-C(11)-Sn(1) 124.0(3)

Tab. 6.12 : Données cristallographiques et méthodes d'affinement de $\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3\text{OPPh}_3$

Formule empirique	$\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{PSn}$
Poids moléculaire	749.43
Température	273(2) K
Longueur d'onde	0.71073 Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2(1)/n$ (N°.14)
a (Å)	9.7481(11)
b (Å)	29.787(5)
c (Å)	14.704(5)
α	90°
β	98.793(14)°
γ	90°
volume (Å ³)	4219.3(16)
Z	4
Densité calculée (Mg/m ³)	1,377
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,657
Taille du cristal (mm ³)	0,50×0,30×0,30
Intervalle de Θ (°)	2,22-34.24
Réflexions collectées / unique	18353/17529 { $R(\text{int})=0,0988$ }
Facteur de reliabilité final { $I > 2\sigma(I)$ }	$R1=0,2440$, $WR2=0,1286$
Densité électronique résiduelle	0,719 et - 1.662 e.Å ⁻³

6.3 Cas du dérivé $[\text{C}_4\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2]$

La conception et l'élaboration de réseaux de carboxylates d'ammonium obtenus en faisant réagir des acides dicarboxyliques avec des amines suscitent un intérêt considérable dans le domaine de l'ingénierie du cristal (Ballabh et al. [131]; Haynes & Pietersen, [146]; Dziuk et al. [138]). Ces deux types de composés organiques constituent des réactifs de base bien adaptés à la préparation de sels organiques (Dolomanoy et al., [154]). Les composés obtenus présentent des structures variées pouvant conduire, grâce à des interactions non covalentes (liaisons hydrogène, empilement π - π , interactions de types Van der Waals et $\text{C-H} \cdots \pi$) à une grande diversité d'architectures et de topologies. En effet, la richesse des doublets libres et des atomes d'hydrogène des acides dicarboxyliques, des amines et de leurs sels augmentent fortement les possibilités de liaisons et d'interactions (Ivasenko et Perepichka, [147]; Yuge et al., [153]; Lemmerer, [148]). L'étude des interactions entre $\text{C}_4\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2$ et les ligands OPPh_3 et OAsPh_3 a permis d'isoler les complexes suivants:

- $[\text{C}_4\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot 2\text{OPPh}_3]$ (B)
- $[\text{C}_4\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot 2\text{OAsPh}_3]$ (C)

Nous proposons dans ce qui suit l'étude par spectroscopie IR, Raman, Mössbauer et RMN des composés.

6.3.1 Etude par spectroscopie infrarouge

Nous représentons sur les figures suivantes les spectres infrarouges de ces composés. Les attributions des principales bandes des spectres IR sont reportées sur le tableau 6.13. On note sur chacun des spectres basse fréquence de ces composés la présence d'une bande à 200 cm^{-1} attribuée à $\nu_{\text{s}}\text{SnO}$, ce qui montre une coordination entre les oxygènes du carboxylate ou d'un des ligands (OPPh_3 ou OAsPh_3) et les atomes d'étain du squelette SnPh_3 .

Ces spectres indiquent en outre que le squelette SnC_3 est presque plan dans tous ces composés vu l'apparition sur chacune de ces spectres de $\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$ sous forme de trace respectivement à 206 et 205 cm^{-1} .

En ce qui concerne les fréquences supérieures, d'après nos attributions, les bandes

dues à $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ et $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ apparaissent dans les intervalles $1650\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ et $1320\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Les valeurs élevées de $\Delta\nu$ respectivement égales à 330 et 350 cm^{-1} nous permet de conclure que le ligand $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ est bi-unidentate dans ces composées. Nous pouvons alors conclure que dans les structures de ces complexes, l'environnement autour de l'étain est bipyramidal trigonal (Figure 6.4).

6.3.2 Etude par spectroscopie Mössbauer

Les principaux paramètres Mössbauer des complexes A, B, et C sont reportés sur le tableau 6.14. Les spectres Mössbauer de ces complexes révèlent un seul type d'étain de déplacements isomériques respectifs $1,41\text{ mms}^{-1}$ et $1,29\text{ mms}^{-1}$ prouvant la présence d'un site d'étain (IV) organométallique.

Les valeurs de l'éclatement quadripolaire $QS = 3,14$ et $3,35\text{ mms}^{-1}$ toutes supérieures à 3 mms^{-1} sont caractéristiques d'un groupe SnC_3 transcoordiné.

Ces renseignements nous permettent de proposer pour les composés, des structures discrètes avec des butynedioate tétra-unidentate. (Figure 6.4).

Attr	$\nu_{\text{as}}\text{COO}$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}$	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$	$\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$	ν_{SnO}
B	1650F 1580F	1320F	330	262m	206tf	190 f
C	1650F 1560F	1300F	350	262 F	205tf	188 f

Tab. 6.13 : Attribution des principales bandes des spectres de $[\text{C}_4\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2.2\text{OPPh}_3]$ et $[\text{C}_4\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2.2\text{OAsPh}_3]$

Complexes	I.S	Q.S	Γ	A%
B	1,41	3,14	0,96	100
C	1,29	3,35	0,98	100

Tab. 6.13 : Attribution des Principaux paramètres Mössbauer de $[\text{C}_4\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2.2\text{OPPh}_3]$ et $[\text{C}_4\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2.2\text{OAsPh}_3]$

6.3.3 Etude par spectroscopie RMN

RMN ^1H : Sur les spectres de ces complexes on observe un multiplet complexe aux environ de 8 ppm dû aux protons phényliques.

RMN ^{119}Sn : Le spectre RMN de l'étain du composé **B** montre l'existence d'un seul type d'étain de déplacement chimique -162 ppm. Ce qui permet de dire que l'environnement autour de l'étain est bipyramidal trigonal.

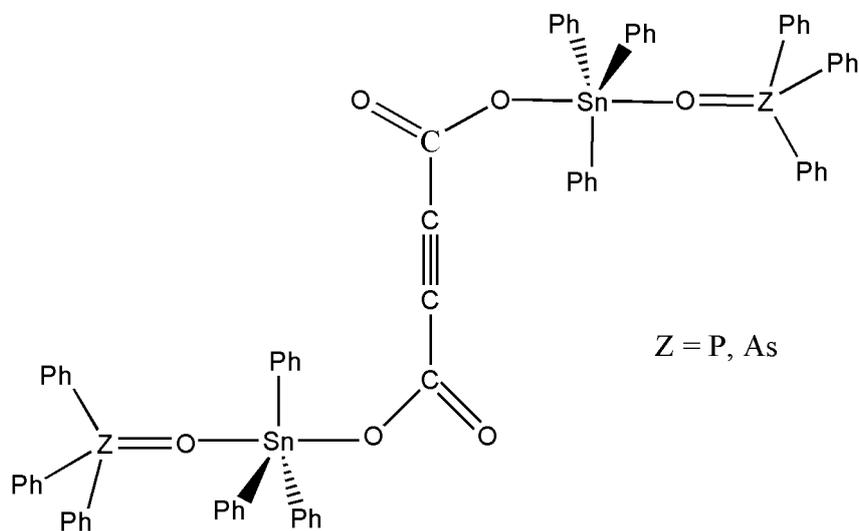


Fig. 6.4 : Structures proposées pour $[\text{C}_4\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot 2\text{OPPh}_3]$ et $[\text{C}_4\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot 2\text{OAsPh}_3]$

Chapitre 7

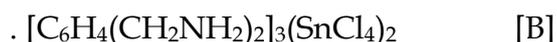
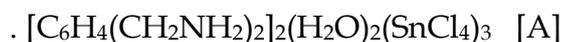
Composés halogénés de l'étain

Quelques complexes de SnX_4 ont été étudiés par spectroscopie infrarouge [280-287]. Des renseignements très intéressantes peuvent être déduits de l'interprétation des données spectroscopiques, notamment la connaissance des isomères (cis ou trans) et aussi l'atome liant des ligands. Tudéla et al. [288] ont proposé des intervalles pour les valeurs du déplacement isomérique suivant l'atome donneur dans les complexes du type SnX_2L (L: ligand O, N, ou S-donneur). Le ligand SCN est souvent N-donneur dans les complexes des métaux de la 1ère série des éléments de transition (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) et S-donneur dans ceux des métaux de la 2ème et de la 3ème série des éléments de transition (Rh, Pd, Ag, Cd, Pt, Hg et Au) [289]. D'autres facteurs, tels que l'état d'oxydation du métal, la nature des autres ligands dans les complexes et les effets stériques influencent aussi le mode de coordination du thiocyanate [300]. La majorité des complexes obtenus avec SnCl_4 ont un environnement octaédrique.

Les amines agissent largement comme ligands sous leur forme neutre ou comme cations stabilisateurs dans leurs formes protonées [295]. Notre groupe, comme d'autres groupes de recherche, s'est concentré depuis des décennies à développer la synthèse de nouveaux composés contenant des sels d'oxacides ou de carboxylates avec des amines [296, 4-24]. Ceci dans le but d'étudier le comportement des oxoanions et des carboxylates comme ligands.

7.1. Complexes bis(aminométhylbenzène) - SnX₄

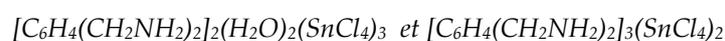
Dans cette partie, dans le but d'étudier la coordination du ligand bis(aminométhylbenzène) avec SnCl₄, une étude spectroscopique a été faite sur les composés [A] et [B] suivants, obtenus par complexation de ce ligand avec SnCl₄.



Les spectres infrarouges [(région 4000-500) cm⁻¹] des composés [A] et [B] sont représentés sur les figures 7.1 et 7.2. Ils se distinguent par des bandes d'absorption caractéristiques pour lesquelles nous proposons les attributions résumées dans le tableau 7.1.

Nombre d'onde (cm ⁻¹) pour A	Nombre d'onde (cm ⁻¹) pour B	Attribution
3009(s)	2890(s)	ν(N-H)
2906(s)	2681(s)	
-	2622(s)	
1591(s)	1596(s)	δ(N-H)
1473(s)	1563(m)	
1370(s)	1513(s)	
-	1478(s)	
-	1374(s)	

Tab. 7.1 : Attribution des principales bandes du spectre infrarouge de



Il nous semble important de noter l'oxydation de SnCl₂ en SnCl₄ dans les deux complexes. Pour A nous proposons une structure discrète consistant d'une part à une transcoordination d'un groupe SnCl₄ interne, respectivement par deux groupes amino de deux molécules de bis(aminométhylbenzène) distinctes. D'autre part, deux SnCl₄ externes en position équatoriale sont chacun coordonnés par l'autre groupe NH₂ de la bis(aminométhylbenzène) et une molécule d'eau. L'environnement autour des centres d'étain est octaédrique (figure 7.3).

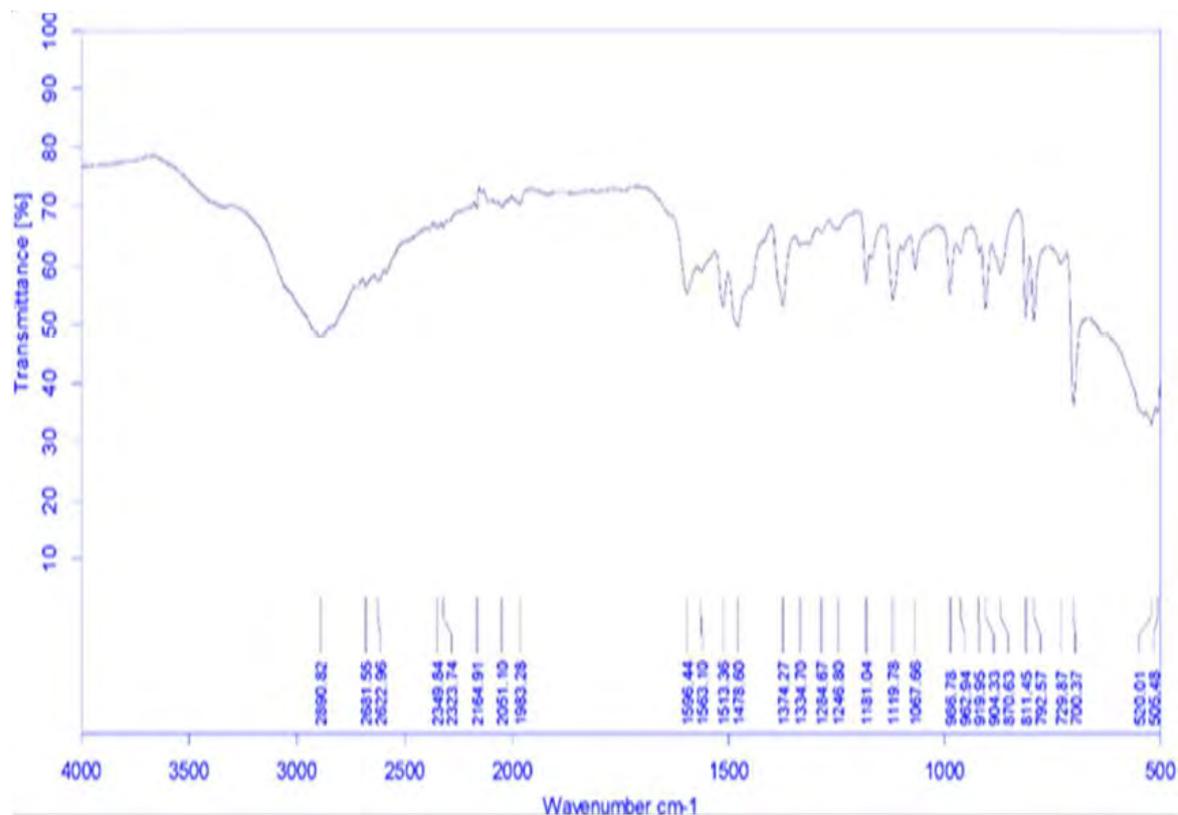


Fig. 7.1 : Spectre infrarouge de $[C_6H_4(CH_2NH_2)_2]_3(SnCl_4)_2$

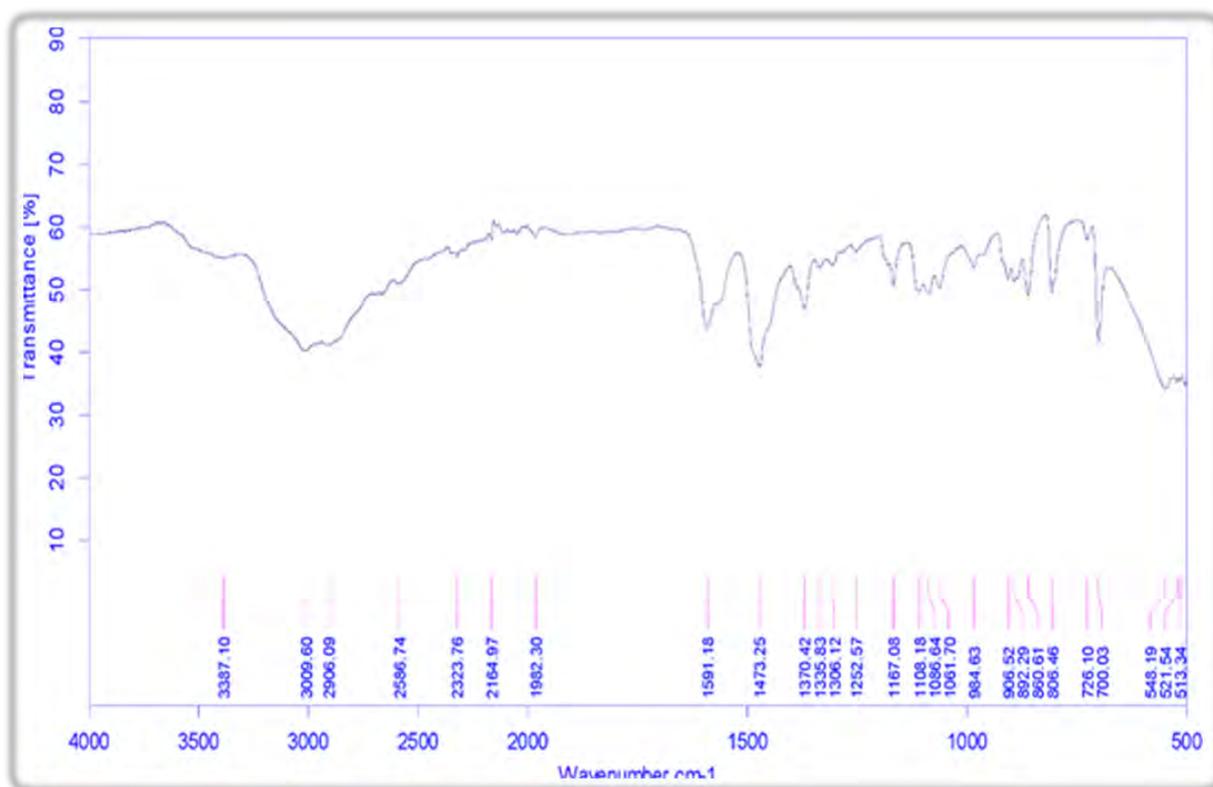


Fig. 7.2 : Spectre infrarouge de $[C_6H_4(CH_2NH_2)_2]_2(H_2O)_2(SnCl_4)_3$

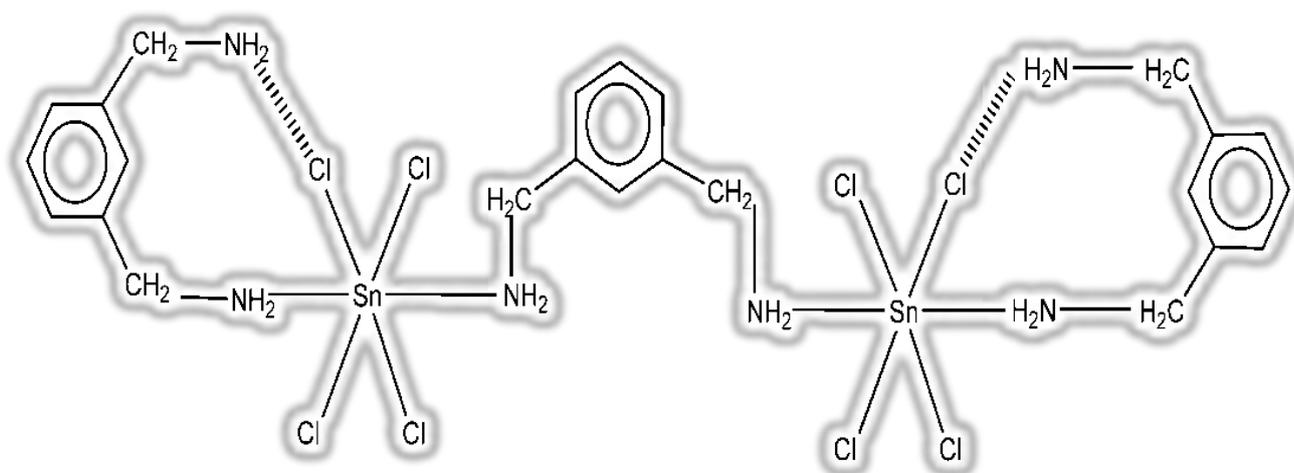


Fig 7.3 : Structure proposée pour $[C_6H_4(CH_2NH_2)_2]_3(SnCl_4)_2$

La structure de B se compose de deux entités métalliques $H_2NCH_2C_6H_4CH_2NH_2SnCl_4$. L'un des groupes amino de la bis(aminométhylbenzène) de chaque entité est monodentate tandis que l'autre est engagé dans une liaison hydrogène de type $NH\dots Cl$. Ces deux entités sont reliées par un ligand bis(aminométhylbenzène) bidentate et pontant, l'environnement autour de l'atome d'étain étant toujours octaédrique (figure 7.4).

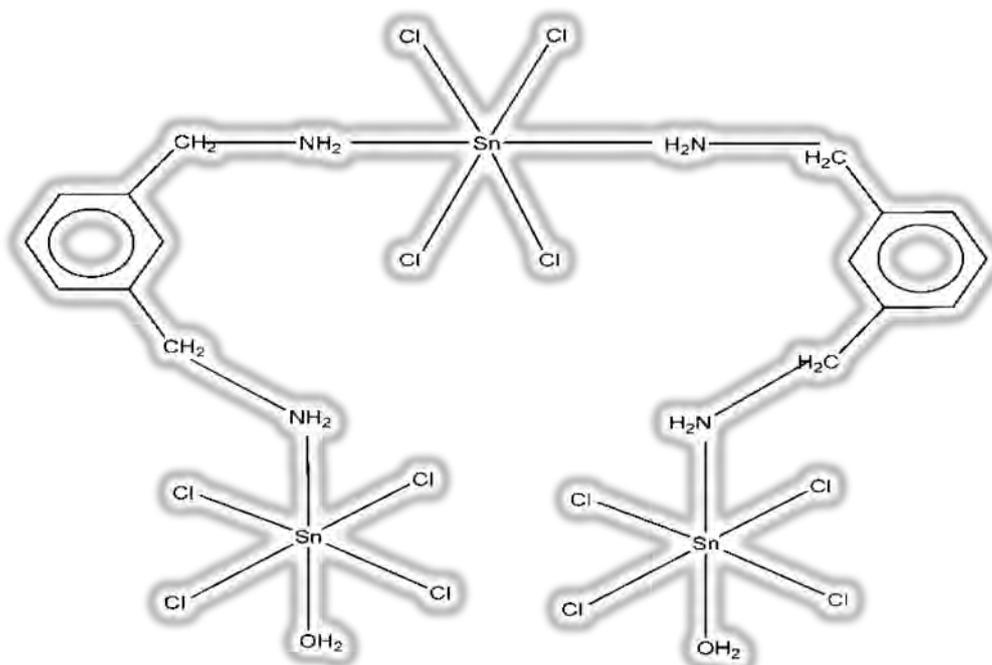


Fig 7.4 : Structure proposée pour $[C_6H_4(CH_2NH_2)_2]_2(H_2O)_2(SnCl_4)_3$

7.2 Etude spectroscopique de $C_6H_4(CH_2NH_3)_2(CH_3COO)_2.SnCl_4.2H_2O$

Le spectre IR (figure 7.5) montre la présence des groupes fonctionnels attendus. Il révèle une bande forte à 1385 cm^{-1} attribuée à ν_{asOCO} et une autre bande forte à 1579 cm^{-1} pour ν_{asOCO} .

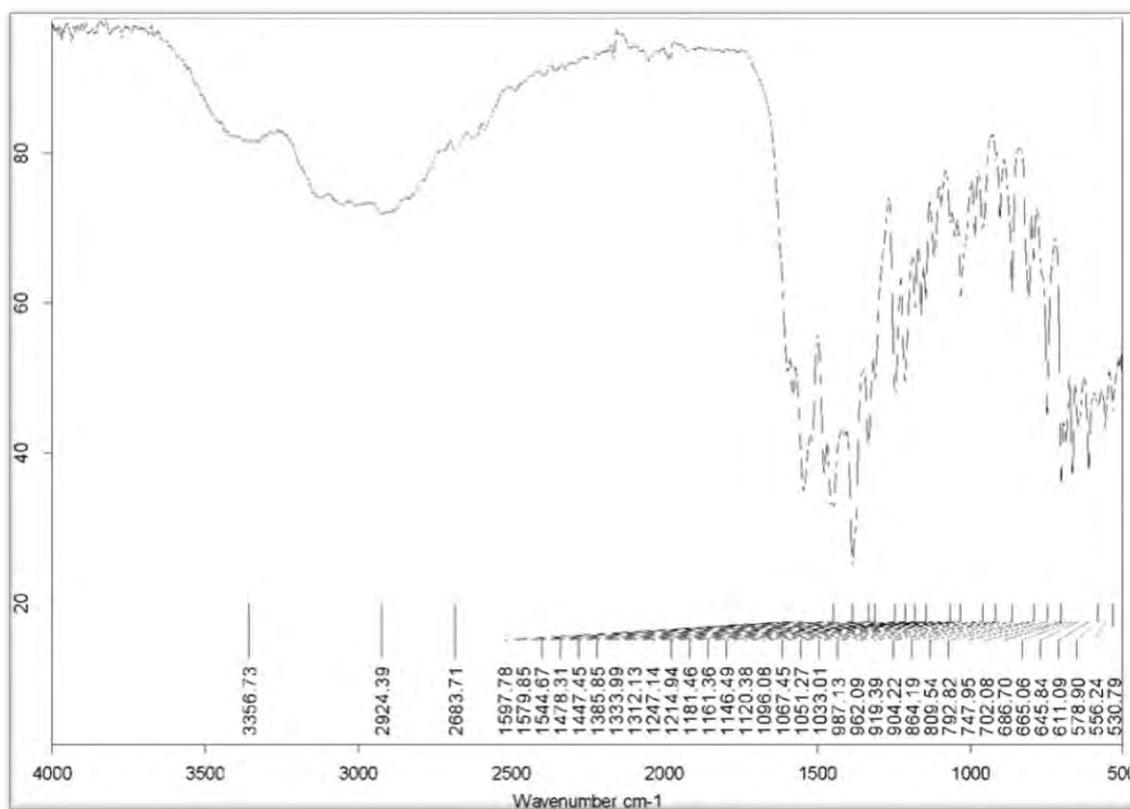


Fig. 7.5: Spectre infrarouge de $C_6H_4(CH_2NH_3)_2(CH_3COO)_2.SnCl_4.2H_2O$

Notons l'oxydation de Sn (II) en Sn (IV) dans le composé. Ceci a déjà été rapporté par notre groupe de recherche [296]. Le composé $SnCl_4.2H_2O$ est connu et se présente sous forme d'isomères cis ou trans. Nous considérons ce composé comme un groupement $SnCl_4.2H_2O$ en liaisons hydrogène de type $O\dots H$ avec $C_6H_4(CH_2NH_3)_2(CH_3CO_2)_2$. Ainsi les anions acétate sont impliqués dans la liaison hydrogène avec le cation et les molécules d'eau coordonnées menant ainsi à la structure discrète rapportée sur la figure 7.6.

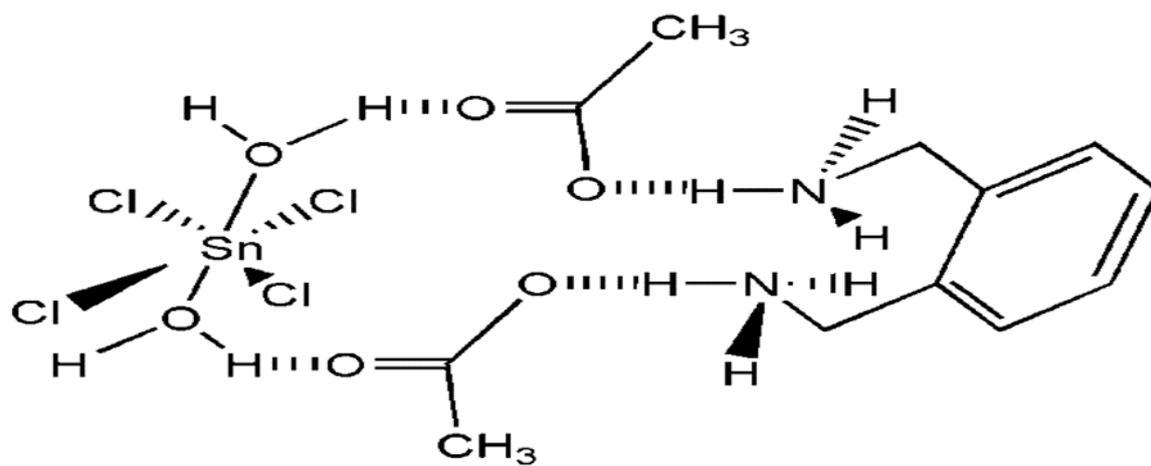


Fig. 7.6 : Spectre infrarouge de $[C_6H_4(CH_2NH_2)_2]_2(H_2O)_2(SnCl_4)_3$

7.3 Complexes de type : Pipz-SnCl₄ et H₂Pipz(NO₃)₂-SnCl₄

La pipérazine et ses dérivés sont couramment utilisés comme ligands. Ils sont aussi capables de coordonner un ou deux centres métalliques. Ils sont aussi utilisés dans leurs formes protonées comme cations stabilisateurs dans la formation de certains sels. Nous étudierons dans cette partie, les interactions entre la pipérazine ou son sel nitrato avec SnX₄ (X = Cl ou Br).

7.3.1 [C₄H₁₂N₂(NO₃)₂.SnCl₄]C₂H₅OH

Le spectre IR (figure 7.6) du complexe ne présente aucune bande d'absorption due aux groupes nitrate libres. Ceci est prouvé par l'absence d'une bande à 1382 cm⁻¹ où l'absorption du nitrate libre est connue [284]. Le complexe présente des bandes autour de 1480, 1300, 1028 cm⁻¹ correspondant à des groupes nitrate monodentates [284]. Les bandes nettes à 937 et 790 cm⁻¹ observées correspondent, respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique (ν₃) et symétrique (ν₁).

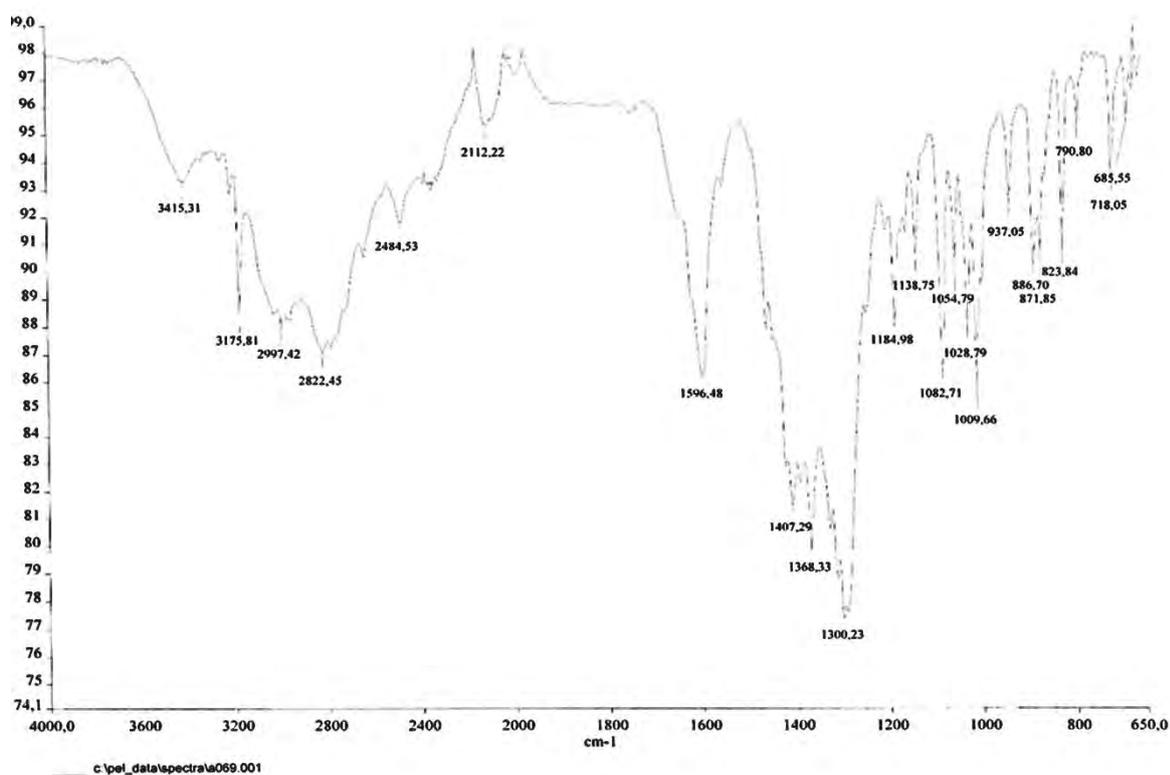


Fig. 7.6: Spectre infrarouge de [C₄H₁₂N₂(NO₃)₂.SnCl₄]C₂H₅OH

La structure proposée pour le complexe $C_4H_{12}N_2(NO_3)_2.SnCl_4.C_2H_5OH$ est un dimère. Elle se compose de deux motifs $C_4H_{12}N_2(NO_3)_2.SnCl_4$ qui sont reliés par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type $NH\dots O$ impliquant le cation H_2Pipz^{2+} . Le nitrate est monodentate et l'environnement autour de l'atome d'étain est octaédrique (figure 7.7).

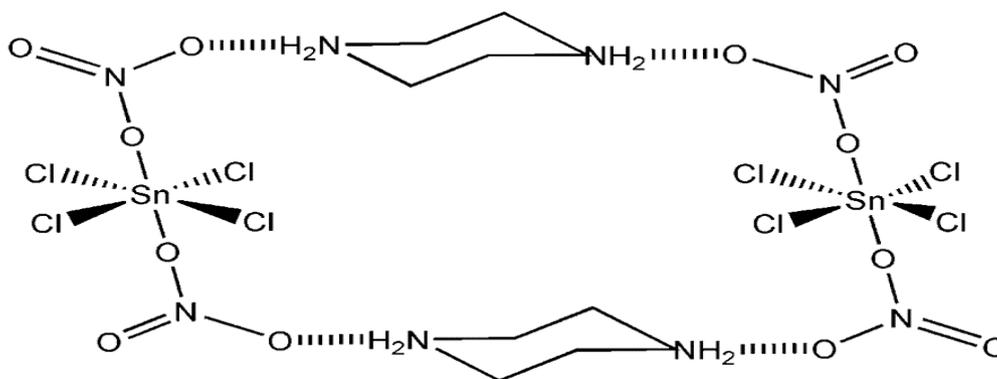


Fig. 7.7: Structure proposée pour $[C_4H_{12}N_2(NO_3)_2.SnCl_4]C_2H_5OH$

7.3.2 $[C_4H_{12}N_2(NO_3, Cl).SnCl_4]1/2CH_3CH_2OH$

Le spectre IR (figure 7.8) du complexe ne présente aucune bande d'absorption due aux groupes nitrate libres. Ceci est prouvé par l'absence d'une bande à 1382 cm^{-1} où l'absorption du nitrate libre est connue [284].

C:\irdata_ALPHA\plasseraud\17\Md71.0

29/11/2017 10:09:39

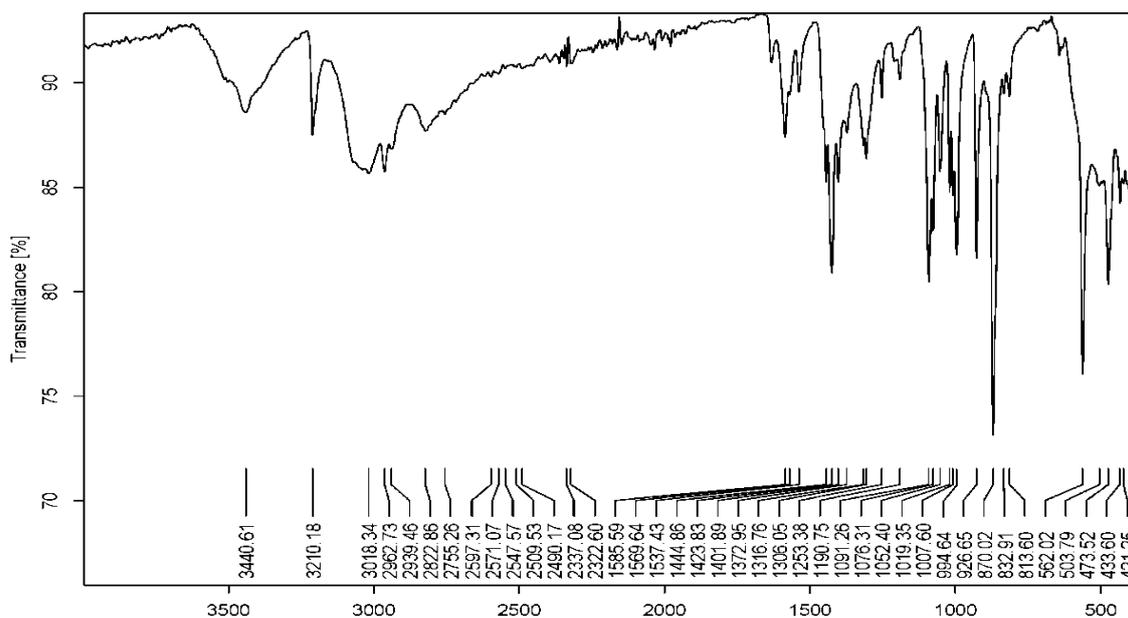


Fig. 7.8: Spectre infrarouge de $[C_4H_{12}N_2(NO_3,Cl).SnCl_4]1/2CH_3CH_2OH$

Le complexe présente des bandes autour de 1444, 1306, 1019 cm^{-1} correspondant à des groupes nitrate monodentates [264]. Les bandes nettes à 926 et 870 cm^{-1} observées correspondent, respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique (ν_3) et symétrique (ν_1).

La structure proposée pour le complexe $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{NO}_3, \text{Cl})\text{SnCl}_5 \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est aussi un dimère. Elle se compose de deux entités $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{NO}_3)\text{SnCl}_5$ qui sont reliées par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type $\text{NH}\dots\text{O}$ impliquant les deux cations $\text{H}_2\text{Pipz}^{2+}$ et les deux oxygènes libres des deux nitrates monodentates. L'environnement autour de l'atome d'étain est toujours octaédrique (figure 7.9).

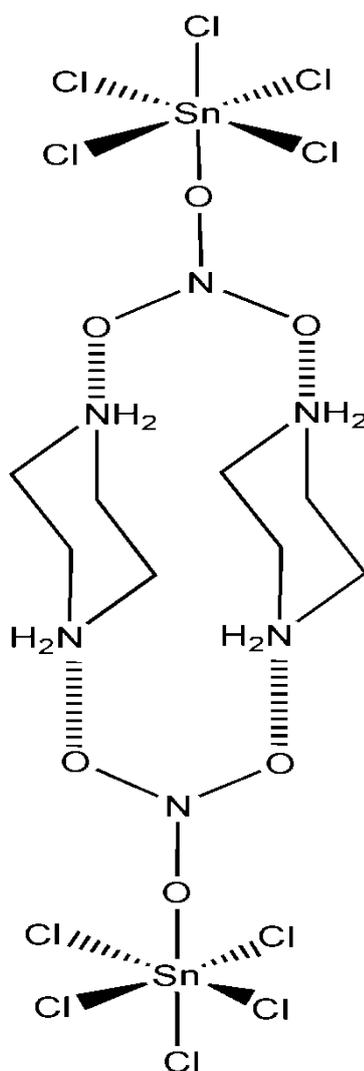


Fig. 7.9: Structure proposée pour $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{NO}_3, \text{Cl})\text{SnCl}_4]1/2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

7.3.3 $\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH} \cdot \text{SnBr}_4$

Ce complexe du bromure d'étain IV avec de la pipérazine a été préparé dans une solution d'éthanol à la température ambiante. Il a été caractérisé par la mesure du point de fusion, par analyse élémentaire et par spectroscopie IR. Le schéma du spectre IR du complexe ($\nu(\text{N-H}) = 3435 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-C}) = 1448 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta(\text{N-H}) = 916 - 864 \text{ cm}^{-1}$) est semblable à celui de la pipérazine libre ($\nu(\text{N-H}) = 3328 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-C}) = 1425 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta(\text{N-H}) = 860 - 816 \text{ cm}^{-1}$), bien que le dédoublement de certaines bandes est observé.

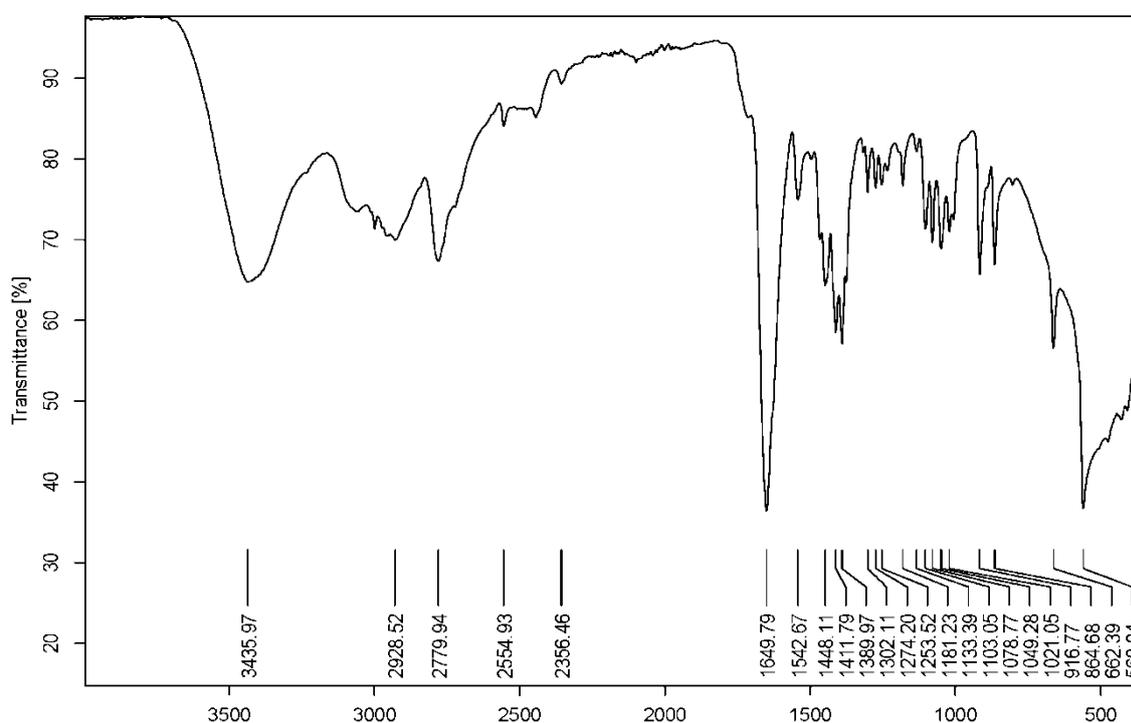


Fig. 7.10: Spectre infrarouge de $\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH} \cdot \text{SnBr}_4$

Des déplacements considérables de la fréquence de vibration d'étirement du groupe NH (ν_{NH}) de pipérazine coordonnée sont observés. Cela montre que le ligand est coordonné à l'ion métallique au moyen de l'atome d'azote du groupe NH [310 - 312]. La structure du complexe $\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH} \cdot \text{SnBr}_4$ se compose de deux entités métalliques $\text{Pipz}_2 \cdot \text{SnBr}_4$. Ces deux entités sont reliées par un ligand Pipérazine grâce à des liaisons hydrogène bifurquées de type N-H.....Br, Br. Les autres ligands Pipérazine sont monodentate et l'environnement autour de l'atome d'étain étant toujours octaédrique (figure 7.11).

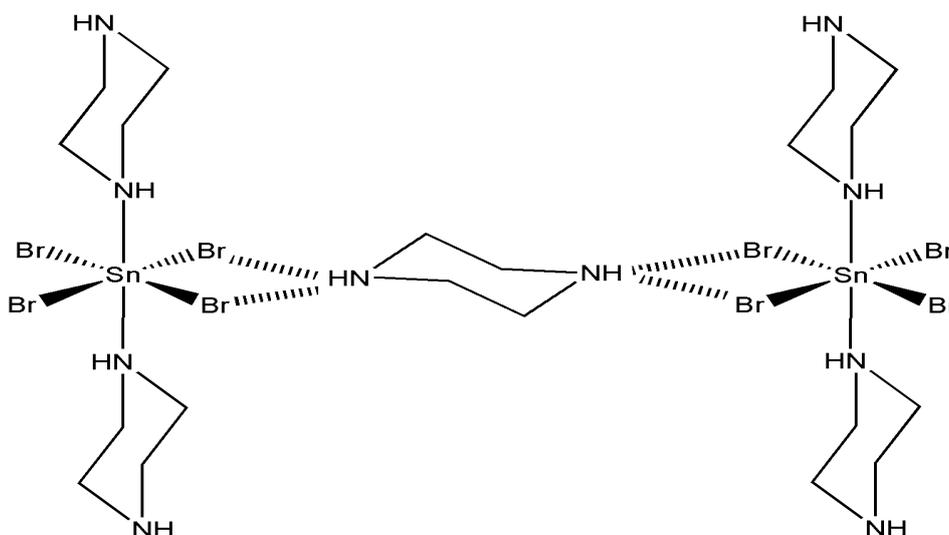


Fig. 7.11: Spectre infrarouge de $\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH} \cdot \text{SnBr}_4$

7.3.4 $\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH} \cdot \text{SnBr}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Contrairement à son homologue $\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH} \cdot \text{SnBr}_4$, ce complexe du bromure d'étain IV avec de la pipérazine a été préparé dans une solution chaude d'éthanol. Il a été caractérisé par la mesure du point de fusion, par analyse élémentaire et par spectroscopie IR.

Le schéma du spectre IR (figure 7.12) du complexe ($\nu(\text{N-H}) = 3387 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-C}) = 1439 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta(\text{N-H}) = 862 - 849 \text{ cm}^{-1}$) est semblable à celui de la pipérazine libre ($\nu(\text{N-H}) = 3328 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-C}) = 1425 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta(\text{N-H}) = 860 - 816 \text{ cm}^{-1}$), bien que le dédoublement de certaines bandes est observé. Des déplacements relativement pas trop importants de la fréquence de vibration d'étirement du groupe NH (νNH) de pipérazine coordonnée sont observés. Cela montre que le ligand n'est pas coordonné comme dans $\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH} \cdot \text{SnBr}_4$ mais engagé dans des liaisons hydrogène fortes de type $\text{NH} \cdots \text{Br}$.

C:\irdata_ALPHA\plasseraud\17\Md34.0

29/11/2017 10:32:18

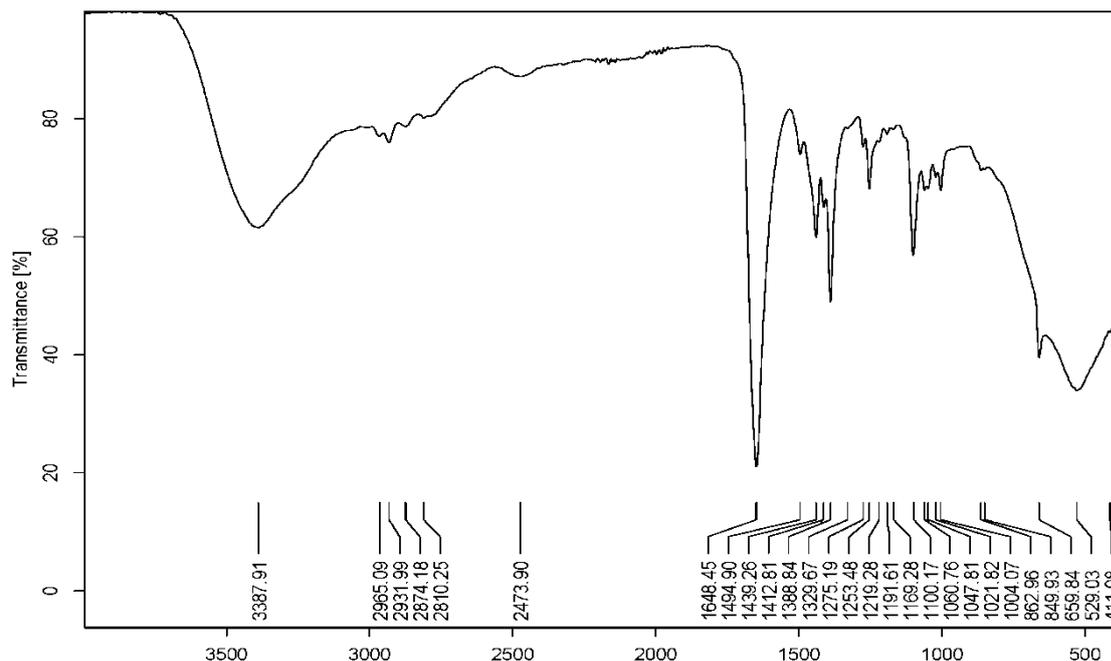


Fig. 7.12: Spectre infrarouge de $\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH}\cdot\text{SnBr}_4\cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

La structure du complexe $\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH}\cdot\text{SnBr}_4\cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ peut se déduire de la précédente ($\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH}\cdot\text{SnBr}_4$) par remplacement des quatre ligands pipérazine coordonnés par des molécules d'éthanol coordinantes. Elle se compose de deux entités métalliques $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\cdot\text{SnBr}_4$. Ces deux entités sont reliées par un ligand Pipérazine grâce à des liaisons hydrogène bifurquées de type N-H.....Br, Br. Les deux autres atomes de Br du squelette SnBr_4 sont engagés des liaisons hydrogène de type N-H.....Br avec les molécules de pipérazine substituées.

Les molécules d'éthanol sont monocoordinantes et l'environnement autour de l'atome d'étain est octaédrique (figure 7.13).

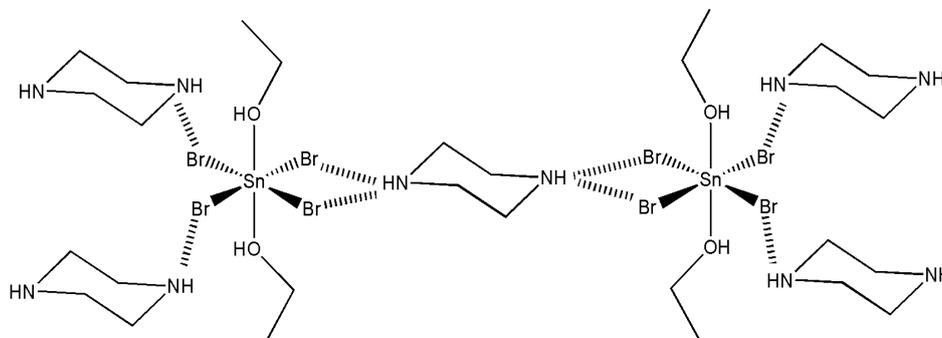


Fig. 7.13: Structure proposée pour $\frac{5}{2} \text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH}\cdot\text{SnBr}_4\cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

7.3.5 $\text{HNC}_6\text{H}_{12}\text{NH}\cdot\text{SnBr}_6$

Le spectre infrarouge du complexe (figure 7.14) se distingue par les bandes d'absorption attendues. La présence de bande large dans la région de 3200 à 3500 cm^{-1} montre que le DABCO est protoné tandis que les modes de vibration de la diamine sont observées dans la plage 1315 cm^{-1} - 1183 cm^{-1} .

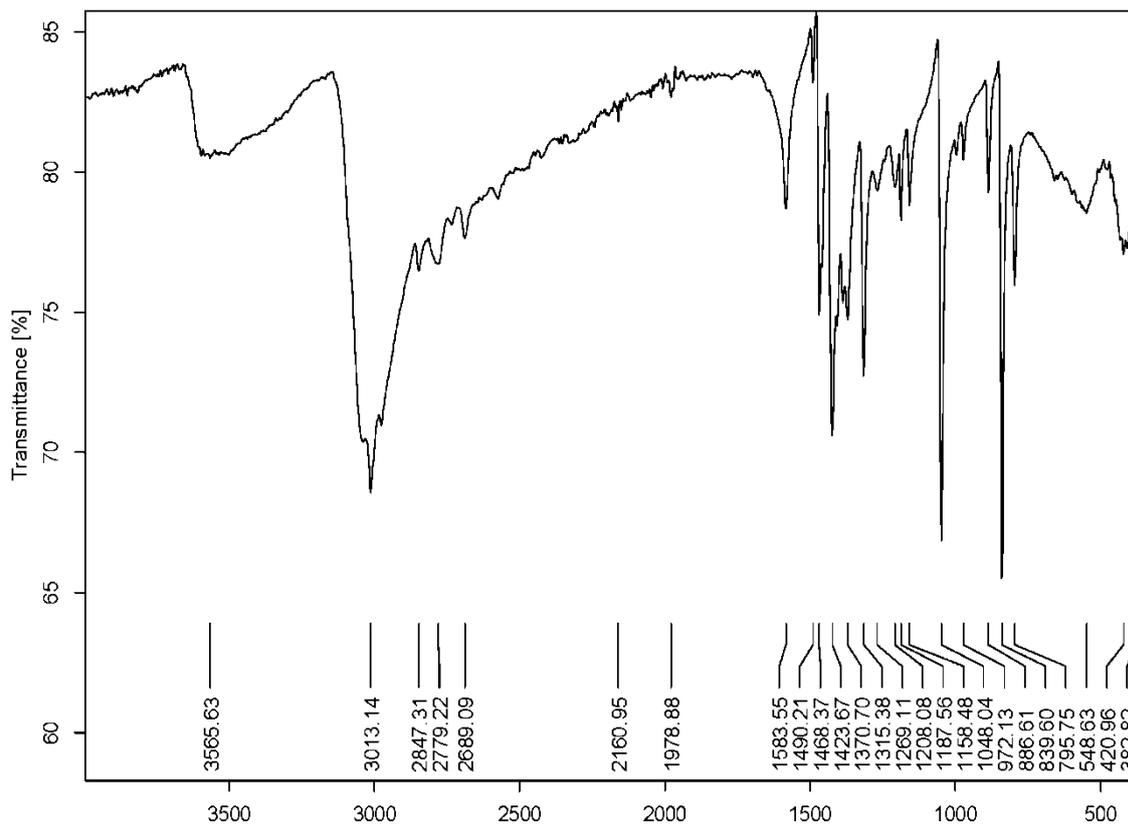


Fig. 7.14: Spectre infrarouge de $\text{HNC}_6\text{H}_{12}\text{NH}\cdot\text{SnBr}_6$

La structure est constituée d'ions hexabromostannate connectés par le biais de liaisons hydrogène de type N-H.....Br .

Il se forme alors comme décrit dans $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{NH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$, un réseau de liaison hydrogène autour de l'ion SnBr_6^{2-} , conduisant à des bandes infinies se propageant suivant les axes.

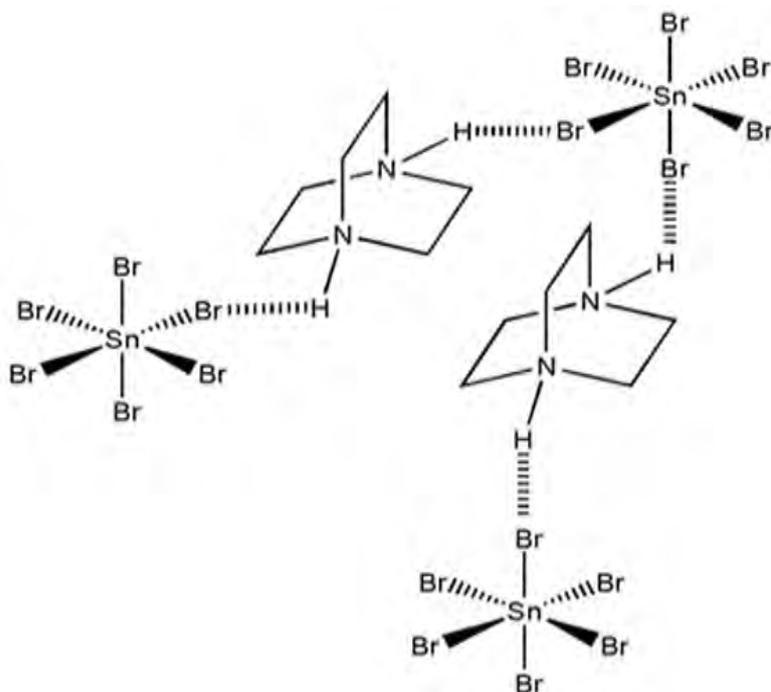


Fig. 7.15: Structure proposée pour $\text{HNC}_6\text{H}_{12}\text{NH}\cdot\text{SnBr}_6$

7.3.6 Complexe $\text{SnSO}_4\text{Cl}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NC}_6\text{H}_{12}\text{N}$

La synthèse de solides microporeux est d'un intérêt considérable en raison de leurs multiples applications en catalyse [299-302]. Dans ces matériaux, la plupart d'entre eux sont des silicates et phosphates. De gros efforts ont également été déployés pour synthétiser d'autres composés tels que les arsénites, les phosphites, les sélénites et les germanites.

Récemment, un intérêt considérable a été porté à l'étude des sulfates de métaux hybrides organique-inorganique. Rao et al. [303] ont mis en évidence les premiers membres de la famille de sulfates de cadmium en présence d'amines organiques.

A notre connaissance, aucun sulfate d'étain hybride organique-inorganique avec un centre stannique octaédrique et un DABCO coordonnant n'a été jusqu'à présent signalée. Par contre, le composé $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14}][\text{SnCl}_2\text{SO}_4]$ isolé par Y. Wang et al., [304]. Nous présentons dans ce qui suit, l'étude spectroscopique de $\text{SnSO}_4\text{Cl}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NC}_6\text{H}_{12}\text{N}$. Le spectre IR du complexe (figure 7.16) présente des bandes caractéristiques dans les régions 891 cm^{-1} - 1042 cm^{-1} et 1053 cm^{-1} - 1244 cm^{-1} en raison des groupes sulfate

[264]. Les bandes à 3045 cm^{-1} et 3154 cm^{-1} sont attribuées à νNH_2 .

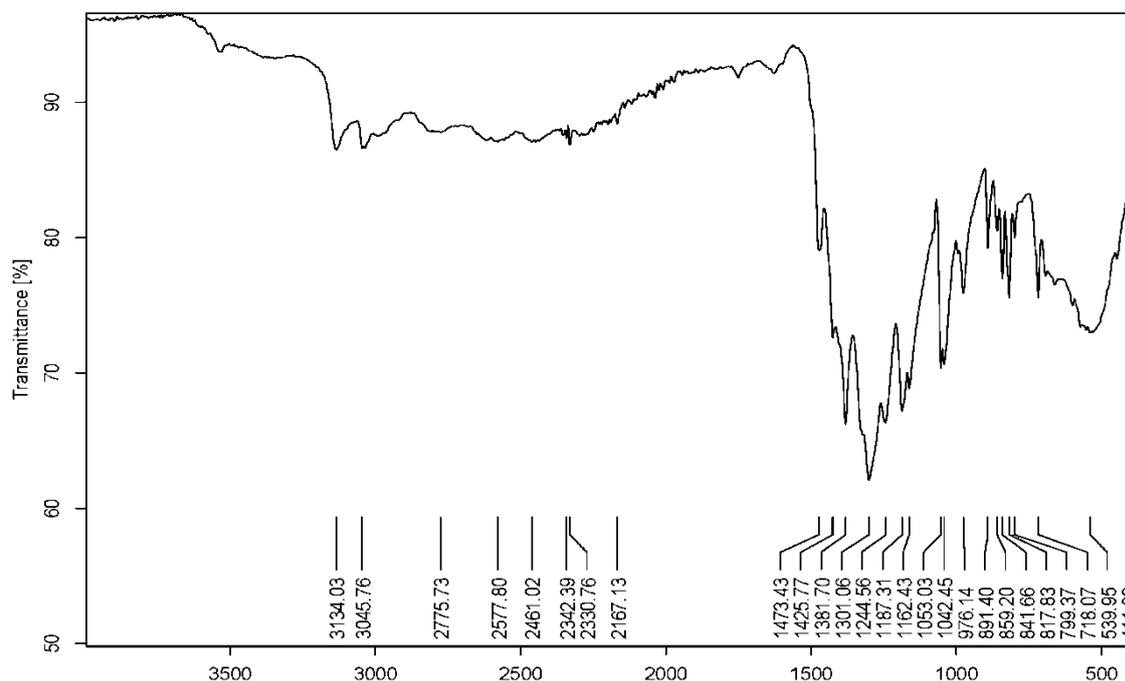


Fig. 7.16: Spectre infrarouge de $\text{SnSO}_4\text{Cl NH}_2.\text{NC}_6\text{H}_{12}\text{N}$

L'absence de bandes larges dans les régions de 3200 à 3500 cm^{-1} montre que le DABCO n'est pas protoné tandis que les modes de vibration de la diamine sont observés dans la plage 1300 cm^{-1} – 1650 cm^{-1} .

La structure proposée est une chaîne linéaire composée de $\text{SnO}_2\text{ClNH}_2\text{DABCO}$ trans-bipyramidal trigonal reliée par des sulfates tétraédriques (figure 7.17).

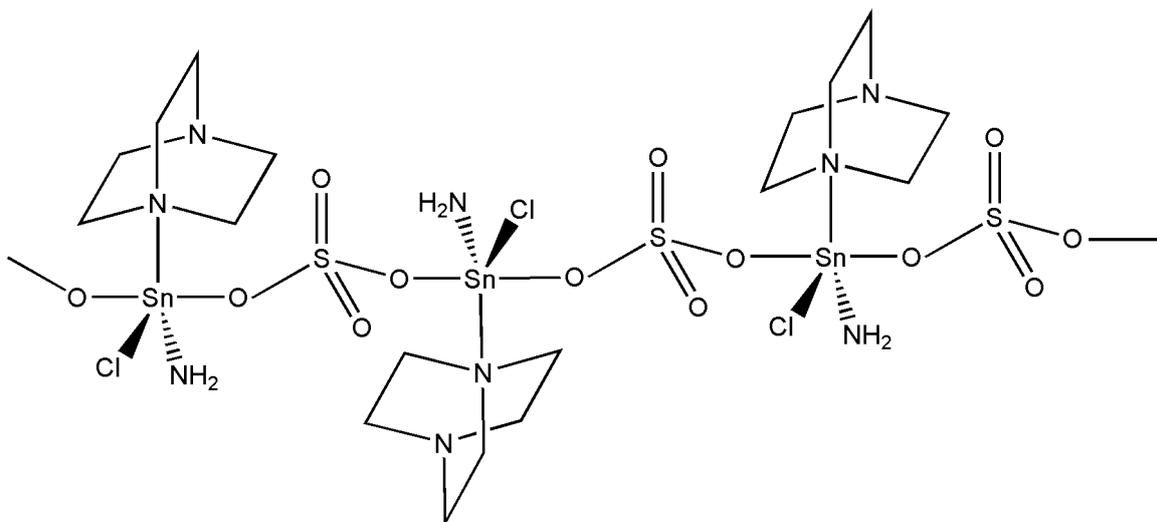


Fig. 7.17: Structure proposée pour $\text{SnSO}_4\text{Cl NH}_2.\text{NC}_6\text{H}_{12}\text{N}$

7.3.7 Etude cristallographique de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{NH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$

Nous avons déjà synthétisé dans notre laboratoire les composés $(\text{Me}_4\text{N})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{Me}_4\text{NCl}_5$ [308], $(\text{Me}_4\text{N})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{Me}_4\text{NSnCl}_5$ [309] et plusieurs complexes de SnX_4 avec des oxoanions et montré que l'environnement autour de l'étain est octaédrique. L'obtention de composés hydriques organique-inorganiques a pendant longtemps été un challenge à cause de leur structure bidimensionnelle mais aussi à cause de leurs importantes propriétés magnétiques et électriques [308, 309]. Nous proposons dans ce qui suit une description de leur structure du dérivé $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{NH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$ déterminée par diffraction aux rayons.

Les données cristallographiques sont reportées sur le tableau 7.2. L'unité asymétrique est représentée et le schéma de numérotation cristallographique utilisé dans le texte et dans les tables sont représentées sur la figure 7.18. Les principaux angles et distances inter atomiques sont reportés dans les tableaux 7.3 et 7.4.

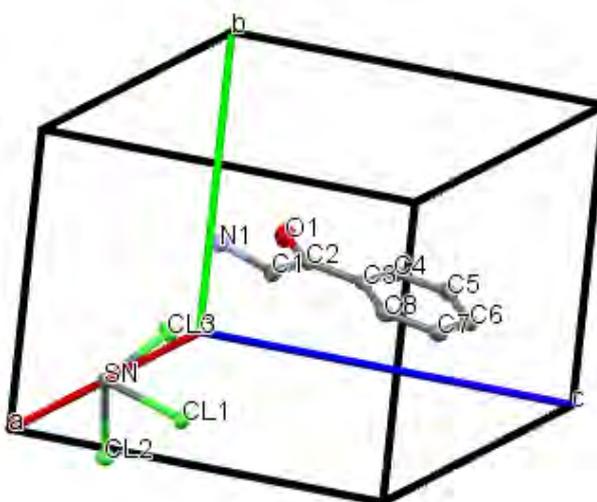


Fig. 7.18: Unité asymétrique et schéma de numérotation cristallographique de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{NH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$

Les unités dans les mailles adjacentes interagissent par les biais de liaisons hydrogène. La structure est constituée d'ions hexachlorostannate connectés par le biais de liaisons hydrogène.

Il se forme un réseau de liaison hydrogène autour de l'ion SnCl_6^- , conduisant à des bandes infinies se propageant suivant les axes.

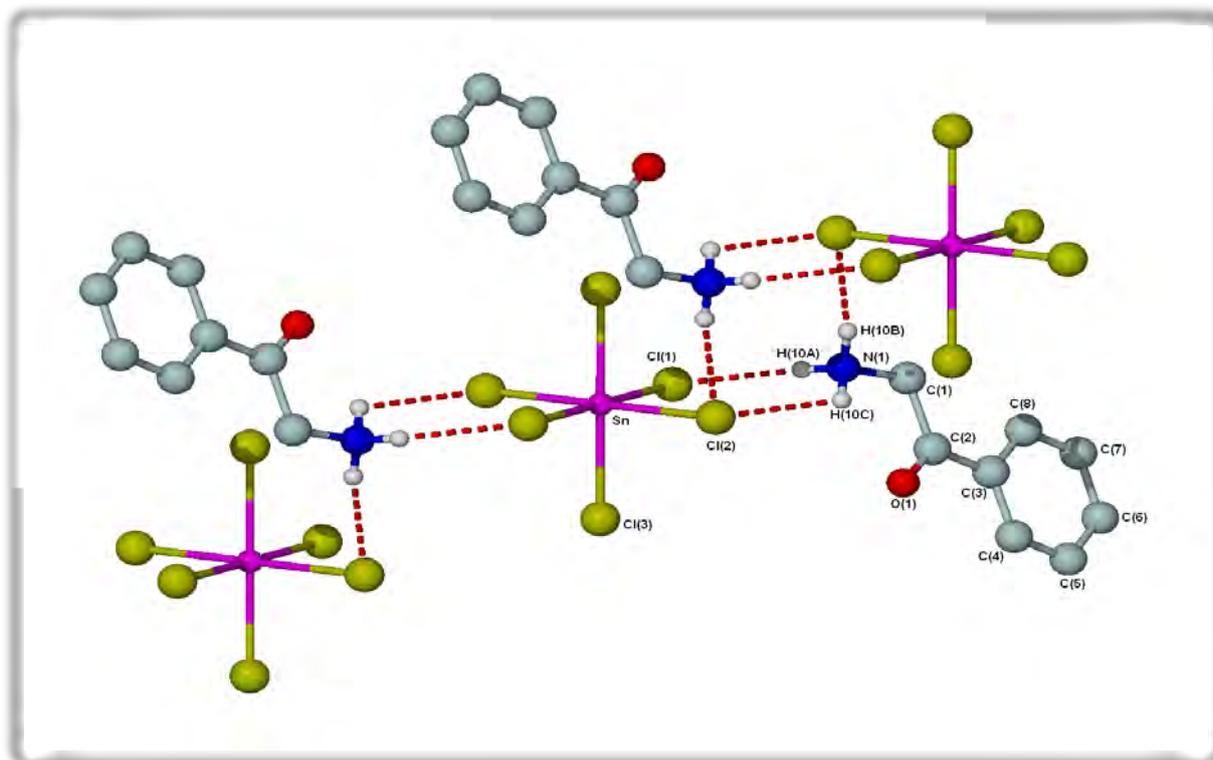


Fig. 7.19: Structure de $[C_6H_5COCH_2NH_3]_2[SnCl_6]$ montrant le schéma de numérotation

Les liaisons Sn-Cl sont deux à deux identiques [Sn-Cl(1)=Sn-Cl(1)#1=2.4386(1) Å : Sn-Cl(2) = Sn-Cl(2)#1= 2.4467(4) Å : Sn-Cl(3)= Sn-Cl(3)#1=2.4107(4) Å]. Les angles de liaisons sont de l'ordre de 180° entre les liaisons axiales : [Cl(1)#1-Sn-Cl(1) 180.00(3)° ; Cl(2)#1-Sn-Cl(2) 180.000(19)° ; Cl(3)#1-Sn-Cl(3) 180.000(11)°] et 90° entre les liaisons équatoriales successives et aussi entre une liaison équatoriale et une liaison axiale [parmi de tels angles on peut citer Cl(1)-Sn-Cl(2) 91.071(12)° ; Cl(1)-Sn-Cl(3) 89.722(13)° ; Cl(2)-Sn-Cl(3) 89.970(13)°].

Les quatre atomes de chlores coplanaires de l'ion $[SnCl_6]^{2-}$ à savoir : (Cl(1),Cl(1)#1, Cl(2) et Cl(2)#1) sont liés par de très fortes liaisons hydrogène et les valeurs des distances Cl...H sont : [Cl(1)-H(10A) = Cl(1)#1-H(10A) = 2,486 Å et Cl(2)-H(10B) = Cl(2)#1-H(10B) = 2,486 Å]. L'atome d'oxygène de l'ion $[C_6H_5COCH_2NH_3]^+$ n'est pas coordonné à l'atome d'étain, cependant, on peut considérer qu'il est lié par liaison hydrogène à H(10C) [O(1)-H(10C) 2.093 Å]. Les différents motifs constitués de molécules de $C_6H_5COCH_2NH_3]_2[SnCl_6]$ sont liés par un pont hydrogène de type N-H(10C)...Cl(2), La distance entre H(10C) et Cl(2) est 2,730 Å. Ce qui permet de dire que la structure globale est constituée de molécules de $[C_6H_5COCH_2NH_3]_2[SnCl_6]$

connectées entre elles par des ponts hydrogène. Les différentes bandes sont maintenues ensemble par le biais d'interaction de type π - π , ce qui engendre une structure tridimensionnelle infinie.

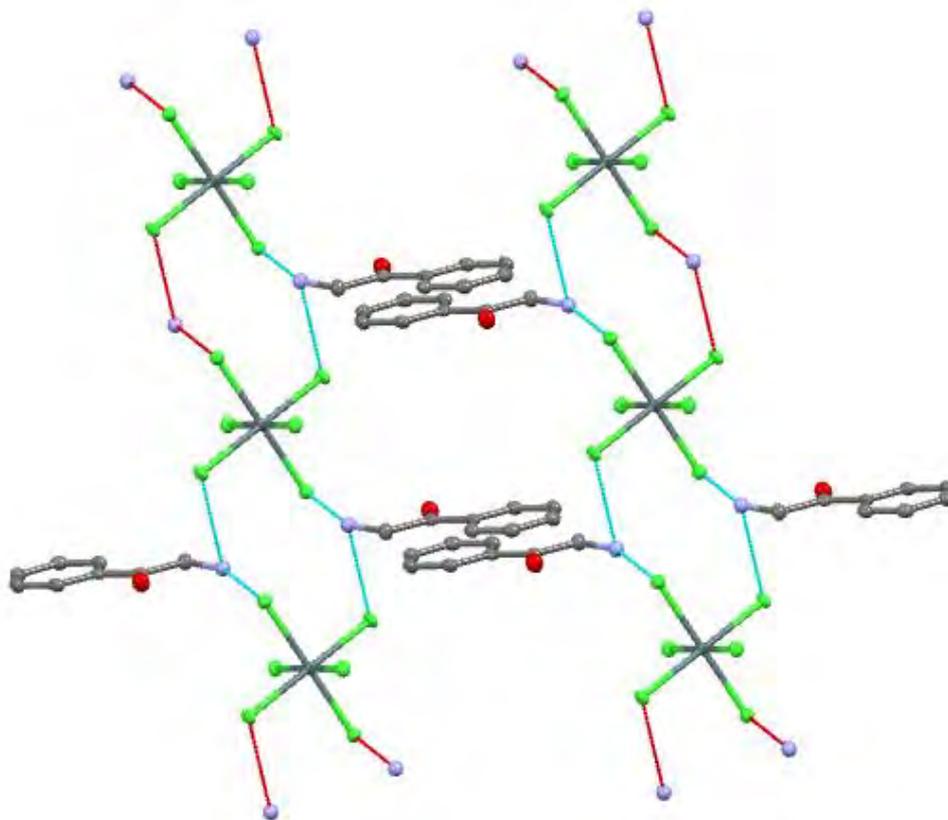


Fig. 7.20: Agencement tridimensionnel de $[C_6H_5COCH_2NH_3]_2[SnCl_6]$

Tab. 7.2 : Données cristallographiques et méthodes d'affinement de $[C_6H_5COCH_2NH_3]_2[SnCl_6]$

Formule empirique	$C_{16}H_{20}O_2N_2Cl_6Sn$
Poids moléculaire	269.7
Température	273(2) K
Longueur d'onde	0.71069 Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 21/c
a (Å)	8.761(3)
b (Å)	17.363(5)
c (Å)	17.752(5)
α	90°
β	109.73(2) °
γ	90°
volume (Å ³)	2541.9(13)
Z	4
Densité calculée (Mg/m ³)	1.503
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.037
Taille du cristal (mm ³)	0.32 × 0.30 × 0.26
Intervalle de Θ (°)	2.63 – 27.52
Réflexions collectées / unique	64958 / 5835 {R (int) Π 0.039}
Facteur de reliabilité final {I > 2 σ (I)}	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0944 {5667}
Densité électronique résiduelle	0.870 and -0.774 e.Å ⁻³

Tab. 7.3 : Principales distances inter atomiques
 [C₆H₅COCH₂NH₃]₂[SnCl₆] en (Å)

Sn-Cl(3)#1	2.4107(4)
Sn-Cl(3)	2.4107(4)
Sn-Cl(3)#1	2.4386(4)
Sn-Cl(1)	2.4386(4)
Sn-Cl(2)	2.4467(4)
Sn-Cl(2)#1	2.4467(4)
O(1)-C(2)	1.215(2)
N(1)-C(1)	1.483(2)
N(1)-H(10A)	0.83(3)
N(1)-H(10B)	0.86(3)
N(1)-H(10C)	0.87(3)
C(1)-C(2)	1.524(2)
C(2)-C(3)	1.478(2)
C(3)-C(8)	1.394(2)
C(3)-C(4)	1.399(2)
C(4)-C(5)	1.381(2)
C(5)-C(6)	1.380(2)
C(6)-C(7)	1.388(2)

Tab. 7.4 : Principaux angles de liaison de
 [C₆H₅COCH₂NH₃]₂[SnCl₆] en (°)

Cl(3)#1-Sn-Cl(3)	180.000(11)
Cl(3)#1-Sn-Cl(1)	89.722(13)
Cl(3)-Sn-Cl(3)#1	90.278(13)
Cl(3)#1-Sn-Cl(1)	90.278(13)
Cl(3)-Sn-Cl(1)	89.722(13)
Cl(1)#1-Sn-Cl(1)	180.00(3)
Cl(3)#1-Sn-Cl(2)	90.030(13)
Cl(3)-Sn-Cl(2)	89.970(13)
Cl(1)#1-Sn-Cl(2)	88.929(13)
Cl(1)-Sn-Cl(2)	91.071(12)
Cl(3)#1-Sn-Cl(2)#1	89.970(13)
Cl(3)-Sn-Cl(1) #1	90.030(13)
Cl(1)#1-Sn-Cl(2) #1	91.071(13)
Cl(1)-Sn-Cl(2) #1	88.929(13)
Cl(2)-Sn-Cl(2)#1	180.000(19)

Opération de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents #1-X-y-z

Conclusion

Les nouveaux complexes obtenus ont les structures discrètes ou polymériques. Dans ces structures, les diamines se comportent comme ligand bidentate ou monodentate et impliquées dans des liaisons hydrogène. L'oxydation de SnCl_2 en SnCl_4 est également remarquable. Nous avons en outre déterminé par diffraction aux rayons X la structure de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{NH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$ et avons montré qu'elle est une bande infinie contenant des anions $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ octaédriques liés entre eux par des liaisons hydrogènes entre chlore et hydrogène de l'ion ammonium stabilisateur.

Chapitre 8

Composés contenant des métaux de transition

Plusieurs recherches sont menées sur le comportement des ligands azotés dans les complexes des métaux de la première série des éléments de transition (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) ainsi que dans ceux des métaux de la deuxième et de la troisième série des éléments de transition (Rh, Pd, Ag, Cd, Pt, Hg et Au) [309]. Des facteurs, tels que l'état d'oxydation du métal, la nature des autres ligands dans les complexes et les effets stériques peuvent influencer le mode de coordination du ligand azoté [310]. La complexation des éléments f avec des ligands multidentates a été largement étudiée [311-315]. La majorité des polymères de coordination à base de terres rares sont préparés à partir de ligands organiques rigides et de faible denticité. Les lanthanides montrant peu de préférence quant à leur nombre ou géométrie de coordination, la structure finale du complexe reste, dans ces cas, très difficile à prévoir.

Nous avons pu synthétiser des complexes à ligands diazotés ou carboxylato avec des halogénures métalliques.

8.1 Complexes ligands diazotés - MX_n ($n = 2$ ou 3)

Dans le but d'étudier la coordination des ligands diazotés, une étude spectroscopique a été faite sur les composés suivants (obtenus par complexation de ces ligands avec ZnCl_2 , ZnBr_2 , HgCl_2 et PrCl_3).

8.1.1 $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)_2(HgCl_2)_3].1/4C_6H_4(CH_2NH_2)_2.2.2H_2O$

Sur le spectre infrarouge de ce complexe (Figure 8.1), nous attribuons les bandes à 3248 cm^{-1} , 3210 cm^{-1} , 3129 cm^{-1} à $\nu(N-H)$ et celles à 1563 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} et 1451 cm^{-1} à $\delta(N-H)$.

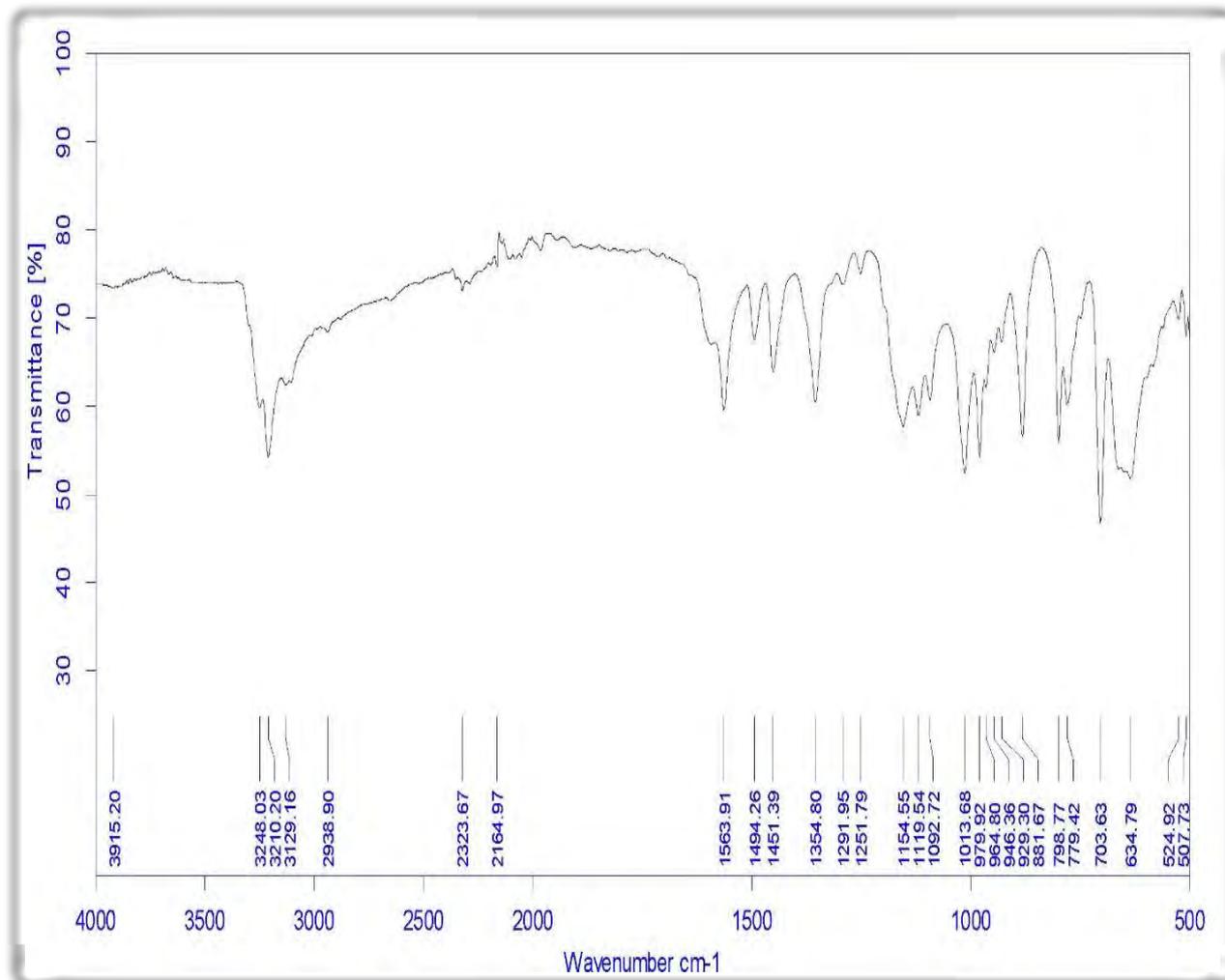


Fig. 8.1 : Spectre infrarouge de $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)_2(HgCl_2)_3].1/4C_6H_4(CH_2NH_2)_2.2.2H_2O$

La structure proposée pour le composé est discrète avec deux types de mercure comme centres métalliques. L'un des Hg a un environnement linéaire et les deux autres ont un environnement tétraédrique. La diamine quant à elle, se comporte comme un ligand monocoordinant impliqué dans la liaison hydrogène avec des atomes de chlore. Les deux entités mercuriques $H_2NCH_2C_6H_4CH_2NH_2HgCl_2$ sont reliées par un pont constitué par la troisième molécule de $HgCl_2$.

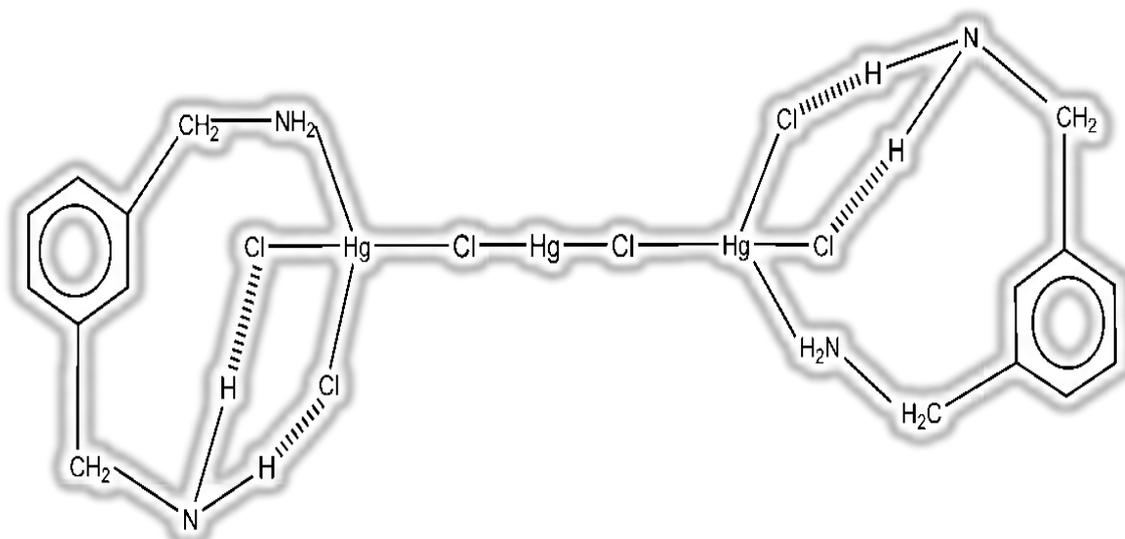


Fig. 8.2 : Structure proposée pour $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)_2(HgCl_2)_3] \cdot 1/4C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot 2H_2O$

8.1.2 $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)(ZnCl_2)]$

Sur le spectre infrarouge de $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)(ZnCl_2)]$ (Figure 8.3), nous attribuons les bandes à 3284 cm^{-1} , 3237 cm^{-1} , 3130 cm^{-1} et 3063 cm^{-1} à $\nu(N-H)$ et celles à 1593 cm^{-1} , 1571 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} et 1478 cm^{-1} à $\delta(N-H)$.

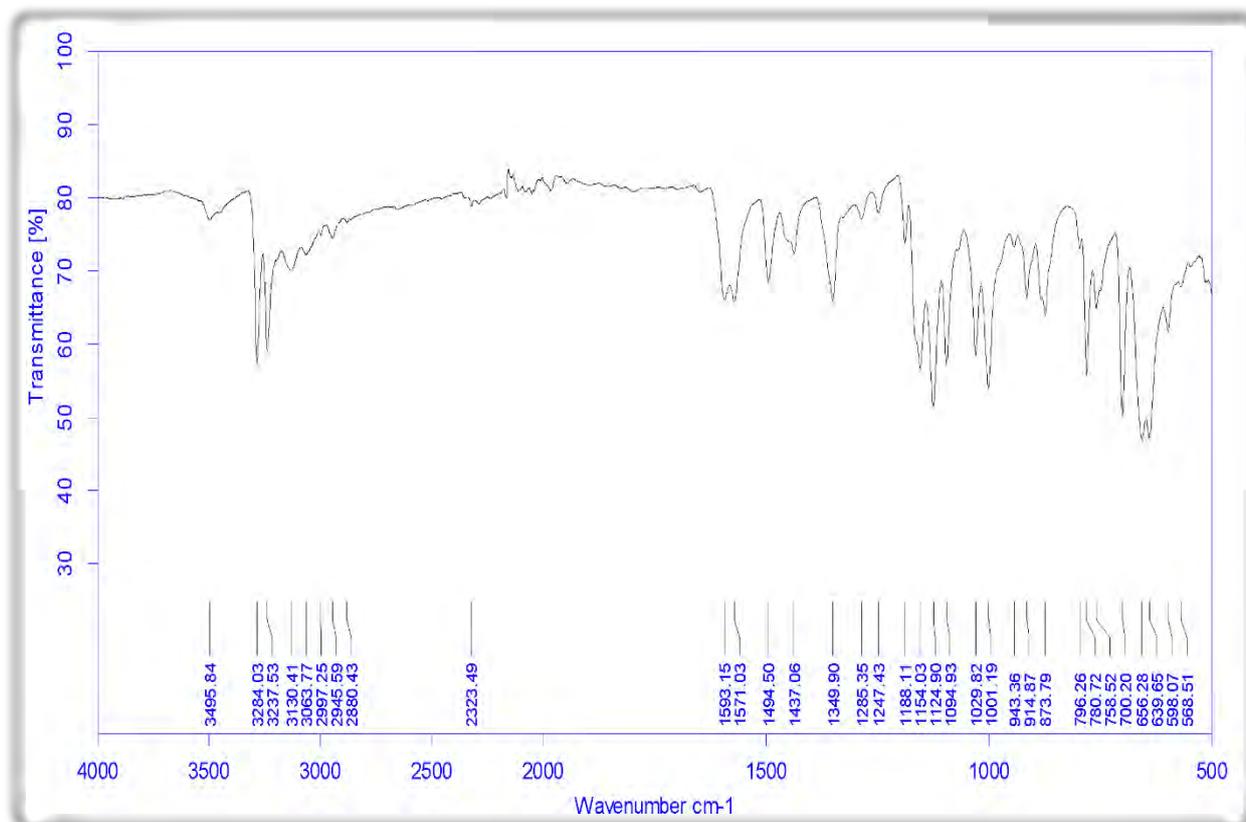


Fig. 8.3: Spectre infrarouge de $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)(ZnCl_2)]$

La structure proposée pour ce composé est un dimère avec une diamine bidentate coordonnant deux molécules de ZnCl_2 . Ceci conduit à un environnement tétraédrique autour des atomes de zinc. (Figure...)

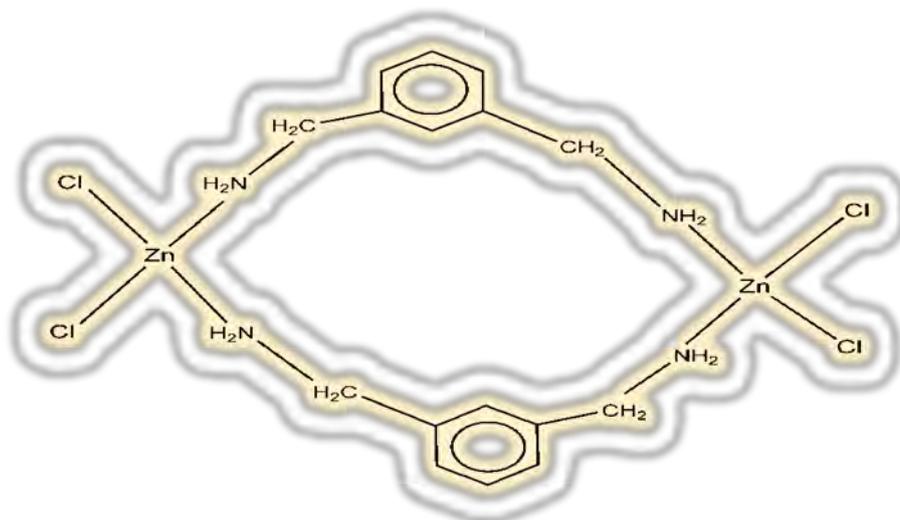


Fig. 8.4 : Structure proposée pour $[(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)(\text{ZnCl}_2)]_2$

8.1.3 $[(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)(\text{ZnBr}_2)_3]$

Sur le spectre infrarouge du complexe du Brome (Figure 8.5), nous attribuons les bandes à 3548 cm^{-1} , 3435 cm^{-1} , 3282 cm^{-1} et 3231 cm^{-1} à $\nu(\text{N-H})$ et celles à 1578 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} et 1428 cm^{-1} à $\delta(\text{N-H})$.

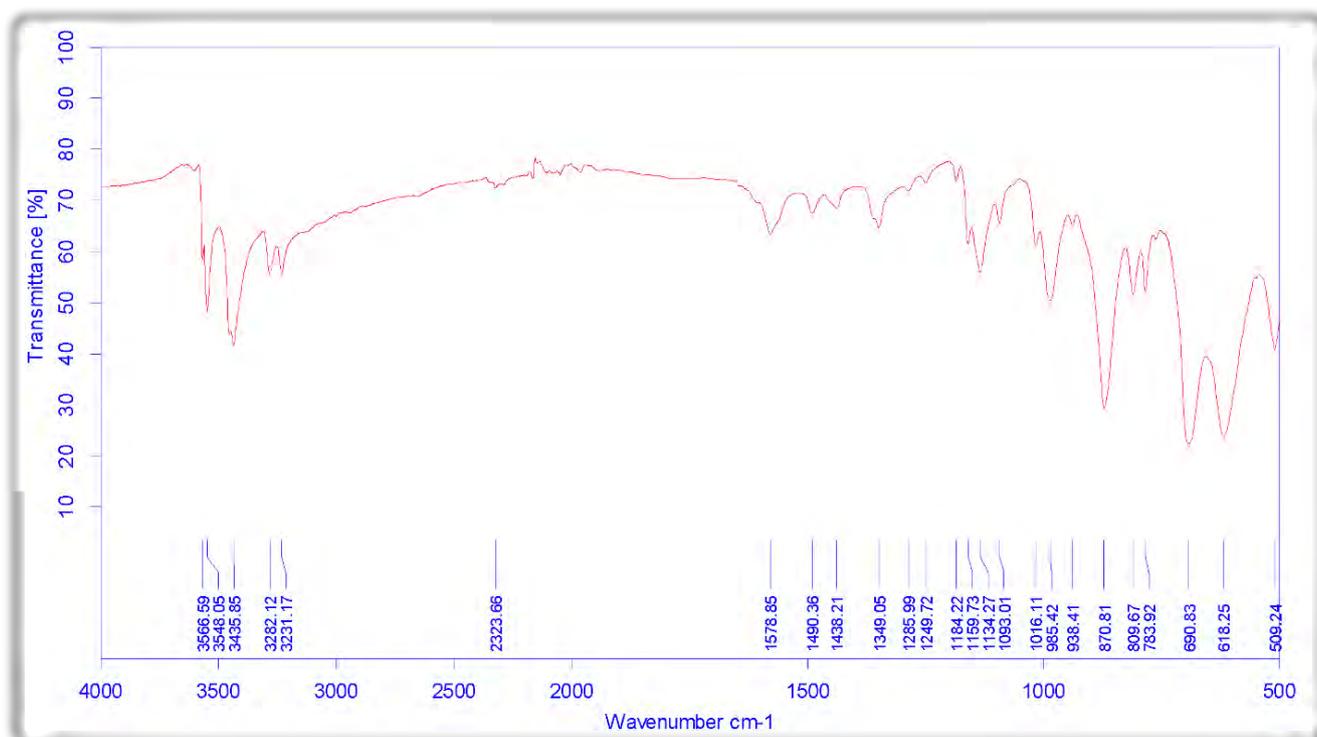


Fig. 8.5: Spectre infrarouge de $[(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)(\text{ZnBr}_2)_3]$

La structure proposée pour le composé $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)(ZnBr_2)_3]$ est discrète avec un ligand bis(aminométhylbenzène) bidentate et des ponts Br. L'environnement autour du centre métallique est trigonal pour l'un des atomes de zinc et tétraédrique pour l'autre.

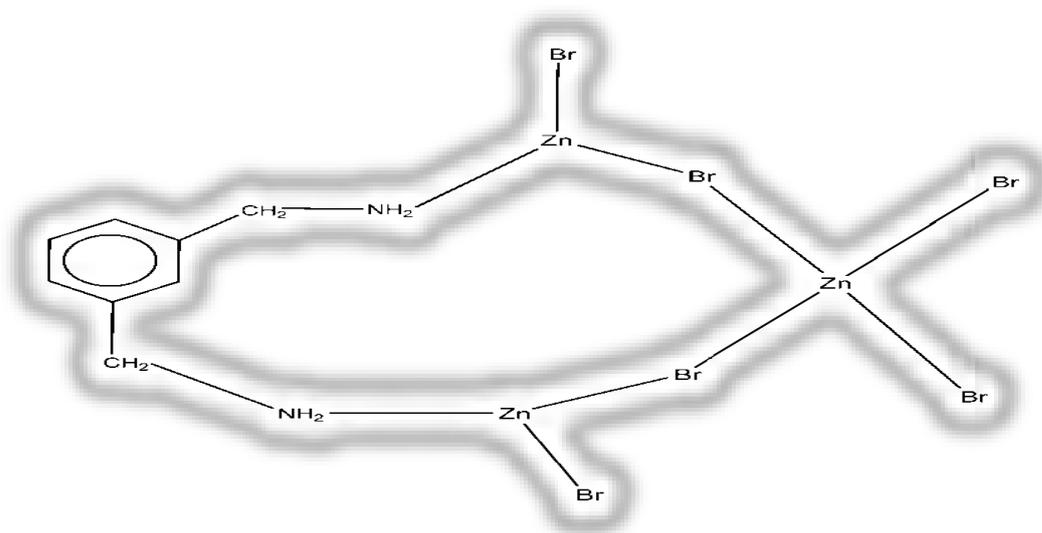


Fig. 8.6: Structure proposée pour $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)(ZnBr_2)_3]$

8.1.4 $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)_2(PrCl_3)(H_2O)].1/2H_2O$

Sur le spectre infrarouge du complexe $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)_2(PrCl_3)(H_2O)].1/2H_2O$, nous attribuons les bandes à 3306 cm^{-1} , 3267 cm^{-1} et 3184 cm^{-1} à $\nu(N-H)$ et celles à 1627 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} , 1515 cm^{-1} et 1494 cm^{-1} à $\delta(N-H)$.

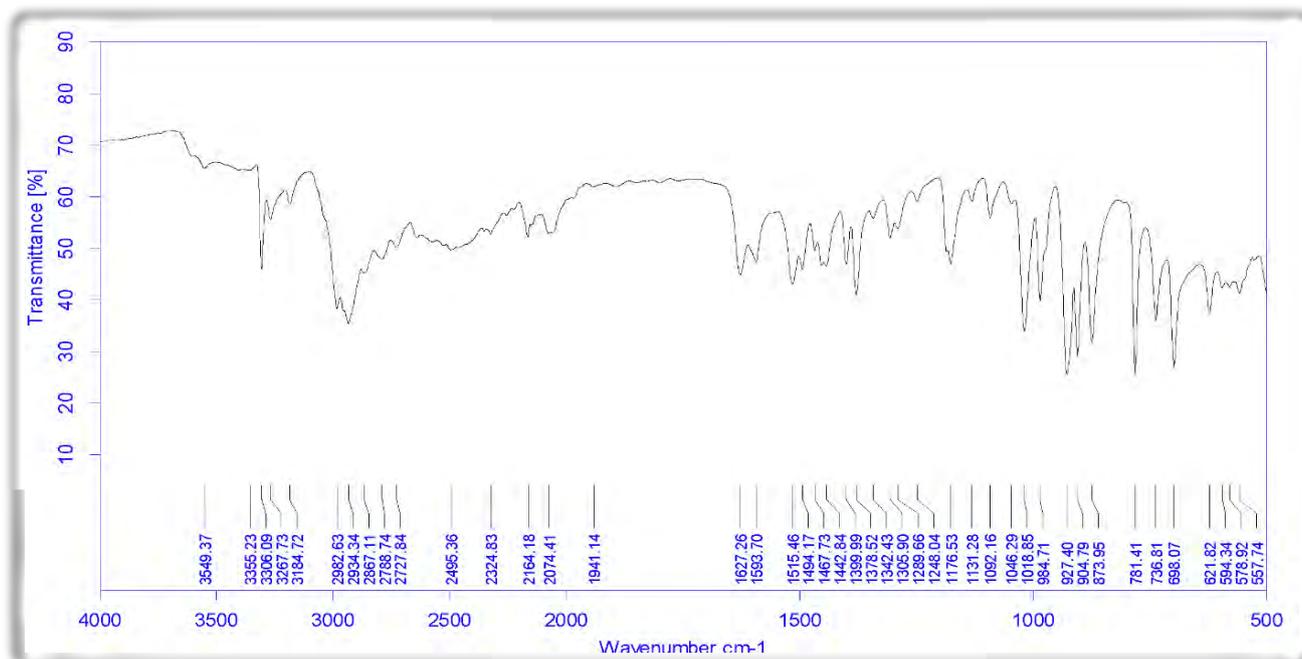


Fig. 8.7: Spectre infrarouge de $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)_2(PrCl_3)(H_2O)].1/2H_2O$

Dans le cas du composé $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)_2(PrCl_3)(H_2O)] \cdot 1/2H_2O$, nous suggérons une structure discrète dans laquelle les deux molécules de la diamine se lient au Praséodyme central et sont impliquées dans des liaisons hydrogène avec des atomes de chlore. L'atome central est aussi lié à une molécule d'eau et à un atome de chlore.

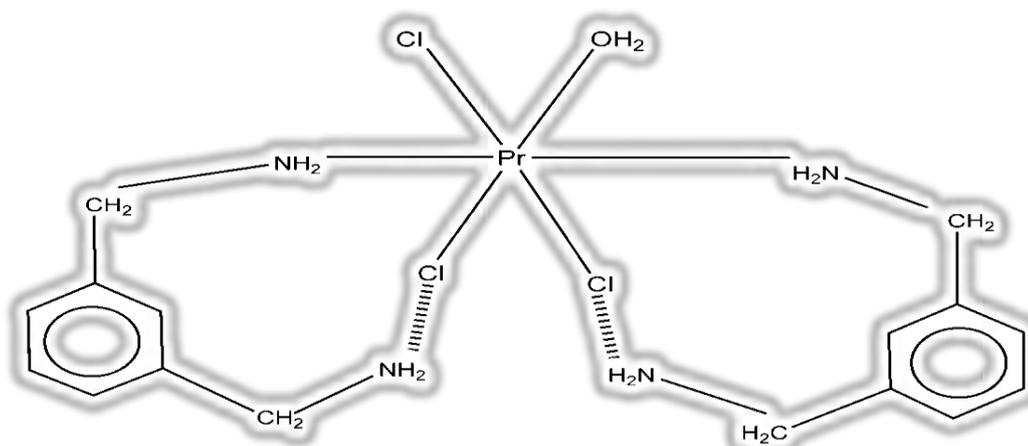


Fig. 8.8: Structure proposée pour $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)_2(PrCl_3)(H_2O)] \cdot 1/2H_2O$

8.1.5. $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)(Er)(H_2O)_6]Cl_3$

Le spectre infrarouge du complexe $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)(ErCl_3)(H_2O)_6]$ se distingue par des bandes d'absorption caractéristiques pour lesquelles nous attribuons la fréquence relative à 3331 cm^{-1} à $\nu(N-H)$ et celles à 1627 cm^{-1} et 1497 cm^{-1} à $\delta(N-H)$.

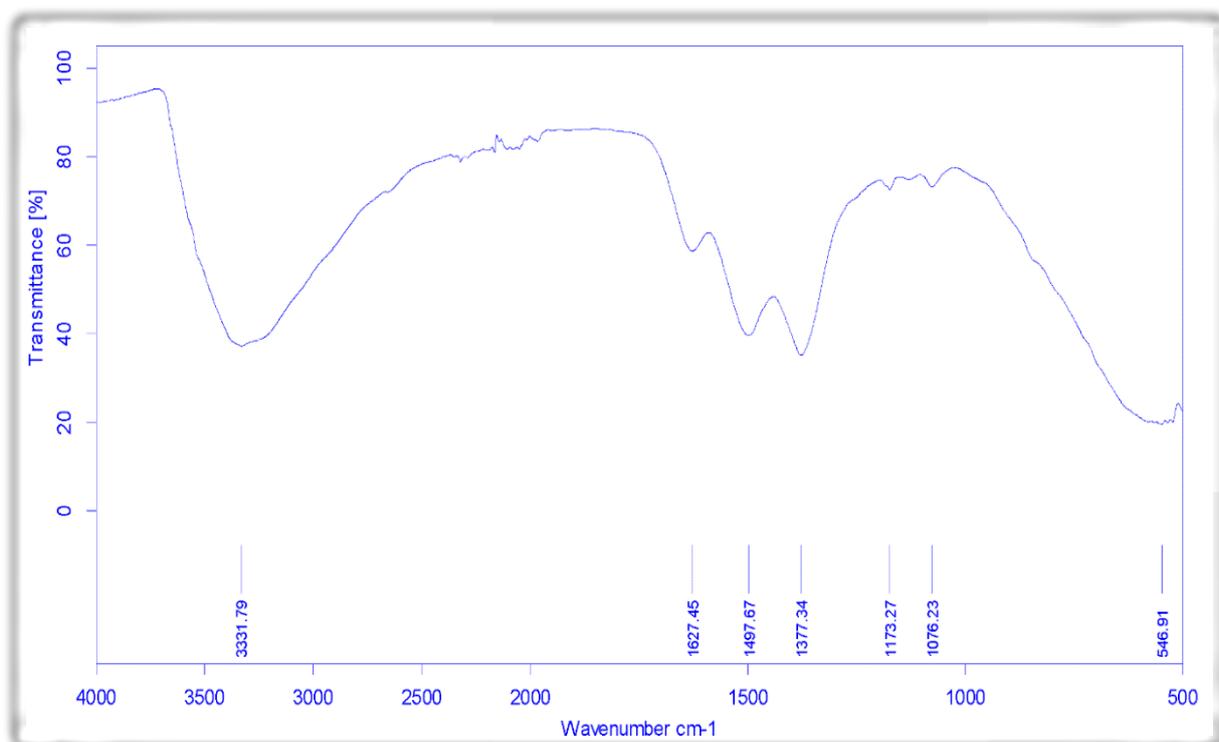


Fig. 8.9: Spectre infrarouge de $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)(ErCl_3)(H_2O)_6]$

Dans la structure proposée pour ce composé, le ligand bis(aminométhylbenzène) est bidentate et coordinant les deux centres de Er, les six molécules d'eau sont également coordinantes : trois molécules d'eau coordonnent chaque centre de Er. La structure est discrète et le nombre de coordination autour de chaque atome d'Europium est de 7. Ce nombre élevé de coordination est très fréquent dans la chimie des éléments des terres rares [1]. Dans toutes les structures suggérées lorsque des liaisons hydrogène supplémentaires sont considérées, des architectures supramoléculaires peuvent être obtenues.

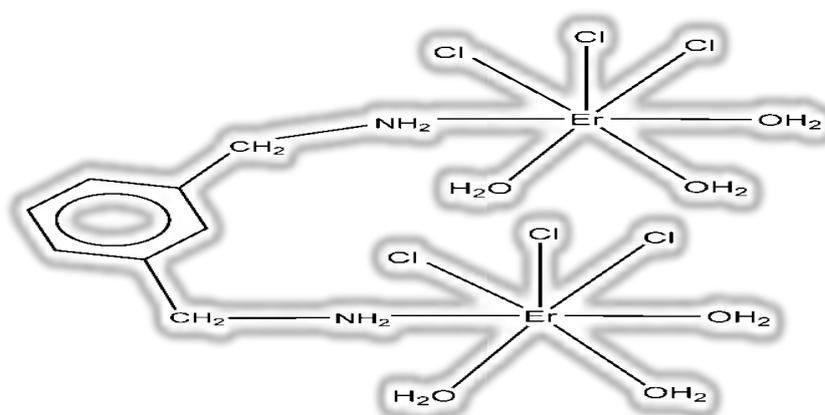


Fig. 8.10: Structure proposée pour $[(C_6H_4(CH_2NH_2)_2)(ErCl_3)(H_2O)_6]$

8.1.6 $[H_2pipz][(Pipz)(CdBr_4)][CdBr_4]$

La chimie de coordination du cadmium (II) avec des ligands diamines est d'un intérêt particulier. La structure la plus commune autour du centre de cadmium (II) dans leurs complexes est tétraédrique, ce qui est dû à la règle de l'octet obéie. Néanmoins, les complexes à cinq et à six coordonnées sont également bien connus. Aujourd'hui, de nombreux complexes du cadmium (II) avec des ligands chélatant ont été synthétisés pour leurs propriétés structurales ou d'applications. Les activités antibactériennes et l'affinité de liaison à l'ADN de cette classe de complexes du cadmium ont suscité un intérêt considérable. Un complexe du cadmium à double composant métallique de formule générale $[H_2pipz][(Pipz).(CdBr_4)][CdBr_4]$ a été préparé et caractérisé par analyse élémentaire et par spectroscopie IR.

Le schéma du spectre IR du complexe ($\nu(N-H) = 3408 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(C-C) = 1435 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta(N-H) = 869 - 816 \text{ cm}^{-1}$) est semblable à celui de la pipérazine libre ($\nu(N-H) = 3328$

cm⁻¹ ; $\nu(\text{C-C}) = 1425 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta(\text{N-H}) = 860 - 816 \text{ cm}^{-1}$) bien que l'on observe une dislocation et une division de certaines bandes. On observe un décalage considérable entre les fréquences de la vibration d'étirement du groupe NH (νNH) de la pipérazine coordonnée et non coordonnée. Cela montre que le ligand est coordonné à l'ion métallique au moyen de l'atome d'azote du groupe NH [18-21].

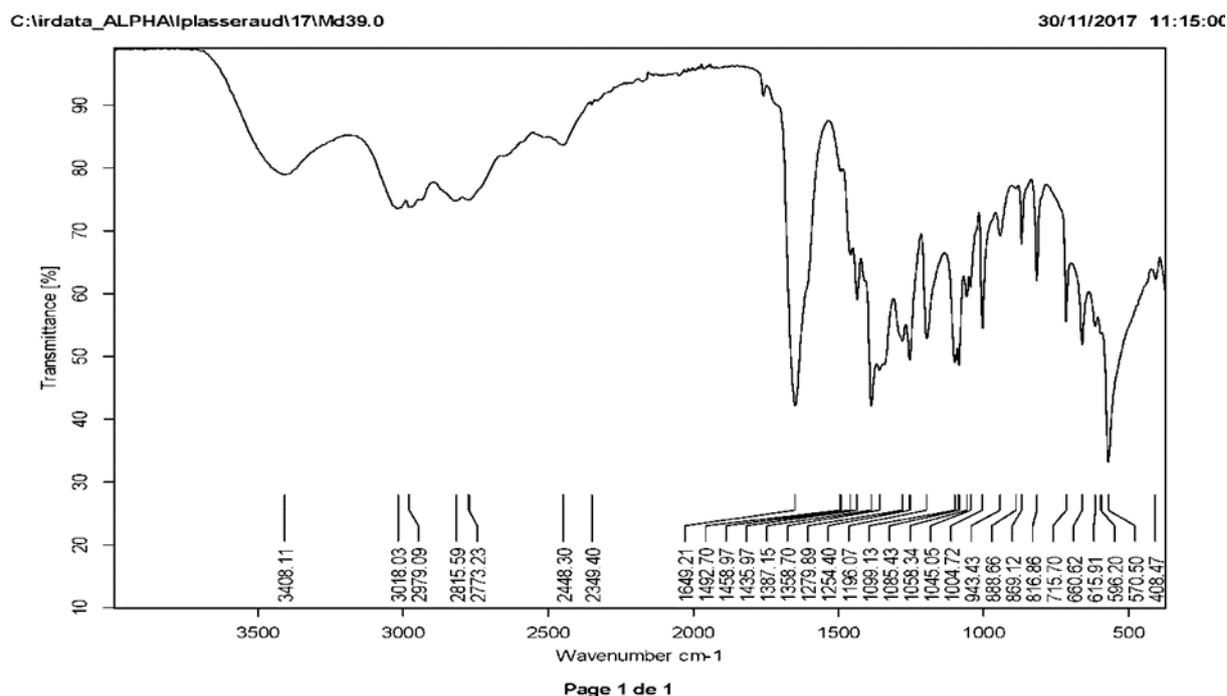


Fig. 8.11: Spectre infrarouge de $[\text{H}_2\text{pipz}][(\text{Pipz})(\text{CdBr}_4)][\text{CdBr}_4]$

La structure à double composant métallique proposée, comporte deux types de cadmm. L'un des atomes de Cd est situé dans un environnement octaédrique alors que l'autre atome de Cd a un environnement tétraédrique.

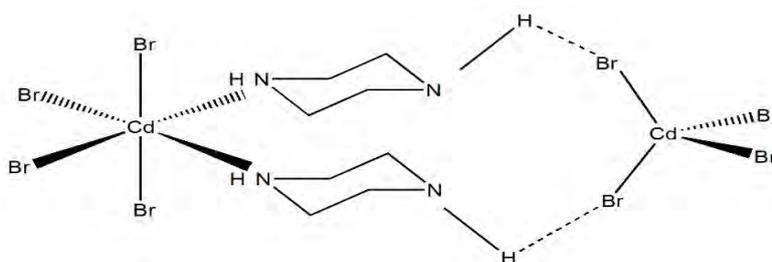


Fig. 8.12: Structure proposée pour $[\text{H}_2\text{pipz}][(\text{Pipz})(\text{CdBr}_4)][\text{CdBr}_4]$

8.2 Complexes Ligands Carboxylato - MX_n ($n = 2$ ou 3)

Les carboxylates métalliques ont été à l'origine de l'émergence, très récemment, du domaine des polymères de coordination. Ceci peut être mesuré par le nombre important de mises au point bibliographiques concernant ces matériaux, parues depuis l'année 2000, comparé à celui, relativement limité, de revues qui ont suivi la mise en évidence en 1978 des «structures et propriétés physiques particulières des carboxylates polynucléaires».

Dans le but d'étudier la coordination des ligands carboxylato, une étude spectroscopique a été faite sur des composés obtenus par complexation de ces ligands avec $CuCl_2$, $HgCl_2$, $HfCl_2$ et $ErCl_3$.

8.2.1. Complexes à ligands acétato (Lac).

La nature coordinante de l'anion oxalate a été largement étudiée dans notre laboratoire [16-24]. Ceci n'est pas le cas pour l'anion acétate. Pour augmenter des données sur cet anion, nous nous sommes concentrés dans ce document, sur des interactions entre les sels d'acétate d'ammonium substitué et des halogénures métalliques. De nouveaux complexes et dérivés ont été synthétisés. Une étude infrarouge est alors effectuée et les structures déterminées.

8.2.1.1 $[(C_6H_4(CH_2NH_3)_2)(Lac)_2(HgCl_2)]$

Le spectre IR montre la présence des groupes fonctionnels attendus. Il révèle une bande forte à 1573 cm^{-1} attribuée à ν_{asOCO} et une autre bande forte à 1423 cm^{-1} pour ν_{sOCO} . La valeur de ΔCOO ($\nu_{asOCO} - \nu_{sOCO}$) est de 150 cm^{-1} , ce qui suggère le ligand CH_3COO^- est pontant [74].

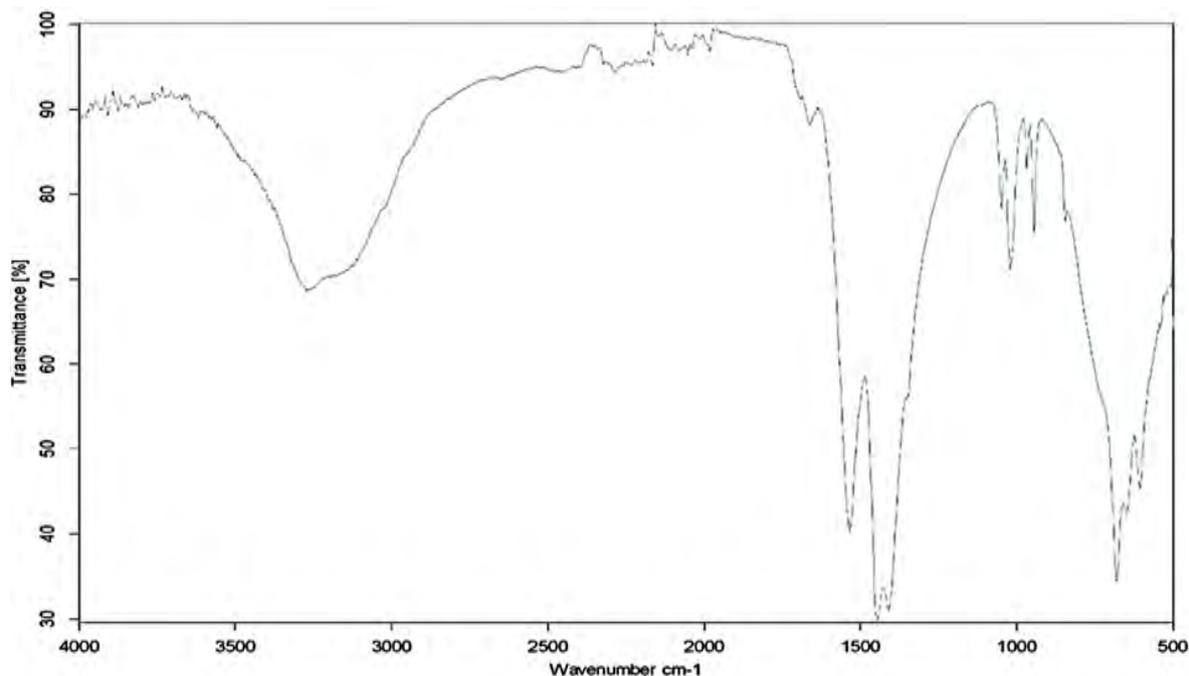


Fig. 8.13: Spectre infrarouge de $[(C_6H_4(CH_2NH_3)_2)(Lac)_2(HgCl_2)]$

Dans le cas du composé $[(C_6H_4(CH_2NH_3)_2)(Lac)_2(HgCl_2)]$, les ligand acétato sont pontants. L'un des atomes d'oxygène de chaque acétate est lié au cation par une liaison Hydrogène de type $N-H...O$ et l'autre atome d'oxygène monocoordine la molécule de $HgCl_2$. Ceci conduit à la structure discrète suivante.

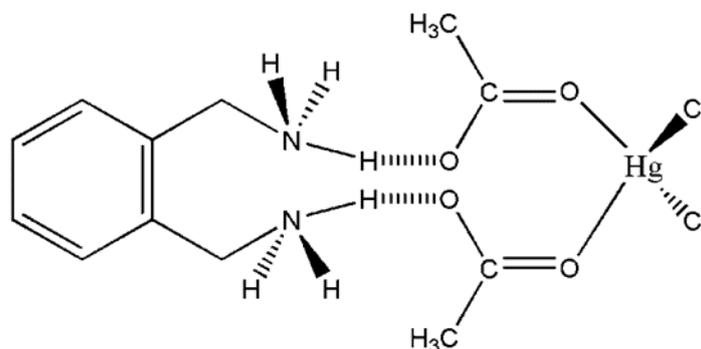


Fig. 8.14: Structure proposée pour $[(C_6H_4(CH_2NH_3)_2)(Lac)_2(HgCl_2)]$

8.2.1.2 $[Y(OH)_2(Lac)((CH_3)_2NH(CH_2)_2NH(CH_3)_2)](H_2O)_3(C_2H_5OH)$

Le spectre infrarouge du complexe $[Y(OH)_2(Lac)((CH_3)_2NH(CH_2)_2NH(CH_3)_2)](H_2O)_3(C_2H_5OH)$ se distingue par des bandes d'absorption caractéristiques pour lesquelles nous attribuons les bandes de fréquences respectives 1539 cm^{-1} et 1391 cm^{-1} à $\nu_{as}(OCO)$ et $\nu_s(OCO)$. La valeur de ΔCOO ($\nu_{as}OCO - \nu_sOCO$) est de 148 cm^{-1} , ce qui permet de dire que le ligand CH_3COO^- est chélatant [1]

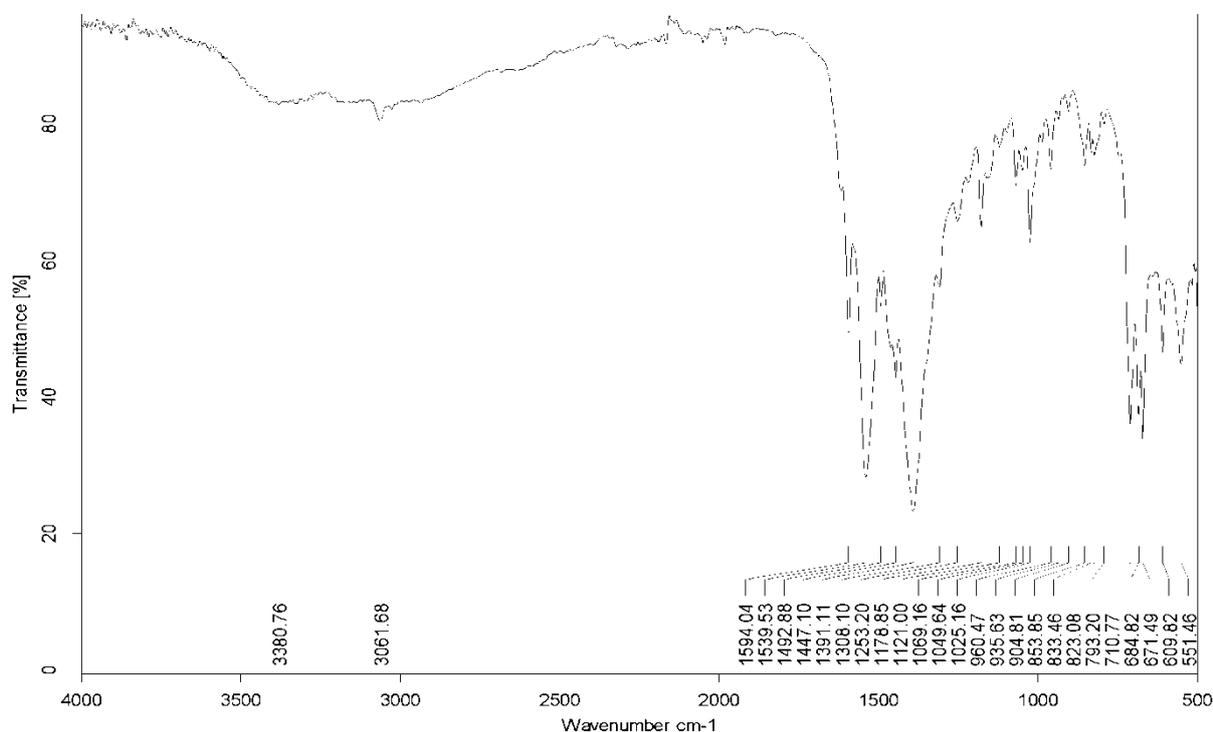


Fig. 8.15: Spectre infrarouge de $[Y(OH)_2(Lac)((CH_3)_2NH(CH_2)_2NH(CH_3)_2)](H_2O)_3(C_2H_5OH)$

La structure proposée est discrète avec un atome central Y monocoordiné par les groupes OH, les trois molécules d'eau et EtOH. Il est en outre monochélaté par le ligand $Me_2N(CH_2)NMe_2$ conduisant à une coordination 10 autour d'un centre Y. (figure...). Ceci a été rapporté dans [5].

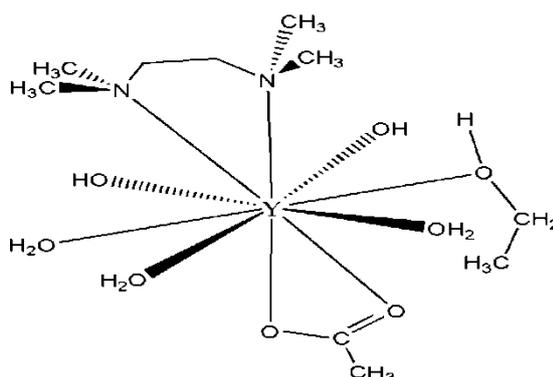


Fig. 8.16: Structure proposée pour $[Y(OH)_2(Lac)((CH_3)_2NH(CH_2)_2NH(CH_3)_2)(H_2O)_3(C_2H_5OH)]$

8.2.2. Complexes à ligands benzoato, 2-hydroxybenzoato et 2-benzoylbenzoato.

Les propriétés spectroscopiques et magnétiques des carboxylates des métaux ont attiré l'attention de beaucoup de groupes de recherche au fil des ans. En formant des structures monomères, dimères et polymères, cette classe de composés a fourni une variété de complexes de coordination.

Au cours des dernières années, plusieurs chercheurs se sont intéressés à la synthèse, à la caractérisation et à la détermination des propriétés bactéricides et fongicides des carboxylates des métaux. Avec une série d'expériences récentes ont montré que l'efficacité antibactérienne et antifongique a été significativement améliorée par la présence de substituants halogènes sur la chaîne de carboxylates. Afin de prolonger cette étude, quelques échantillons de carboxylates hydroxylés sont synthétisés et décrits dans ce paragraphe.

8.2.2.1 $[(C_6H_4(CH_2NH_3)_2)(PhCOO)_2(CuCl_2)_3]$

Le spectre infrarouge du complexe $[(C_6H_4(CH_2NH_3)_2)(PhCOO)_2(CuCl_2)_3]$ se distingue par des bandes d'absorption caractéristiques pour lesquelles nous attribuons les bandes de fréquences respectives 1574 cm^{-1} et 1376 cm^{-1} à $\nu_s(OCO)$ et $\nu_s(OCO)$. La valeur de ΔCOO ($\nu_s(OCO) - \nu_s(OCO)$) est de 148 cm^{-1} , ce qui permet de dire que le ligand $C_6H_5COO^-$ est chélatant [74].

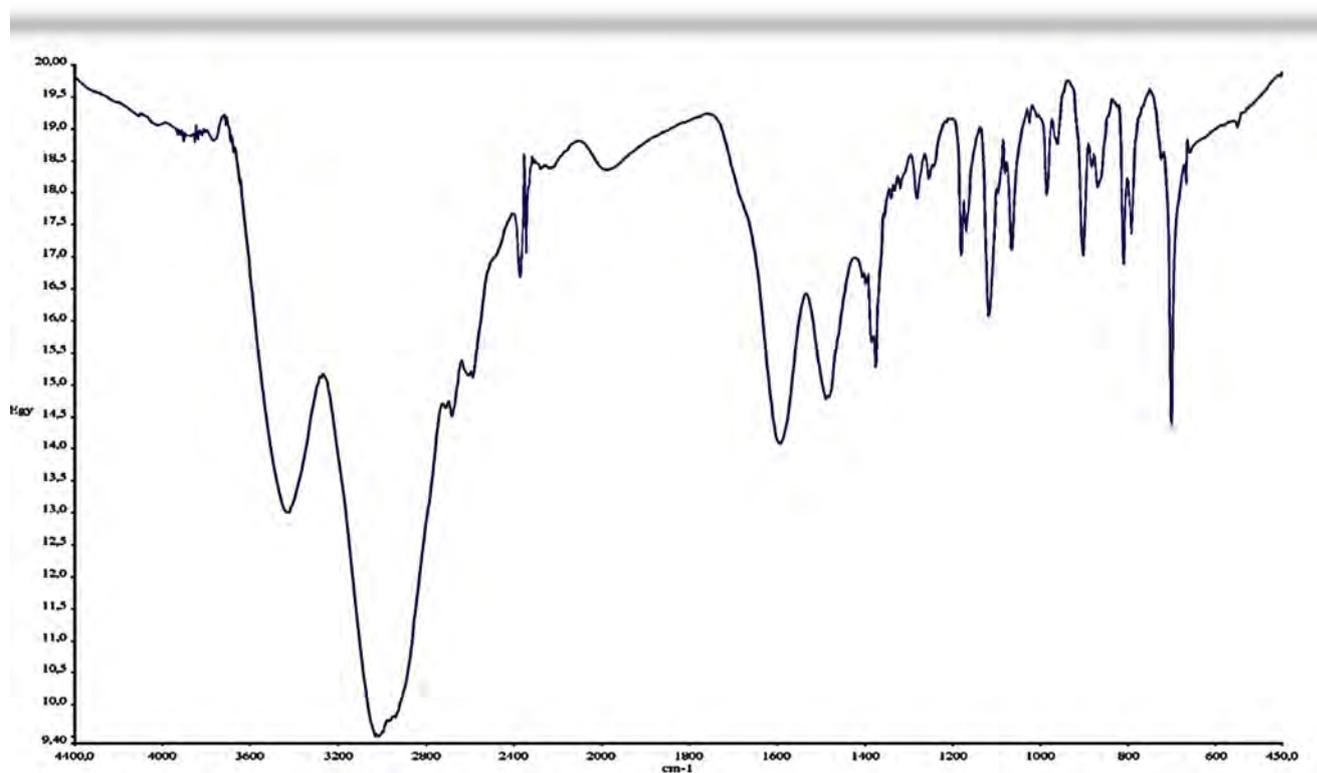


Fig. 8.15: Spectre infrarouge de $[Y(OH)_2(Lac)((CH_3)_2NH(CH_2)_2NH(CH_3)_2))(H_2O)_3(C_2H_5OH)]$

La structure proposée pour le composé $[(C_6H_4(CH_2NH_3)_2)(PhCOO)_2(CuCl_2)_3]$ est donc discrète.avec $PhCOO^-$ agissant comme un ligand monochélatant et monocoordinant.

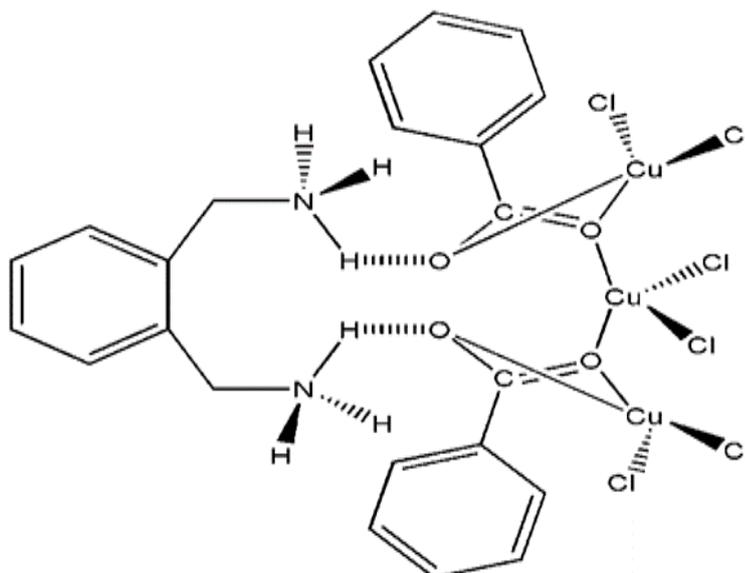


Fig. 8.16: Spectre infrarouge de $[Y(OH)_2(Lac)((CH_3)_2NH(CH_2)_2NH(CH_3)_2))(H_2O)_3(C_2H_5OH)]$

8.2.2.2 $[(C_6H_4(CH_2NH_3)_2)(PhCOO)_2(HgCl(HCOO))_2]$

Sur le spectre infrarouge du complexe $[(C_6H_4(CH_2NH_3)_2)(PhCOO)_2(HgCl(HCOO))_2]$, nous attribuons les bandes de fréquences 1675 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} à $\nu_s(OCO)$ puis celle à 1274 cm^{-1} à $\nu_s(OCO)$. La dernière bande à 1274 cm^{-1} est large avec des épaulements. Cette multiplicité de bandes est due à la présence de deux anions différents.

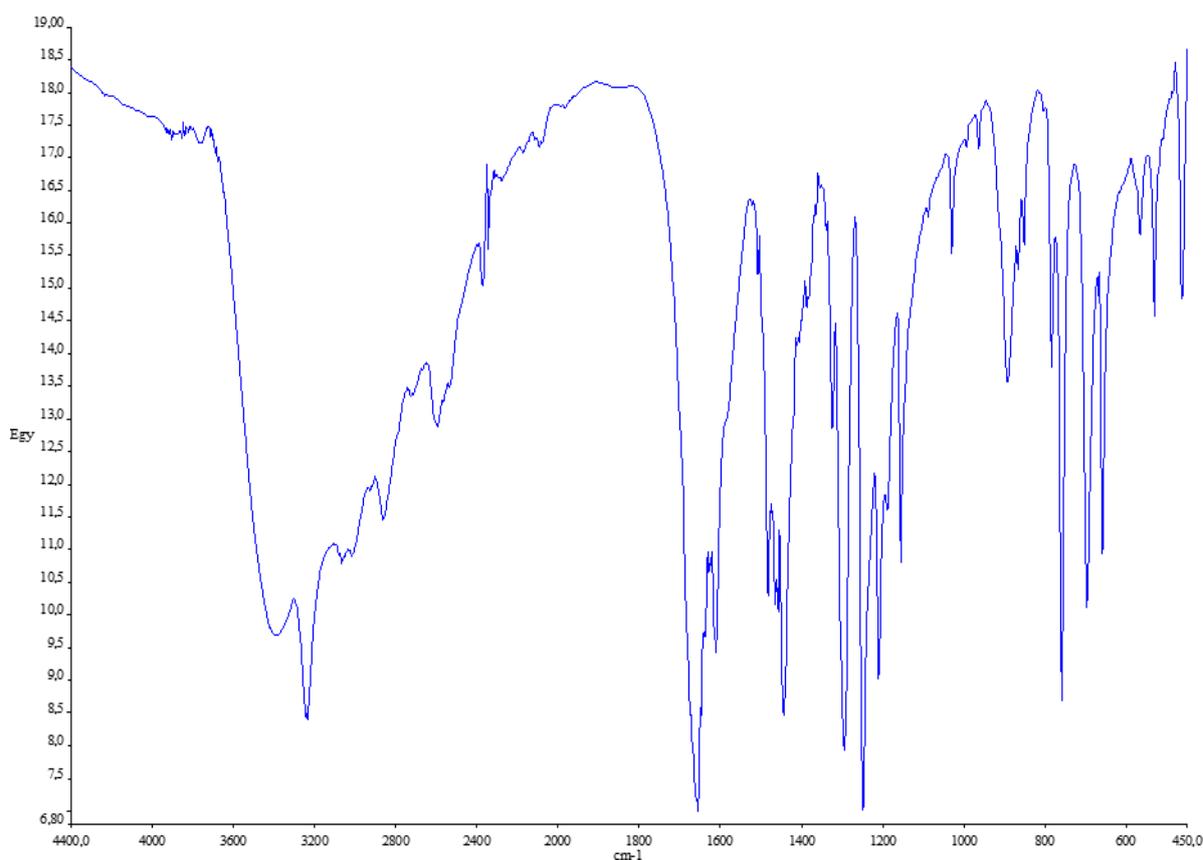


Fig. 8.17: Spectre infrarouge de $[(C_6H_4(CH_2NH_3)_2)(PhCOO)_2(HgCl(HCOO))_2]$

La structure proposée pour le composé $[(C_6H_4(CH_2NH_3)_2)(PhCOO)_2(HgCl(HCOO))_2]$ est donc discrète avec $PhCOO^-$ agissant comme un ligand monochélatant et monocoordinant. Les acétates sont monocoordinant et engagés dans des liaisons hydrogène de type $N-H \cdots O$ avec le cation. L'environnement autour des centres métalliques (Hg) étant tétraédrique.

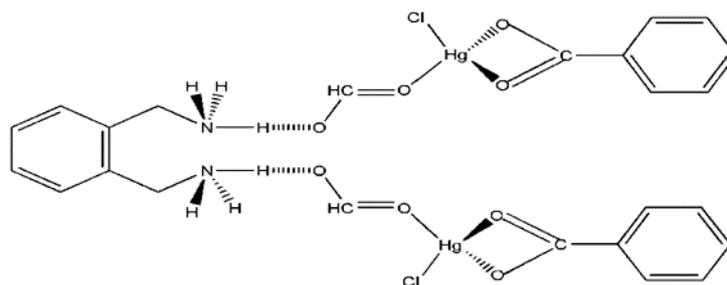


Fig. 8.18: Spectre infrarouge de $[(C_6H_4(CH_2NH_3)_2)(PhCOO)_2(HgCl(HCOO))_2]$

8.2.2.3. $[(ErCl_3)((C_2H_5)_2NH_2)(C_6H_5(OH)COO)(C_2H_5OH)_3]$

Le spectre infrarouge du complexe $[(ErCl_3)((C_2H_5)_2NH_2)(C_6H_5(OH)COO)(C_2H_5OH)_3]$ se distingue par des bandes d'absorption caractéristiques pour lesquelles nous attribuons les bandes de fréquences respectives 1600 cm^{-1} et 1497 cm^{-1} à $\nu_{as}(OCO)$ et $\nu_s(OCO)$.

La valeur de ΔCOO ($\nu_{as}OCO - \nu_sOCO$) est de 103 cm^{-1} , ce qui permet de dire que le ligand $C_6H_5(OH)COO^-$ est chélatant [74].

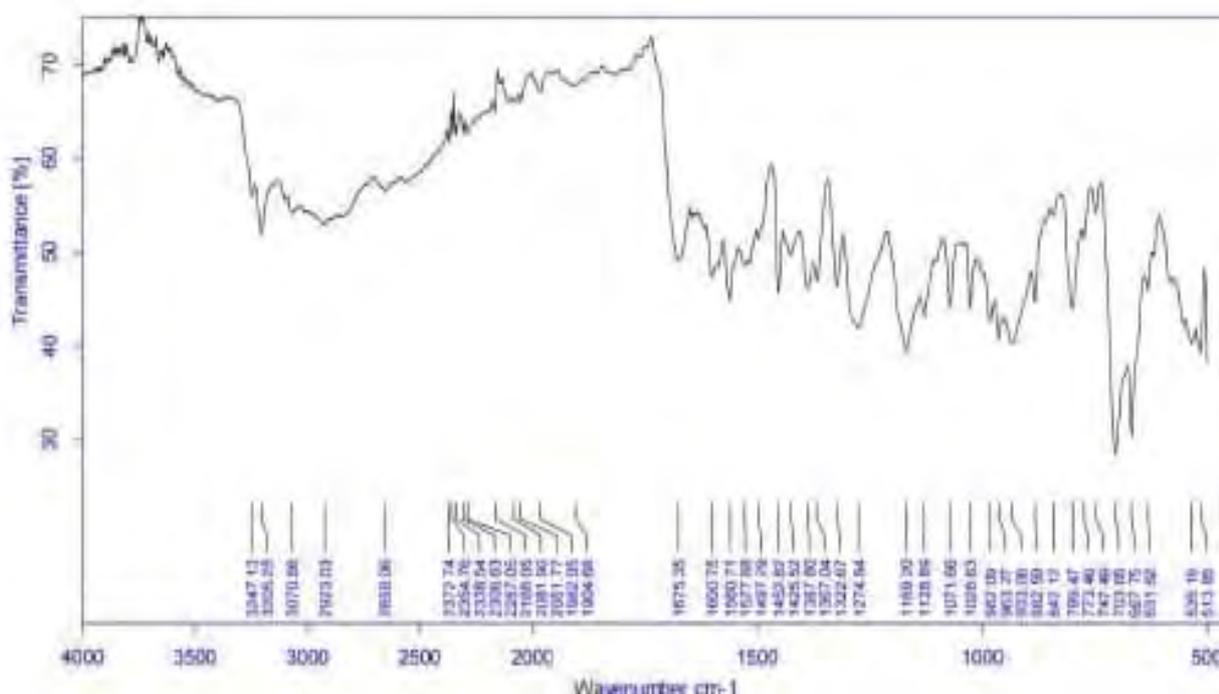


Fig. 8.19: Spectre infrarouge de $[(ErCl_3)((C_2H_5)_2NH_2)(C_6H_5(OH)COO)(C_2H_5OH)_3]$

La structure proposée pour le complexe $[(ErCl_3)((C_2H_5)_2NH_2)(C_6H_5(OH)COO)(C_2H_5OH)_3]$ est discrète et consiste en un Er métallique coordonné par trois atomes de

chlore, trois molécules d'éthanol et monochélaté par l'anion. Le nombre de coordination est de 8 (Figure 8.20). Ce nombre est très fréquent chez les complexes des terres rares.

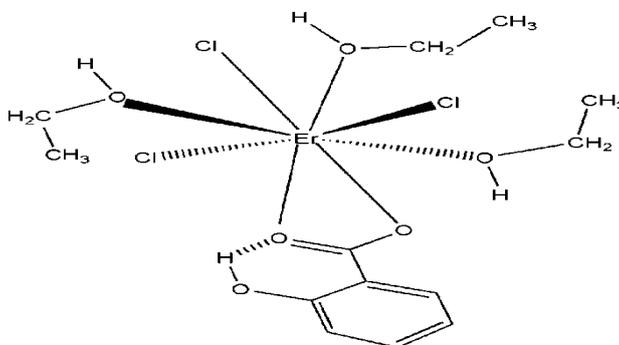


Fig. 8.20: Structure proposée pour $[(ErCl_3)((C_2H_5)_2NH_2)(C_6H_5(OH)COO)(C_2H_5OH)_3]$

8.2.2.4. $[(HfCl)(Ph(OH)CO_2)(C_2H_5OH)]$

Le spectre infrarouge du complexe $[(HfCl)(Ph(OH)CO_2)(C_2H_5OH)]$ se distingue par des bandes d'absorption caractéristiques pour lesquelles nous attribuons les bandes de fréquences respectives 1600 cm^{-1} et 1497 cm^{-1} à $\nu_{as}(OCO)$ et $\nu_{bs}(OCO)$. La valeur de ΔCOO ($\nu_{as}OCO - \nu_{bs}OCO$) est de 103 cm^{-1} , ce qui permet de dire que le ligand $C_6H_5(OH)COO^-$ est chélatant [74].

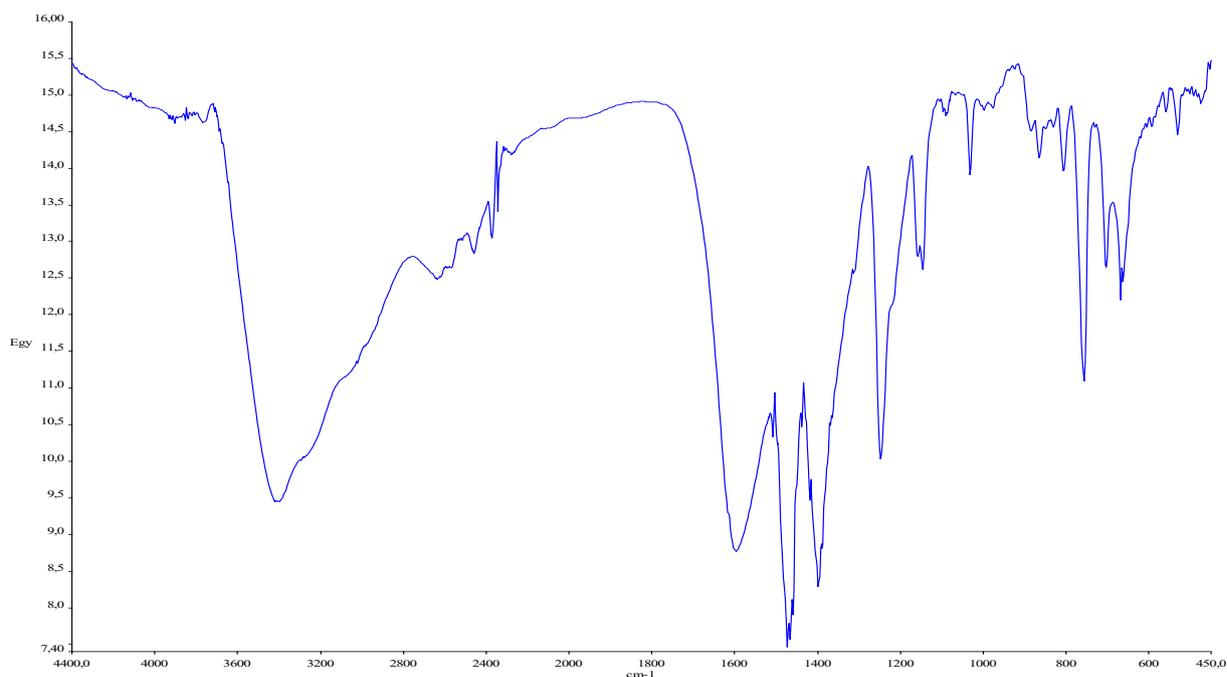


Fig. 8.21: Spectre infrarouge de $[(HfCl)(Ph(OH)CO_2)(C_2H_5OH)]$

La structure suggérée pour le dérivé F est dimère avec des ponts chloro, l'environnement autour du métal central Hf étant pentagonal.

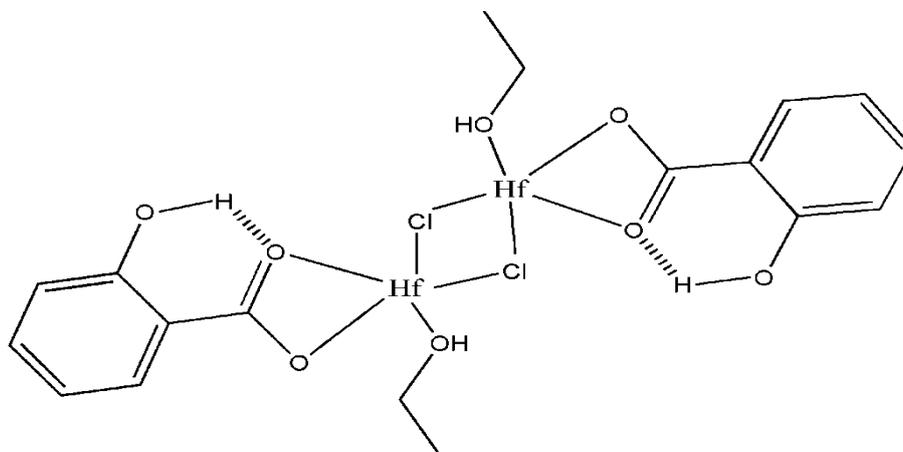


Fig. 8.22: Structure proposée pour $[(\text{HfCl})(\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$

8.2.2.5 $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{HNMe}_2)(\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2)] [((\text{ZnBr})\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2)_2]$

Le spectre infrarouge du complexe $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{HNMe}_2)(\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2)] [((\text{ZnBr})\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2)_2]$ se distingue par des bandes d'absorption caractéristiques pour lesquelles nous attribuons les bandes de fréquences respectives 1600 cm^{-1} et 1482 cm^{-1} à $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ et $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$.

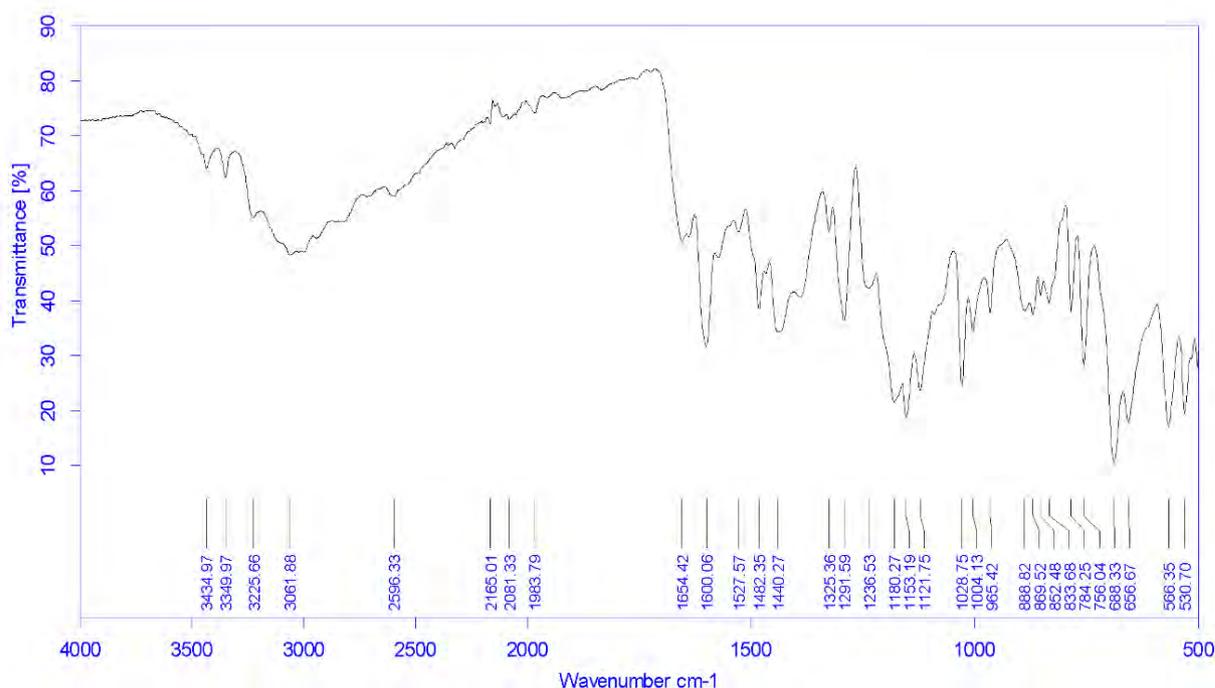


Fig. 8.23: Spectre infrarouge de $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{HNMe}_2)(\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2)] [((\text{ZnBr})\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2)_2]$

La valeur de ΔCOO ($\text{vasOCO} - \text{vasOCO}$) est de 128 cm^{-1} , ce qui permet de dire que le ligand $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COO}^-$ est bidentate chélatant [74].

Il semble utile de souligner le fait que le cation est monoprotoné pour ce complexe. La structure proposée est alors discrète, l'environnement autour du centre de Zn étant tétraédrique.

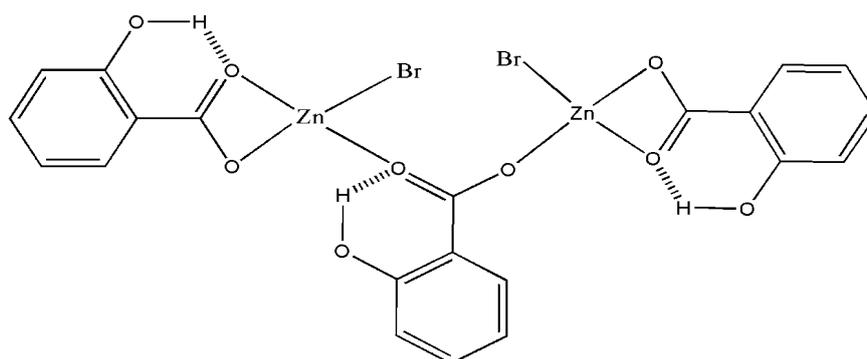


Fig. 8.24: Structure proposée pour $[(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{HNMe}_2)(\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2)][(\text{ZnBr})\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]_2$

8.2.2.6 $\text{Cu}[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]_2$

Le spectre infrarouge du complexe $\text{Cu}[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]_2$ se distingue par des bandes d'absorption caractéristiques pour lesquelles nous attribuons les bandes de fréquences respectives 1600 cm^{-1} et 1465 cm^{-1} à $\text{vas}(\text{OCO})$ et $\text{vs}(\text{OCO})$. La valeur de ΔCOO ($\text{vasOCO} - \text{vasOCO}$) est de 135 cm^{-1} , ce qui permet de dire que le ligand $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COO}^-$ est chélatant.

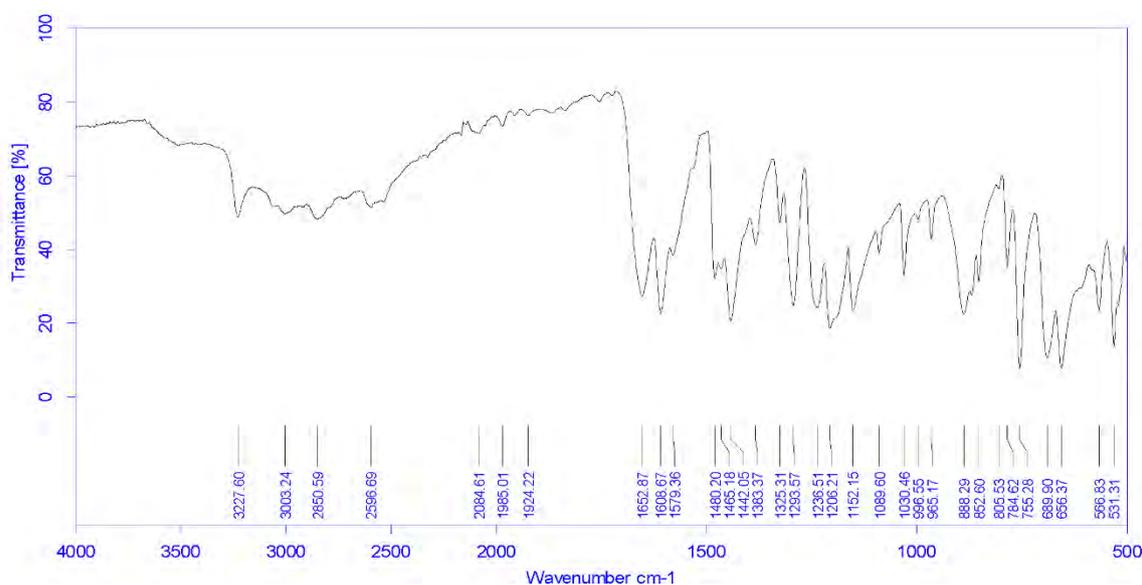


Fig. 8.25: Spectre infrarouge de $\text{Cu}[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]_2$

La structure proposée est une structure discrètes et binucléaire avec un environnement plan autour du métal central Cu.

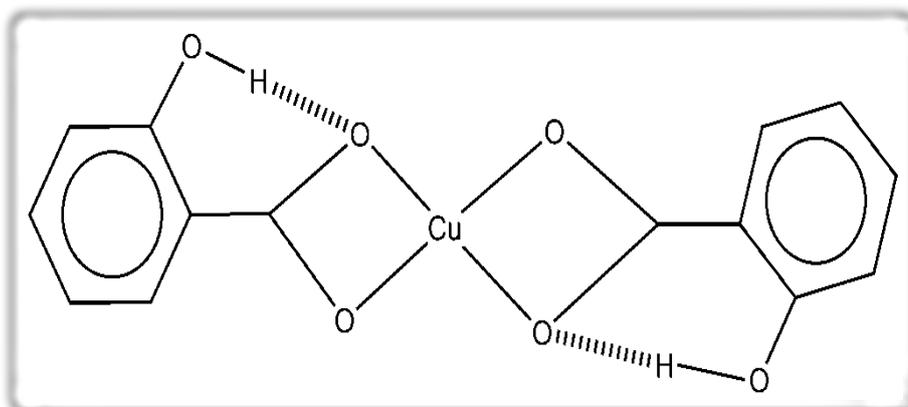


Fig. 8.26: Structure proposée pour $\text{Cu}[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]_2$

8.2.2.7 $\text{Zn}[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]_2$

Sur le spectre infrarouge du complexe $\text{Zn}[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]_2$, nous attribuons les bandes de fréquences 1600 cm^{-1} à $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ puis celle à 1482 cm^{-1} à $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$. La valeur de ΔCOO ($\nu_{\text{as}}\text{OCO} - \nu_{\text{s}}\text{OCO}$) est de 118 cm^{-1} , ce qui permet de dire que le ligand $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COO}^-$ est chélatant.

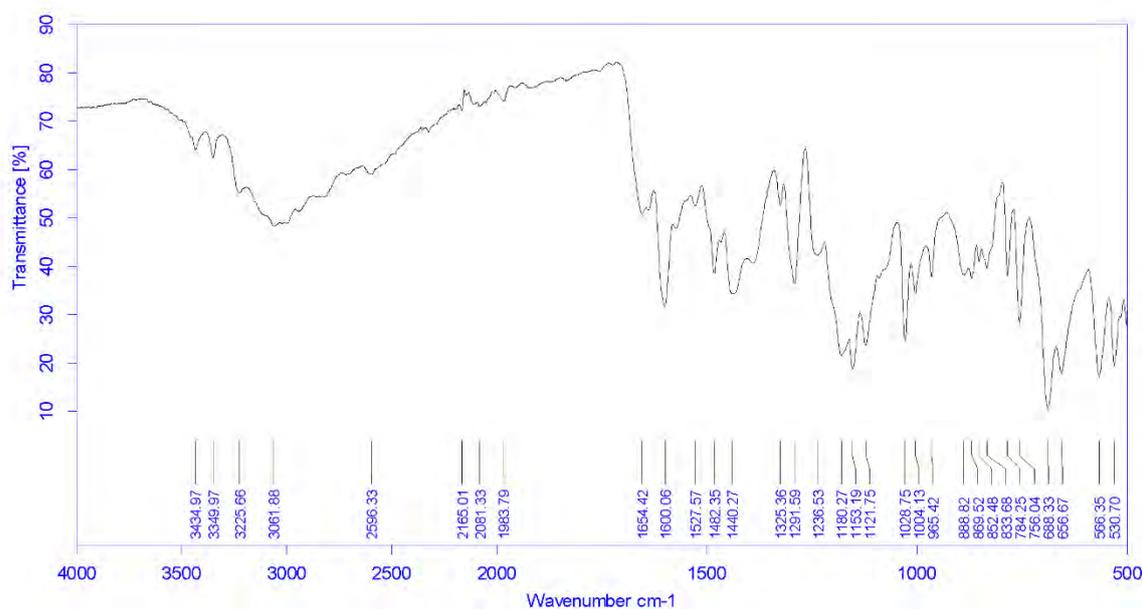


Fig. 8.27: Spectre infrarouge de $\text{Zn}_2[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]_2$

La structure proposée est discrète avec un environnement tétraédrique autour du métal central Zn contrairement à son homologue $\text{Cu}[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]_2$. Dans ce cas,

l'environnement autour de Cu est plan à cause des effets de Jahn-Teller observés.

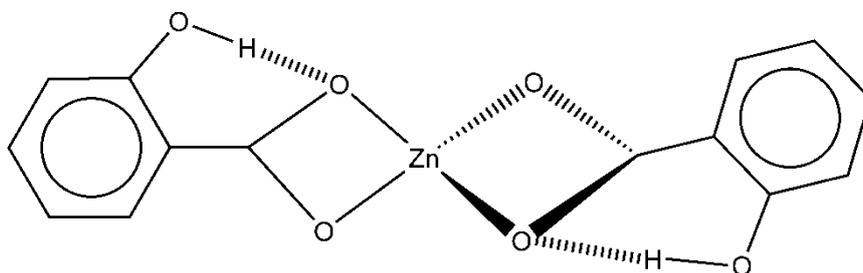


Fig. 8.28: Structure proposée pour $Zn[Ph(OH)CO_2]_2$

8.2.2.8 $M[Ph(OH)CO_2]_3$ ($M = Er, Pr$)

Sur les spectre infrarouges des complexes $M[Ph(OH)CO_2]_3$, nous attribuons la bande de fréquence 1598 cm^{-1} à $\nu_{as}(OCO)$ puis celle à 1493 cm^{-1} à $\nu_s(OCO)$. La valeur de ΔCOO ($\nu_{as}OCO - \nu_s(OCO)$) est de 105 cm^{-1} , ce qui permet de dire que le ligand $C_6H_5(OH)COO^-$ est chélatant dans les deux cas.

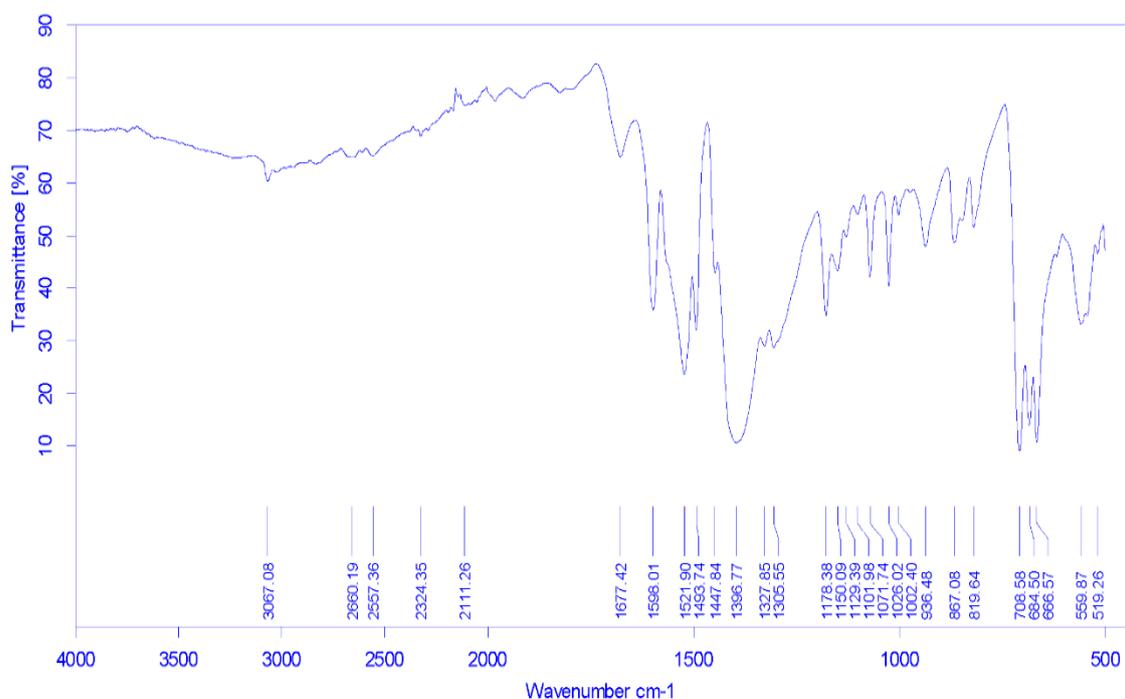


Fig. 8.29: Spectre infrarouge de $M[Ph(OH)CO_2]_3$

La structure suggérée pour le dérivé est discrète, l'anion monochélat le centre métallique, l'environnement autour du centre métallique étant octaédrique.

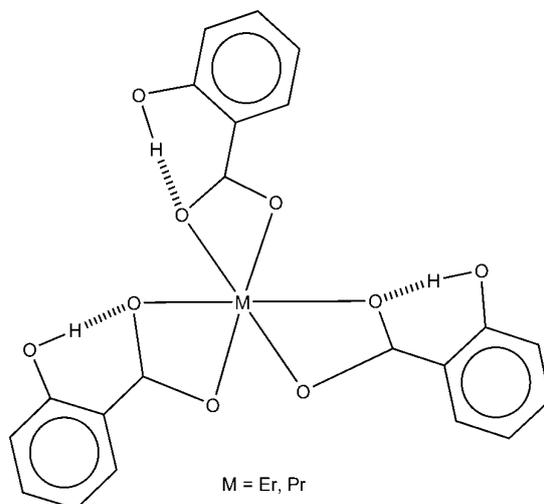


Fig. 8.30: Structure proposée pour $M[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]_3$

8.2.2.9 $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Le spectre IR montre la présence des groupes fonctionnels attendus. Il révèle une bande forte à 1591 cm^{-1} attribuée à vasOCO et une autre bande forte à 1308 cm^{-1} pour vsOCO . Le non éclatement de la vasCO_2 et de la vsCO_2 montre que l'oxalate est centrosymétrique.

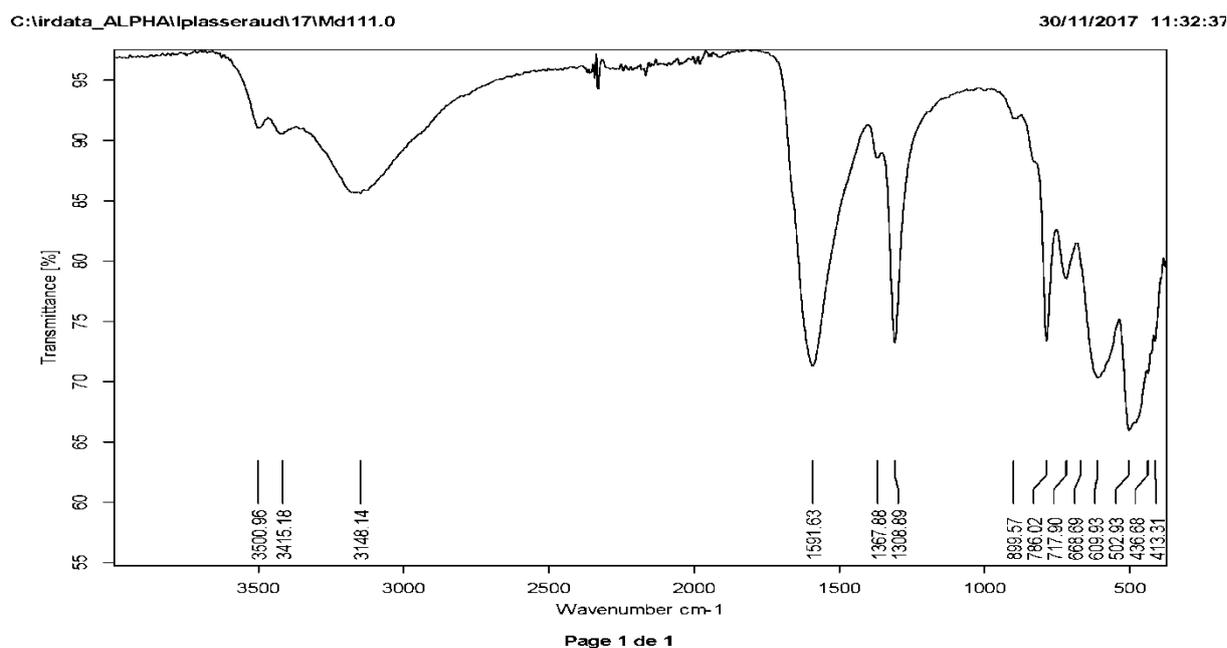


Fig. 8.31: Spectre infrarouge de $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Sur la base des données infrarouge nous proposons pour ce composé une structure discrète avec des oxalates bichélatants et un environnement octaédrique autour des atomes de cadmium.

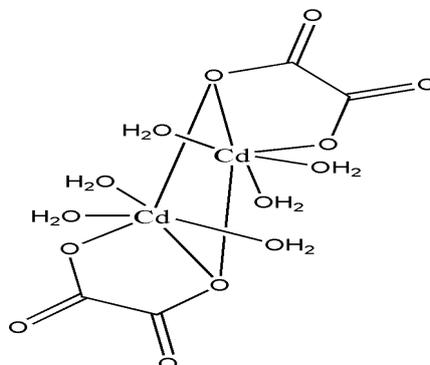


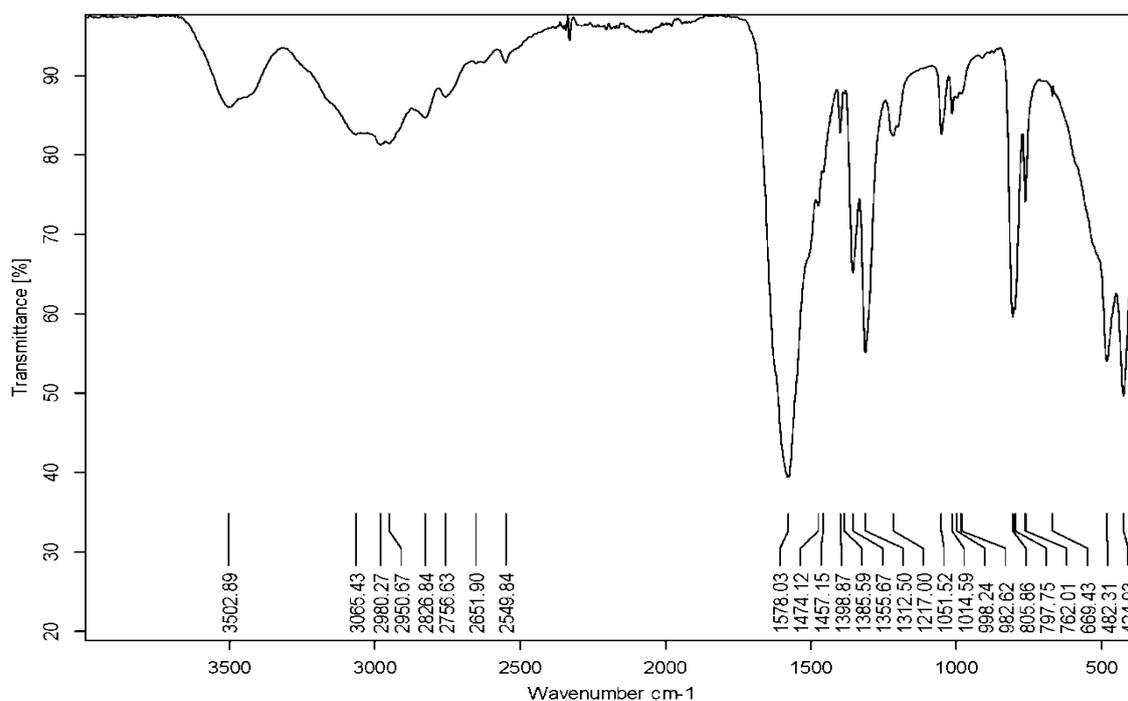
Fig. 8.32: Structure proposée pour $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

8.2.2.10 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

L'absorption large à 3500 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ est due à νNH du cation et la bande forte à 1578 cm^{-1} est due à $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$ de l'anion.

C:\irdata_ALPHA\plasseraud\17\Md82.0

30/11/2017 10:45:15



Page 1 de 1

Fig. 8.33: Structure proposée pour $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Nous proposons pour ce composé une structure à une composante métallique avec des oxalates monochélatants, un environnement plan carré autour de l'atome de Nickel.

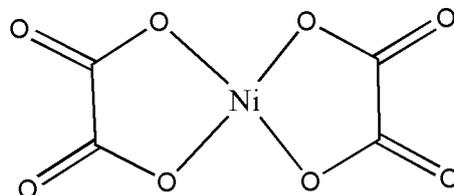


Fig. 8.34: Structure proposée pour $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

8.2.2.11 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Sur le spectre infrarouge du complexe $(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, nous attribuons les bandes de fréquences respectives 1600 cm^{-1} et 1515 cm^{-1} à $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ et $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$. La valeur de ΔCOO ($\nu_{\text{as}}\text{OCO} - \nu_{\text{s}}\text{OCO}$) est de 85 cm^{-1} , ce qui permet de dire que les ligand carboxylato sont chaatants. La multiplicité de bandes est due à la présence de deux anions différents.

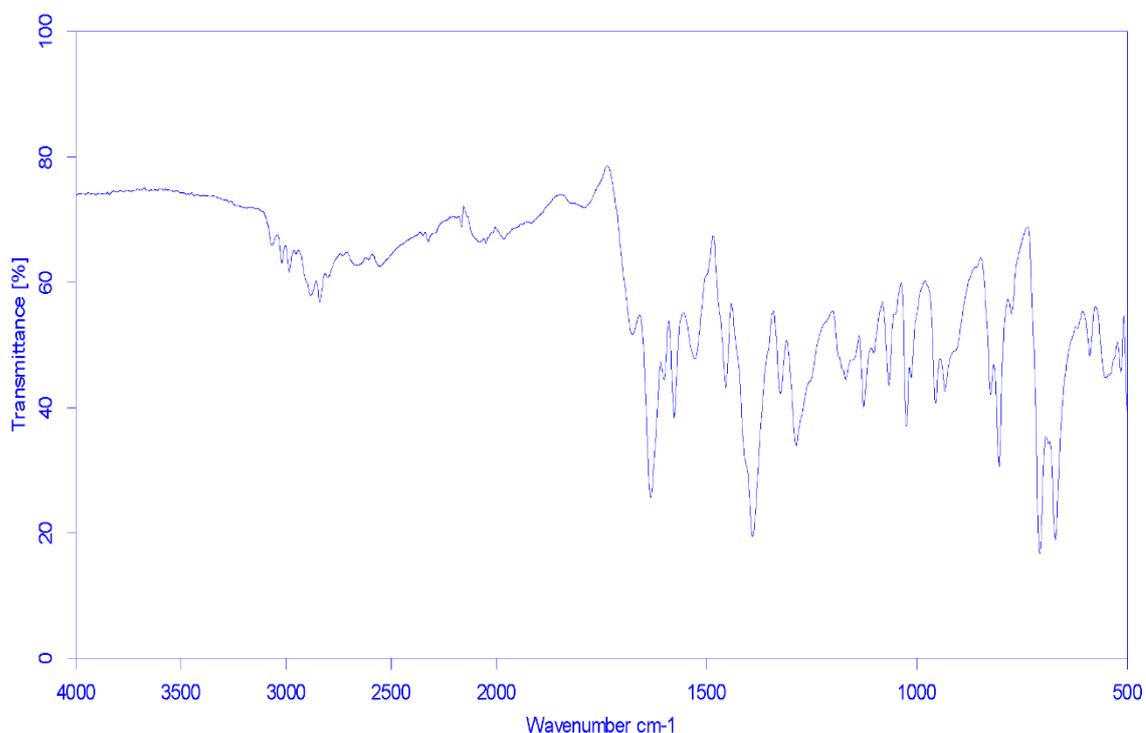


Fig. 8.35: Spectre infrarouge de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Nous proposons pour ce composé une structure à une discrète avec des carboxylates chélatants et un environnement octaédrique autour de l'atome de Nickel.

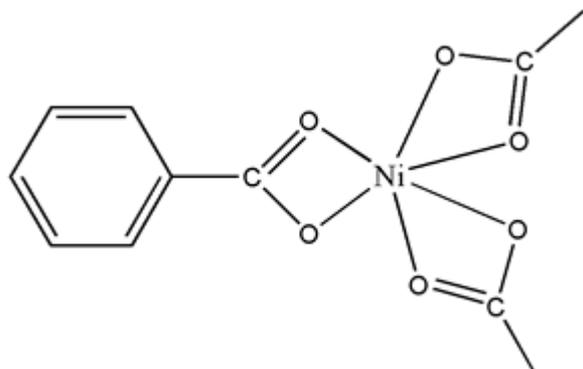


Fig. 8.36: Structure proposée pour $(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

8.3 Complexes mono- et polynucléaires nitrato de ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) avec le piperazinedium

8.3.1 $\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2.\text{ZnBr}_2.\text{EtOH}$

L'absorption large à 3417 cm^{-1} sur le spectre infrarouge est due aux groupements NH et OH et la bande à 1300 cm^{-1} est attribuée à νNO_3 .

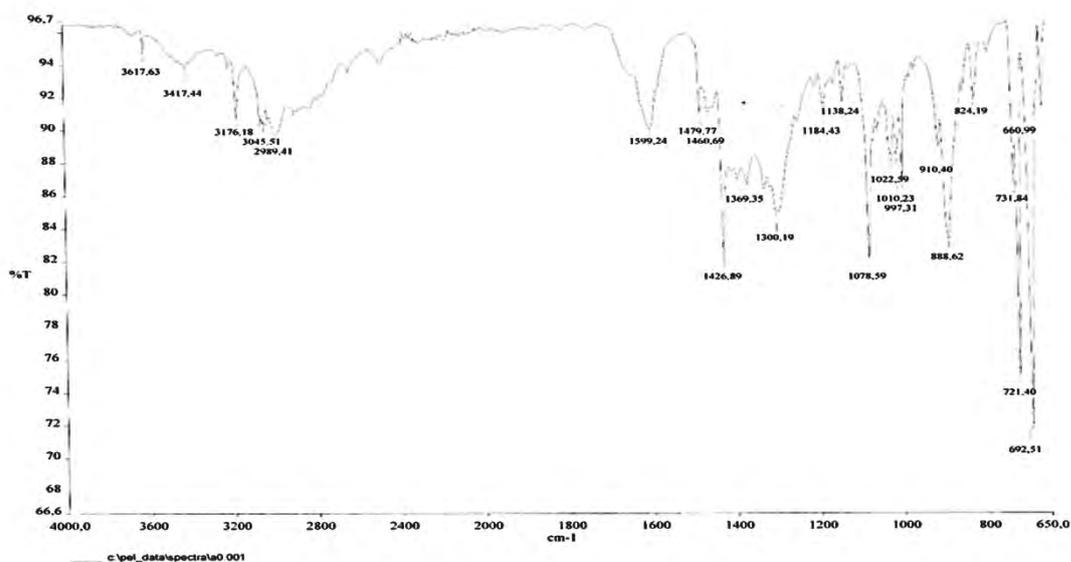


Fig. 8.37: Spectre infrarouge de $\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2.\text{ZnBr}_2.\text{EtOH}$

Sur la base des données infrarouge, la structure de ce composé mononucléaire est un Zn II entouré de deux nitrates monodentates, une molécule d'éthanol coordinante et de deux ions bromure, l'environnement étant bipyramidal trigonal. Les atomes de brome étant en position axiale.

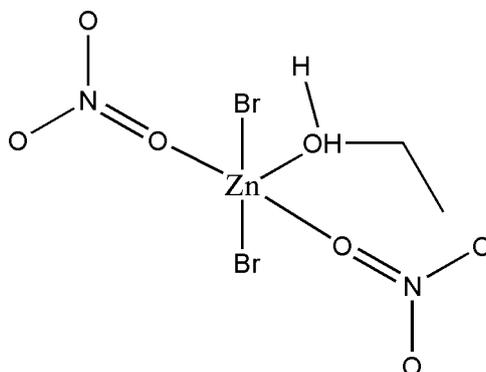


Fig. 8.38: Structure proposée pour $H_2Pipz(NO_3)_2.ZnBr_2.EtOH$

8.3.2 $3[H_2Pipz(NO_3)_2].2ZnBr_2.3EtOH$

L'absorption large à 3431 cm^{-1} sur le spectre infrarouge est due aux groupements NH et OH et la bande à 1300 cm^{-1} est attribuée à νNO_3 .

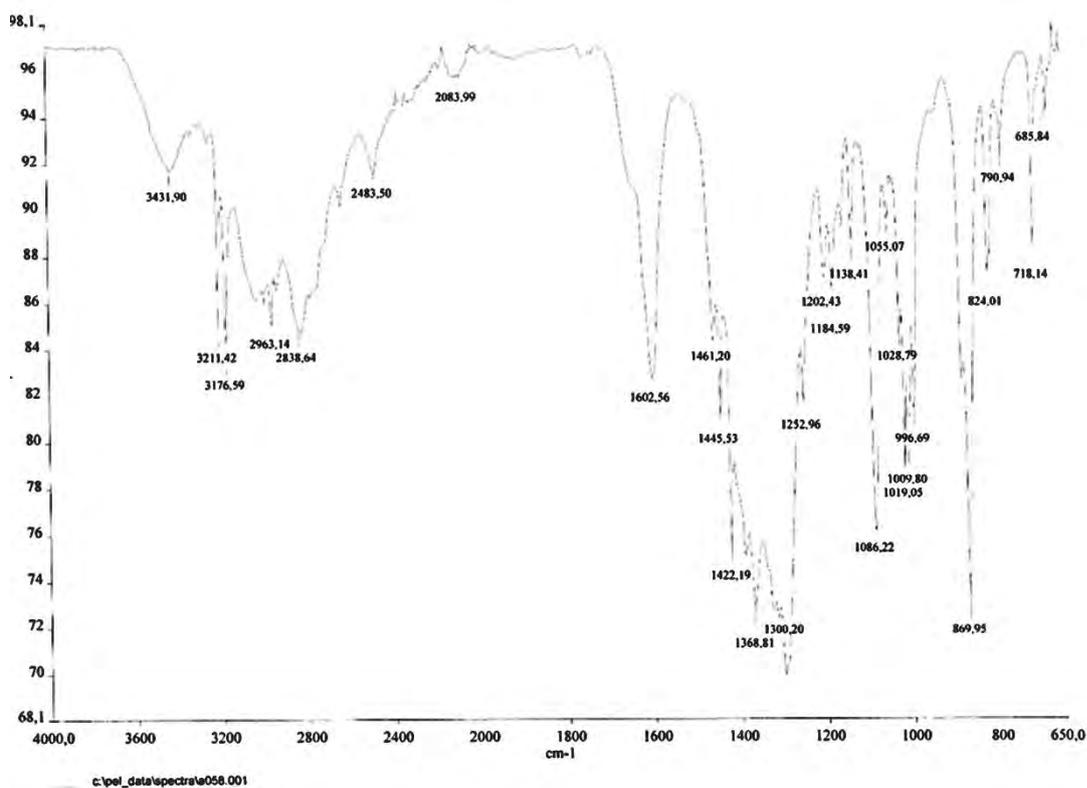


Fig. 8.39: Spectre infrarouge de $3[H_2Pipz(NO_3)_2].2ZnBr_2.3EtOH$

La structure de ce composé dinucléaire est formée de deux Zn II reliés par deux nitrates pontants et liés à deux nitrates monodentates et deux bromures. Les trois molécules d'éthanol sont en réseau. L'environnement autour des Zn II est octaédrique.

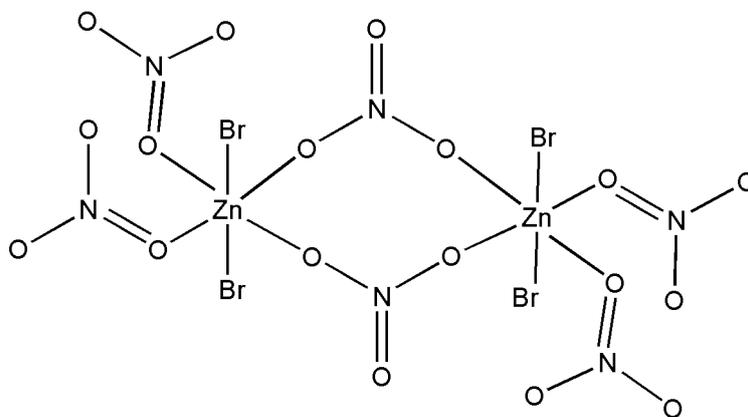


Fig. 8.40: Structure proposée pour $3[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2].2\text{ZnBr}_2.3\text{EtOH}$

8.3.3 $[2[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2].3\text{ZnCl}_2].2\text{EtOH}$

L'absorption large à 3428 cm^{-1} sur le spectre infrarouge est due aux groupements NH et OH et la bande à 1300 cm^{-1} est attribuée à νNO_3 .

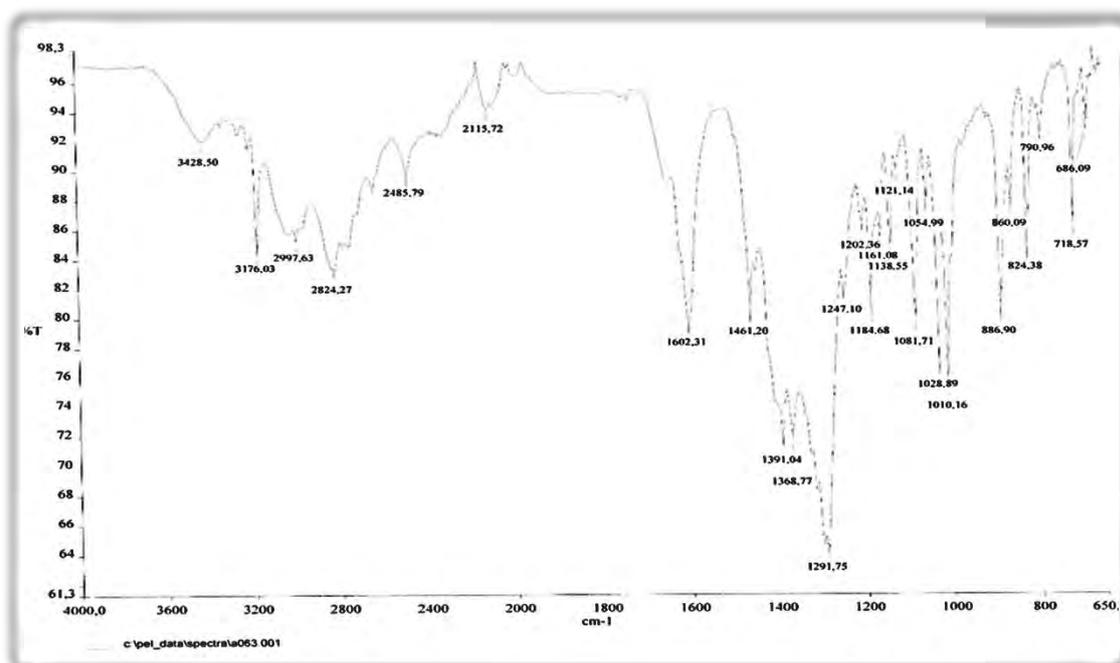


Fig. 8.41: Spectre infrarouge de $[2[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2].3\text{ZnCl}_2].2\text{EtOH}$

La structure de ce composé est à double composants métalliques. L'un des composants binucléaire $[(\text{NO}_3)_2\text{ZnCl}_2]^{2-}$ est constitué de deux Zn II liés chacun à deux atomes de chlore et reliés par deux nitrates pontants. L'autre composant mononucléaire $[(\text{NO}_3)_2\text{ZnCl}_2]^{2-}$ est constitué d'un Zn II lié à deux atomes de chlore et à deux nitrates chélatants. Les deux composants métalliques sont reliés par des liaisons hydrogènes de type N—H....O impliquant les deux cations $\text{H}_2\text{pipz}^{2+}$. Nous avons alors deux types de Zn II à environnements tétraédrique et octaédrique. Les molécules d'éthanol est en réseau.

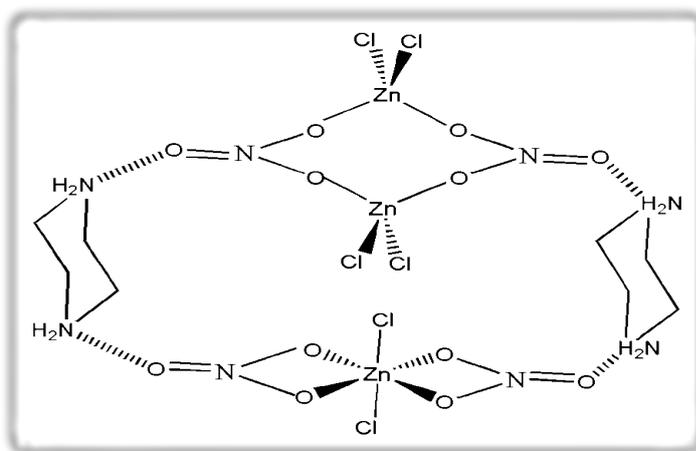


Fig. 8.42: Structure proposée pour $[2[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2].3\text{ZnCl}_2]. 2\text{EtOH}$

8.3.4 $[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2.6\text{ZnCl}_2]\text{EtOH}$

L'absorption à 3200 cm^{-1} sous forme d'une bande fine sur le spectre infrarouge est due aux groupements NH et la bande à 1351 cm^{-1} est attribuée à νNO_3 .

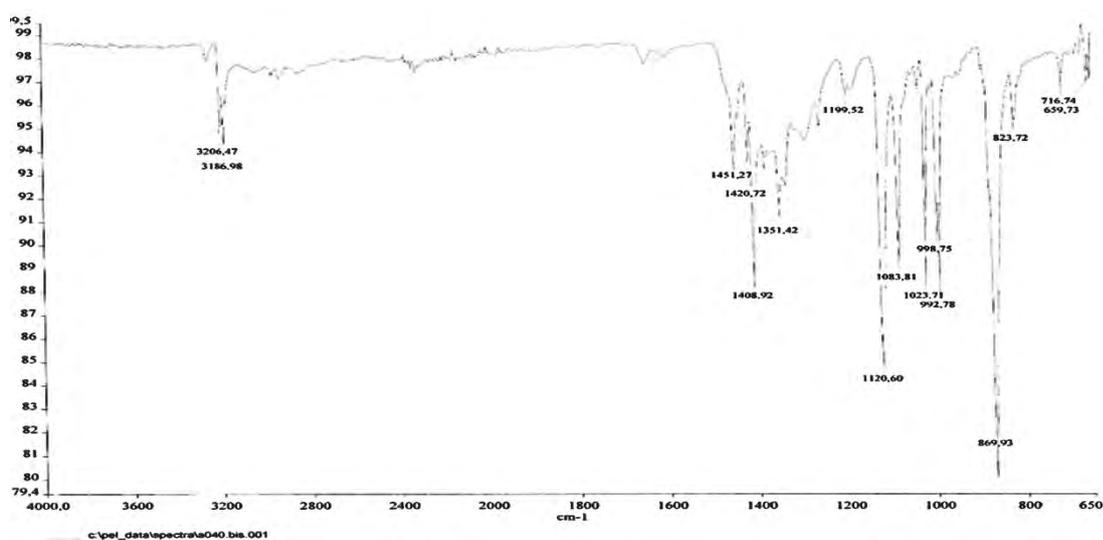


Fig. 8.43: Spectre infrarouge de $[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2.6\text{ZnCl}_2]\text{EtOH}$

Ce composé aussi a une structure à double composante métallique. Ces deux composants métalliques $[\text{NO}_3(\text{ZnCl}_2)_3]^{2-}$ sont reliés entre eux par le cation via des liaisons hydrogènes de type $\text{NH}\dots\text{O}$. Les molécules d'éthanol sont en réseau. L'environnement autour de Zn II est tétraédrique, les nitrates sont tridentates et impliqués dans une liaison hydrogène.

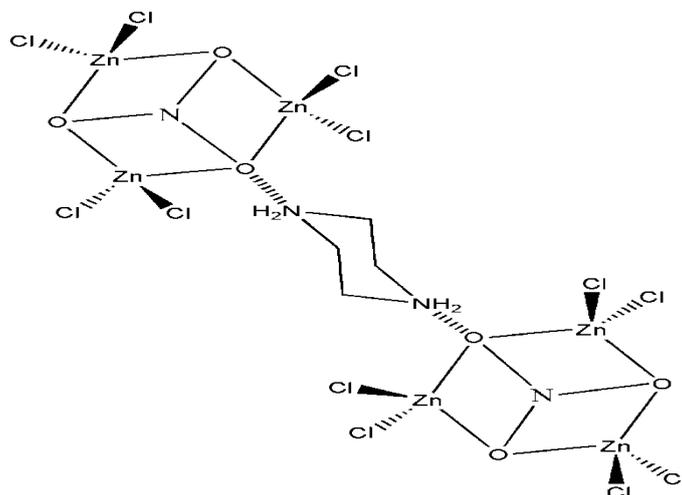


Fig. 8.44: Structure proposée pour $[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2.6\text{ZnCl}_2]\text{EtOH}$

8.3.5 $[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2.7\text{ZnCl}_2.2\text{EtOH}]$

L'absorption large à 3395 cm^{-1} sur le spectre infrarouge est due aux groupements NH et OH et la bande à 1299 cm^{-1} est attribuée à νNO_3 .

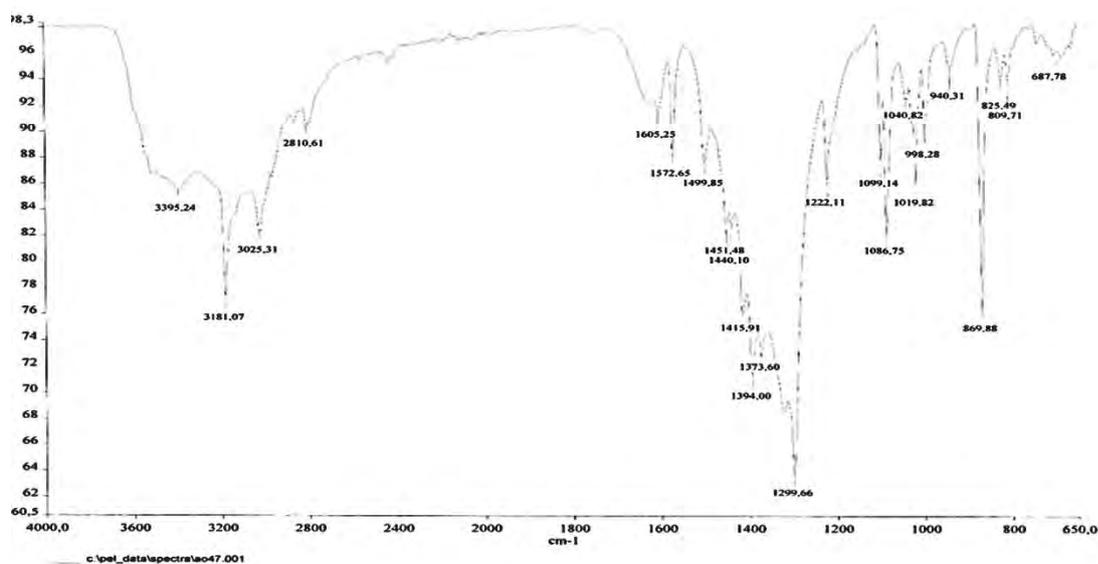


Fig. 8.45: Spectre infrarouge de $[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2.7\text{ZnCl}_2.2\text{EtOH}]$

Ce composé a une structure à triple composante métallique : deux de ces trois composantes métalliques sont $[\text{NO}_3(\text{ZnCl}_2)_3]^{2-}$ qui sont reliées par le cation via des liaisons hydrogènes $\text{NH}\dots\text{O}$. La troisième composante $[\text{ZnCl}_2(\text{EtOH})_2]$ est accrochée aux 2 autres composantes par des liaisons Hydrogène de type $\text{OH}\dots\text{Cl}$ impliquant les molécules d'éthanol qui sont coordinantes dans ce cas. L'environnement autour de Zn II est tétraédrique, les nitrates sont tridentates et impliqués dans une liaison hydrogène de type $\text{NH}\dots\text{O}$.

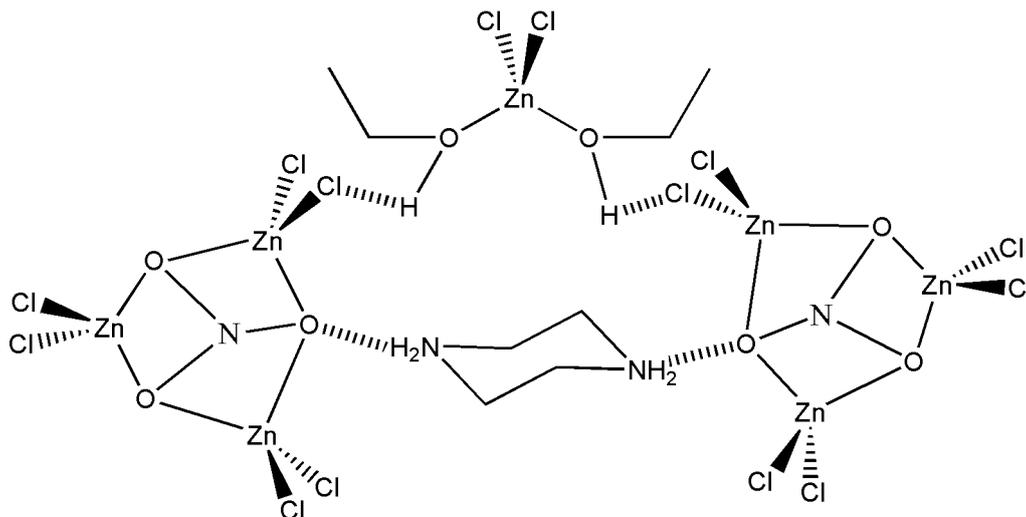


Fig. 8.46: Structure proposée pour $[\text{H}_2\text{Pipz}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{EtOH}]$

8.4 Etude cristallographique du composé $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$

Le composé cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$. La structure moléculaire du composé a été déterminée à partir de la diffraction des rayons X sur un monocristal de taille $0,28 \times 0,2 \times 0,12 \text{ mm}^3$. L'unité asymétrique représentée sur la figure 8.47 est constituée de ces deux entités, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3$ et 4-aminobenzènesulfanote.

L'ensemble des données cristallographiques sont reportées dans le tableau 8.1, les angles et distances interatomiques dans le tableau 8.2 et les longueurs et angles relatifs aux liaisons hydrogènes dans le tableau 8.3.

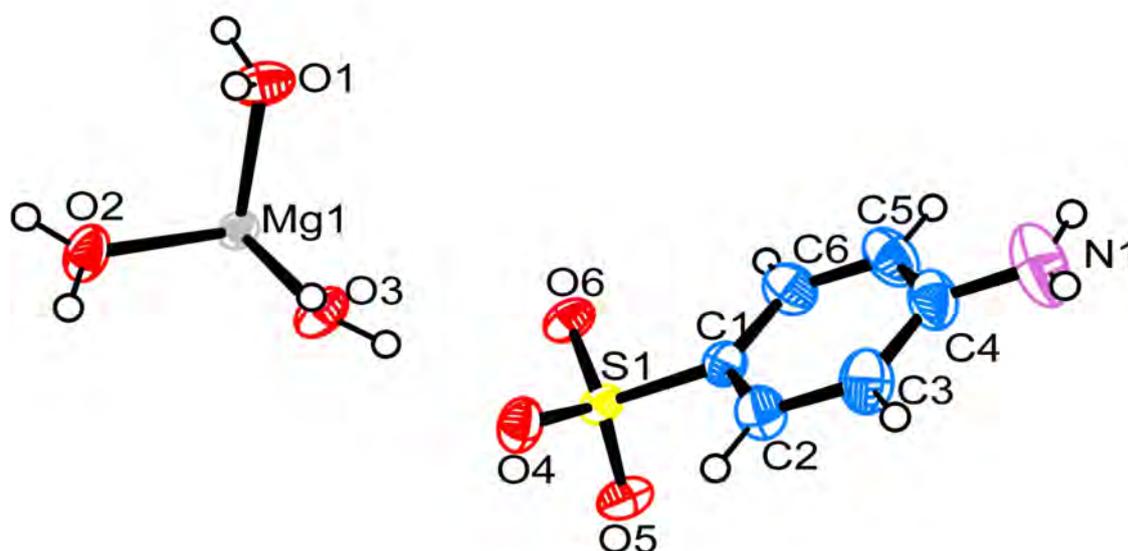


Fig. 8.47: Unité asymétrique de $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3\text{S})_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$

Dans le composé chaque cation Mg^{2+} se retrouve solvater par six molécules d'eau (H_2O) pour mener à l'entité $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (figure 8.48). Les longueurs de liaisons Mg-O [$\text{Mg1}-(\text{O1}$ ou $\text{O1}^i) = 2,0931(13) \text{ \AA}$, $\text{Mg1}-(\text{O2}$ ou $\text{O2}^i) = 2,0604(13) \text{ \AA}$, $\text{Mg1}-(\text{O3}$ ou $\text{O3}^i) = 2,0242(13) \text{ \AA}$, $\text{Mg1}-\text{O3}$] ainsi que les angles O-Mg-O [$\text{O1}-\text{Mg1}-\text{O1}^i 180,0^\circ$, $\text{O2}^i-\text{Mg1}-\text{O1}^i 89,02(6)^\circ$, $\text{O2}^i-\text{Mg1}-\text{O1} 90,98(6)^\circ$, $\text{O2}-\text{Mg1}-\text{O1} 89,02(6)^\circ$, $\text{O2}-\text{Mg1}-\text{O1}^i 90,98(6)^\circ$, $\text{O2}^i-\text{Mg1}-\text{O2} 180,0^\circ$, $\text{O3}-\text{Mg1}-\text{O1}^i 91,05(6)^\circ$, $\text{O3}^i-\text{Mg1}-\text{O1} 91,05(6)^\circ$, $\text{O3}-\text{Mg1}-\text{O1} 88,95(6)^\circ$, $\text{O3}^i-\text{Mg1}-\text{O1}^i 88,95(6)^\circ$, $\text{O3}-\text{Mg1}-\text{O2}^i 90,93(6)^\circ$, $\text{O3}^i-\text{Mg1}-\text{O2}^i 89,07(5)^\circ$, $\text{O3}^i-\text{Mg1}-\text{O2} 90,93(6)^\circ$, $\text{O3}-\text{Mg1}-\text{O2} 89,07(5)^\circ$, $\text{O3}-\text{Mg1}-\text{O3}^i 180,0^\circ$] montrent qu'autour des cations Mg^{2+} les octaèdres sont légèrement distordus. Nous

pouvons noter également que pour chaque entité $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ prise isolément, le Mg^{2+} se présente comme un centre de symétrie. Cela est dû d'une part à la parfaite linéarité de ces trois squelettes O1-Mg1-O1^i , $\text{O2}^i-\text{Mg1-O2}$ et O3-Mg1-O3^i (chacun de leur angle mesure exactement $180,0^\circ$) et d'autre part à l'égalité des distances colinéaires Mg-O [$\text{Mg1-O1} = \text{Mg1-O1}^i = 2,0931(13) \text{ \AA}$, $\text{Mg1-O2} = \text{Mg1-O2}^i = 2,0604(13) \text{ \AA}$ et $\text{Mg1-O3} = \text{Mg1-O3}^i = 2,0242(13) \text{ \AA}$]. Et tout cela pouvait être prédit à partir d'un coup d'œil de l'unité asymétrique (figure 8.47).

Par ailleurs, du fait de leurs activités antibactériennes de nombreux chercheurs [356] notamment Tai et ses collaborateurs [357-361] ont beaucoup travaillé sur les composés à base de magnésium. En 2009 Zhang et Chen [356] avaient publié le $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [4\text{-amino-3-methylbenzenesulfonate}]_2$ (composé un peu similaire à notre composé) dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$. Cependant leurs travaux portaient principalement sur l'étude cristalline du composé. Ainsi de la même manière que notre étude, le même phénomène de distorsion des octaèdres a été aussi observé (figure 8.48).

Dans la même époque, en 2015, Tai et al. [361] ont synthétisé puis reporté à nouveau le composé $([\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [4\text{-amino-3-methylbenzenesulfonate}]_2)$ dans le même système et le même groupe d'espace (monoclinique, $P2_1/n$) que Zhang et Chen [356]. Dans leurs travaux en plus des études spectroscopiques IR et DRX effectués ils ont également étudié l'activité antibactérienne de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [4\text{-amino-3-methylbenzène sulfonate}]_2$ en utilisant une souche bactérienne composé de trois sujets (Tableau 8.4).

Tab. 8.1 : Données cristallographiques et affinement des paramètres de $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3\text{S})_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$

Formule empirique	$2(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_3\text{S}) \cdot \text{H}_{12}\text{MgO}_6$
Poids moléculaire (g/mol)	476,76
Température (K)	293
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Paramètres de maille	$a(\text{Å}) = 6,8776 (1)$ $b(\text{Å}) = 6,3061 (1)$ $c(\text{Å}) = 24,1831 (5)$ $\alpha(^{\circ}) = \gamma(^{\circ}) = 90$ $\beta(^{\circ}) = 92,529 (2)$
Volume (Å^3)	1047,82 (3)
Z	2
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,35
Facteur de structure F(000)	500
Taille du cristal (mm^3)	$0,28 \times 0,2 \times 0,12$
Domaine angulaire de θ ($^{\circ}$)	3,4 à 27,5
Variation des indices hkl	$-8 \leq h \leq 8; -7 \leq k \leq 8; -31 \leq l \leq 31$
Nombre de réflexions mesurées	44184
Nombre de réflexions indépendantes	2351 [$R_{\text{int}} = 0,044$]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,096; wR(F^2) = 0,037$
Facteur de qualité d'adéquation S	1,13
Densité électronique résiduelle ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0,24; -0,42

Tab. 8.2a : Longueurs dans $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3\text{S})_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$

S1 – O4	1,4596 (14)	C3 – C4	1,397 (3)
S1 – O5	1,4572 (14)	C6 – H6	0,9300
S1 – O6	1,4594 (13)	Mg1 – O1	2,0931 (13)
S1 – C1	1,7560 (18)	Mg1 – O1 ⁱ	2,0931 (13)
N1 – H1A	0,83 (4)	Mg1 – O2 ⁱ	2,0604 (13)
N1 – H1B	0,90 (4)	Mg1 – O2	2,0604 (13)
N1 – C4	1,377 (3)	Mg1 – O3 ⁱ	2,0242 (13)
C5 – H5	0,9300	Mg1 – O3	2,0242 (13)
C5 – C4	1,385 (4)	O1 – H1C	0,8810
C5 – C6	1,386 (3)	O1 – H1D	0,8807
C1 – C2	1,389 (3)	O2 – H2A	0,8538
C1 – C6	1,384 (3)	O2 – H2B	0,8541
C2 – H2	0,9300	O3 – H3A	0,8593
C2 – C3	1,378 (3)	O3 – H3B	0,8612
C3 – H3	0,9300		

Tab. 8.2b : Angles de liaisons dans $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3\text{S})_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$

O4 – S1 – C1	106,23 (8)	C1 – C6 – H6	120,0
O5 – S1 – O4	111,65 (9)	O1 – Mg1 – O1 ⁱ	180,0
O5 – S1 – O6	111,55 (8)	O2 ⁱ – Mg1 – O1 ⁱ	89,02 (6)
O5 – S1 – C1	107,55 (8)	O2 ⁱ – Mg1 – O1	90,98 (6)
O6 – S1 – O4	112,26 (8)	O2 – Mg1 – O1	89,02 (6)
O6 – S1 – C1	107,25 (9)	O2 – Mg1 – O1 ⁱ	90,98 (6)
H1A – N1 – H1B	128 (3)	O2 ⁱ – Mg1 – O2	180,0
C4 – N1 – H1A	121 (3)	O3 – Mg1 – O1 ⁱ	91,05 (6)
C4 – N1 – H1B	111 (2)	O3 ⁱ – Mg1 – O1	91,05 (6)
C4 – C5 – H5	119,6	O3 – Mg1 – O1	88,95 (6)

C4—C5—C6	120,8 (2)	O3 ⁱ —Mg1—O1 ⁱ	88,95 (6)
C6—C5—H5	119,6	O3—Mg1—O2 ⁱ	90,93 (6)
C2—C1—S1	119,60 (14)	O3 ⁱ —Mg1—O2 ⁱ	89,07 (5)
C6—C1—S1	120,71 (15)	O3 ⁱ —Mg1—O2	90,93 (6)
C6—C1—C2	119,66 (18)	O3—Mg1—O2	89,07 (5)
C1—C2—H2	119,9	O3—Mg1—O3 ⁱ	180,0
C3—C2—C1	120,21 (19)	Mg1—O1—H1C	111,4
C3—C2—H2	119,9	Mg1—O1—H1D	111,1
C2—C3—H3	119,7	H1C—O1—H1D	107,5
C2—C3—C4	120,6 (2)	Mg1—O2—H2A	126,2
C4—C3—H3	119,7	Mg1—O2—H2B	123,7
N1—C4—C5	121,6 (2)	H2A—O2—H2B	109,3
N1—C4—C3	119,7 (2)	Mg1—O3—H3A	120,5
C5—C4—C3	118,75 (19)	Mg1—O3—H3B	125,3
C5—C6—H6	120,0	H3A—O3—H3B	109,5
C1—C6—C5	120,0 (2)		

Les opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : (i) $-x+1, -y, -z+1$.

Tab. 8.3 : Longueurs et angles relatifs aux liaisons hydrogènes de $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3\text{S})_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$

D—H⋯A	D—H (Å)	H⋯A (Å)	D⋯A (Å)	D—H⋯A (°)
O1—H1C⋯O6 ⁱⁱ	0,88	1,90	2,7680 (19)	166
O1—H1D⋯O5 ⁱⁱⁱ	0,88	1,89	2,7356 (19)	161
O2—H2A⋯O4 ^{iv}	0,85	1,92	2,772 (2)	178
O2—H2B⋯O6 ⁱ	0,85	1,94	2,7963 (19)	176
O3—H3A⋯O5 ⁱⁱ	0,86	1,89	2,7481 (19)	173
O3—H3B⋯O4	0,86	1,89	2,7488 (19)	175

Les opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : (i) $-x+1, -y, -z+1$;

(ii) $x-1, y, z$; (iii) $x-1, y-1, z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Tab. 8.4: Activité antibactérienne de $[Mg(H_2O)_6] \cdot [4\text{-amino-3-methylbenzenesulfonate}]_2$ [362]

Souche bactérienne	MIC($\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$)	MBC($\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$)
Escherichia coli	0,565	0,625
Bacillus subtilis	0,525	0,875
Staphylococcus blanc	0,475	0,975

MIC : Concentration minimale inhibitrice

MBC : Concentration minimale bactéricide

En effet, à l'image de l'étude de Tai *et al.*, le composé $[Mg(H_2O)_6] [4\text{-aminobenzenesulfonate}]_2$ pourrait conduire à des propriétés antibactériennes; vu que la différence entre les deux composés réside principalement au niveau des anions. A la place du 4-amino-3-methylbenzenesulfonate dans le composé de Tai, nous avons utilisé le 4-aminobenzenesulfonate par la stabilisation du complexe cationique $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$.

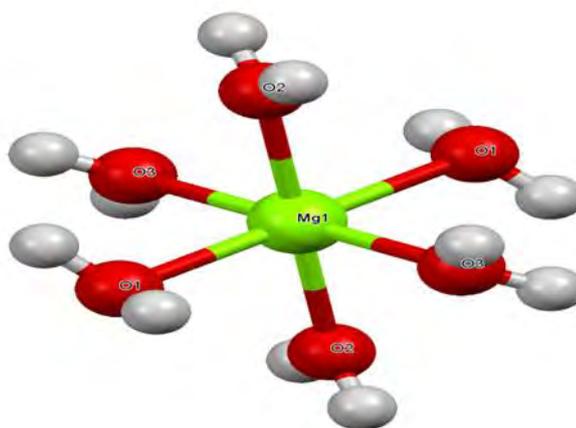


Fig. 8.48: Structure de $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ montrant la solvataion de Mg^{2+} par six molécules d'eau (H_2O)

En outre, la structure moléculaire du composé découle d'une interconnexion des entités $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ et 4-aminobenzènesulfonates par le biais des liaisons hydrogènes de types $N-H \cdots O$ et $O-H \cdots O$ impliquant les groupes amino des 4-aminobenzènesulfonates d'une part et les molécules d'eau d'autre part. Ces interconnexions donnent naissance à une structure tridimensionnelle infinie représentée sur la figure 8.49.

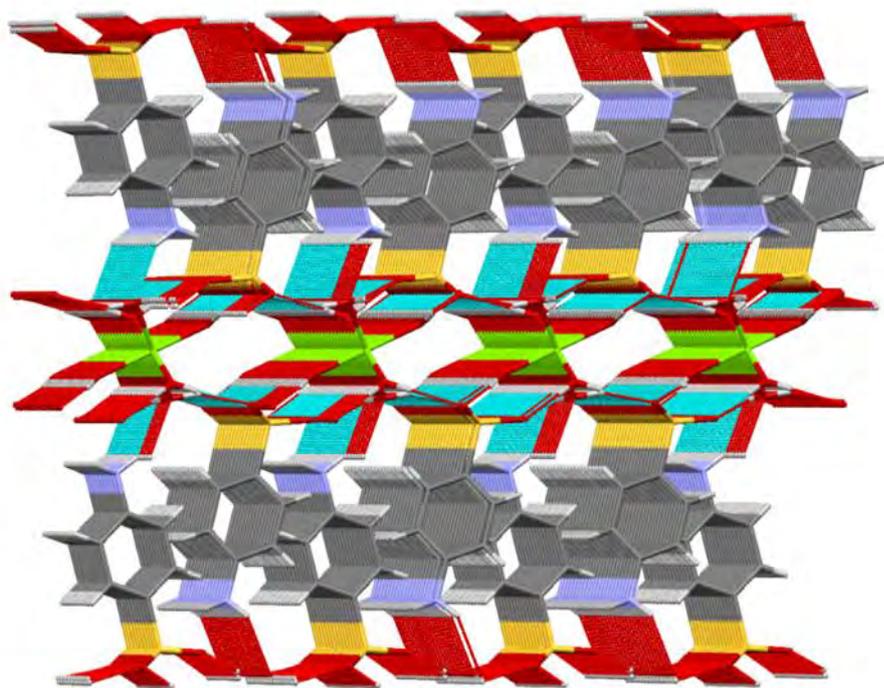


Fig. 8.49: Structure globale de $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3\text{S})_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$, vue approximativement suivant l'axe a

8.5 Etude cristallographique du composé $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6](\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$

Le composé cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$. La structure moléculaire du composé a été déterminée à partir de la diffraction des rayons X sur un monocristal de taille $0,30 \times 0,23 \times 0,127 \text{ mm}^3$. L'unité asymétrique représentée sur la figure 8.50 est constituée de ces deux entités : $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3$ et l'anion benzènesulfonate.

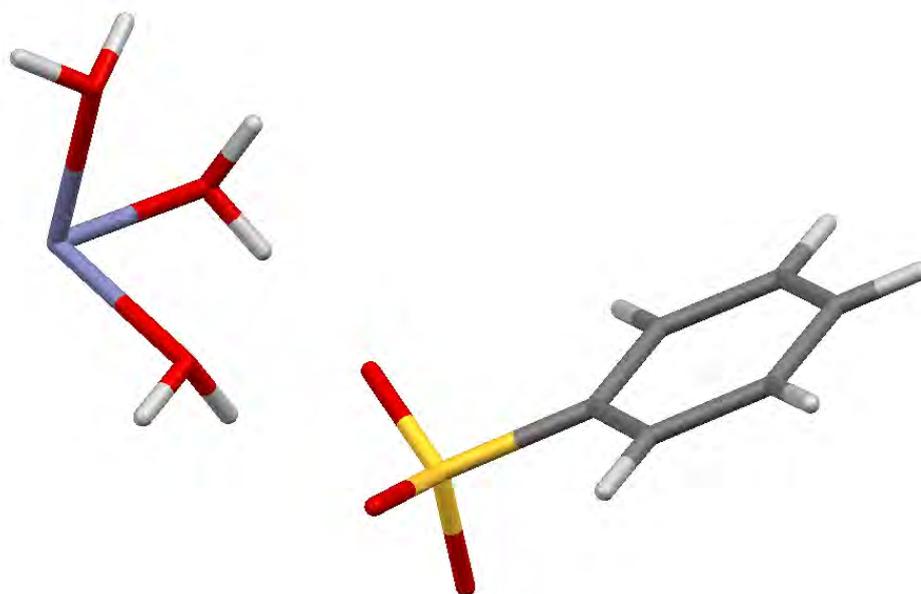


Fig. 8.50 : Unité asymétrique de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3\text{S})_2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]$

Les données cristallographiques sont reportées dans le tableau 8.5.

Dans le composé chaque cation Zn^{2+} se retrouve solvater par six molécules d'eau (H_2O) pour mener à l'entité $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Les longueurs de liaisons Zn-O ainsi que les angles O-Mg-O montrent qu'autour des cations Mg^{2+} les octaèdres sont légèrement distordus. La structure moléculaire du composé découle d'une interconnexion des entités $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et d'anions benzènesulfonate par le biais des liaisons hydrogènes de types $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ impliquant les groupes sulfonato d'une part et les molécules d'eau d'autre part. Ces interconnexions donnent naissance à une

structure tridimensionnelle infinie représentée sur la figure 8.51.

Fig. 8.51 : Bande infinie dans $[Zn(H_2O)_6](O_3SC_6H_5)_2$, vue suivant l'axe a

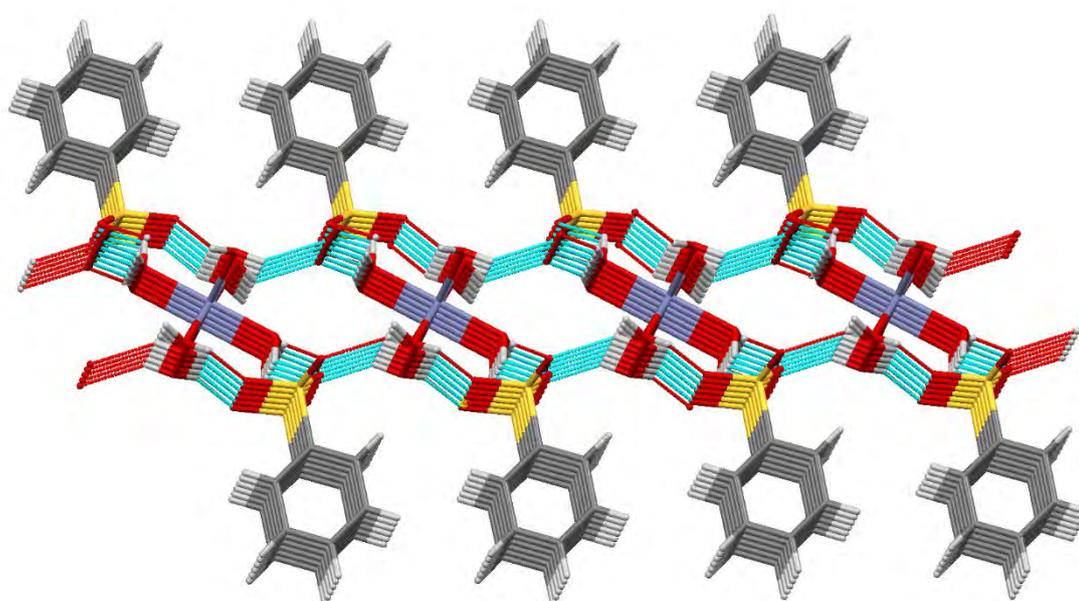
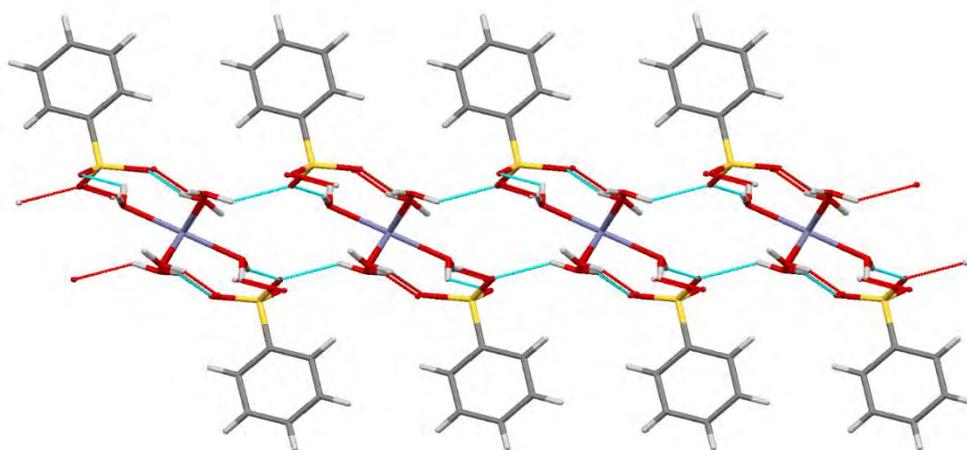


Fig. 8.52 : Structure en couche infinie de $[Zn(H_2O)_6](O_3SC_6H_5)_2$, vue suivant l'axe a

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé de nouveaux complexes de métaux de transition et non transitionnels contenant des ligands azotés ou des ions carboxylates, sélénates, sulfonates et paraaminosulfonates. Nous avons mis l'accent de notre étude sur les interactions intermoléculaires, la coordinance du métal central et les réarrangements structuraux des sels et complexes. Nous avons apporté notre contribution à l'avancée de la science fondamentale et de ses applications dans les domaines de la médecine, de l'industrie et de l'agriculture. Nous avons synthétisé soixante-seize (76) composés dont dix-sept (17) ligands et cinquante-neuf (59) complexes organométalliques. Ces composés ont été caractérisés par spectroscopies IR, RMN, Mössbauer et par la diffraction des rayons X.

Nous avons obtenu douze (12) complexes sous forme de monocristaux. La diffraction des rayons X sur les monocristaux obtenus a permis d'élucider diverses nouvelles structures cristallines inorganiques et organométalliques, ce qui constitue un grand bond pour la chimie de coordination. Le nombre et la variété des solvants utilisés dans ce travail (Ethanol, méthanol, acétonitrile, chloroforme, dichlorométhane, DMSO, DMF....) ont permis l'obtention d'une nouvelle gamme de complexes. Les études spectroscopiques de ces complexes ont permis la mise en évidence de structures discrètes et en chaînes infinies. L'environnement autour des métaux est soit tétraédrique, plan carré, bipyramidal trigonal ou octaédrique, sauf dans le cas des complexes des terres rares qui ont des structures inédites monomères ou à double composantes métalliques avec une coordinance parfois supérieure à six. Dans le cas des composés où l'amine utilisée (mono éthylamine, diéthylamine, DABCO, pipérazine, diaminométhylbenzène...) est totalement ou partiellement protonée, le cation résultant peut s'impliquer dans des liaisons hydrogènes simples ou bifurquées

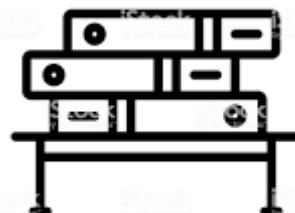
par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène de ses groupements NH, NH₂ ou NH₃. Ceci a permis d'aboutir à des architectures supramoléculaires. La capacité de ces cations à former des structures supramoléculaires a été remarquée pour tous les types de complexes azotés. Les diamines ou leurs sels d'acides carboxyliques ou d'oxoacides ont donné avec les halogénures d'éléments transitionnels des composés à double ou triple composants métalliques avec ou sans pont halogène ou amino. L'environnement autour des centres métalliques étant tétraédrique ou plan carré.

Les dérivés mononucléaires ou polynucléaires obtenus et utilisés comme acides de Lewis [PhCO₂SnMe₃, Cy₂CHCO₂SnMe₃, C₄O₄(SnPh₃)₂...] ont tous des structures en chaînes infinies ou tridimensionnelles infinies. Cependant dans le composé PhCOC₆H₄CO₂SnPh₃, le ligand 2-benzoylbenzoate est monochélatant. Leur interaction avec les bases de Lewis classiques ont abouti à de simples réactions d'addition sur les dérivés de départ faisant passer la coordination des centres stanniques de 4 à 5 (c'est-à-dire d'un environnement tétraédrique à un environnement bipyramidal trigonal). L'addition de TMNCl et du benzoate de triphénylétain [C₆H₅CO₂SnPh₃] a permis d'obtenir le complexe (Me₄NC₆H₅CO₂SnPh₃Cl) que nous n'avons pas pu obtenir en faisant réagir Me₄NC₆H₅CO₂ avec SnPh₃Cl.

Dans le cas des composés de SnX₄, SnX₅⁻ et SnX₆²⁻, les nouveaux complexes obtenus ont des structures discrètes ou polymériques. Dans ces structures, les diamines se comportent comme ligand bidentate ou monodentate et impliquées dans des liaisons hydrogène. L'oxydation de SnCl₂ en SnCl₄ est également remarquable. Nous avons en outre déterminé par diffraction aux rayons X la structure de [C₆H₅COCH₂NH₃]₂[SnCl₆] et avons montré qu'elle est une bande infinie contenant des anions [SnCl₆]²⁻ octaédriques liés entre eux par des liaisons hydrogènes entre chlore et hydrogène de l'ion ammonium stabilisateur.

Nous comptons poursuivre ce travail pour élucider l'activité biologique des composés obtenus par des tests antibactériens, antioxydant, antiviraux, de thérapie photo dynamique du cancer. Ces tests seront réalisés à travers une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA) et ses partenaires.

Bibliographie



Bibliographie

- [1] Khanolkar, V., Jahagirdar, D., & Khanolkar, D. J. (1973). *Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 931.
- [2] Bruce, M., Ronaldo, P. J. (1974). *Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1665.
- [3] Ramanujam, V. & Krishnan, P. J. (1974). *Indian Chem. Soc.*, 8, 425.
- [4] Sarr, O. & Diop, L. (1990). *Spectrochim. Ed : Acta.* 46A, 8, 1239-1244.
- [5] Gueye, O. & Diop, L., Bull. (1991). *Soc Ethiop. Chem*, 5(2) 103.
- [6] Sall, A., Diasse Sarr, A., Sarr, O., & Diop, L. (1992). *Main Gp. Met. Chem.*, 265.
- [7] Diasse Sarr, A., Diop, L., Mahon, M. F., & Molly, K. C. (1997). *Main Group Met. Chem.*, 20 (4), 223.
- [8] Gueye, O., Qamar, H., Diop, L., Diop, C.A., & Russo, U. (1993). *Polyhedron.* 12, 1245.
- [9] Sidibé, M. & Diop, L. (1998). *Main Group Met. Chem.*, 21(10), 605.
- [10] Sidibe, M. et Diop, L., J. Soachim. (1999). *Ouest-Afr. Chim.*007, 33-42.
- [11] Diop, C. A. K., Okio, K. Y. A., Diop, L., & Mahieu, B. (2000). *Main Group Met. Chem.*, 23(9), 493-496.
- [12] Cissé, I., Gueye, O., & Mahieu, B. J. (2003). *Soc. Ouest- Afr. Chim.*, 016, 1-9.
- [13] Rénamy, S. V., Basséne, S., Diop, C. A. K., Sidibé, M., Diop, L., Mahon, M. F., & Molloy, K. C. (2004). *Appli. Organomet. Chem.*, 18, 831.
- [14] Boye, M. S. & Diassé Sarr, A. (2007). *C. R. chimie.*, 10, 489-492.
- [15] Diop, M.B. & Diop, L. (2014). *Scientific Study & Research-Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 15 (1), 75-79.
- [16] Gueye, N. & Diop, L. (2014). *Stoeckli-Evans, H., Acta Crystallographica*, E70(2), m49-m50;
- [17] Gueye, N., Diop, L., Molloy, K.C., & Kociok-Köhn, G. (2010). *Acta Cryst.* E66 (12), m1645-m1646;
- [18] Sow, Y., Diop, L., & Ardisson, J.D. (2013). *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 7 (5), 2133-2138.
- [19] Pouye, S.F., Cisse, I., Diop, L., Fall, D., & Ciss, M. (2011). *Scientific Study & Research - Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 13 (1), 43-48;

- [20] Diop, M.B., Diop, L. (2014) : *Some sulfato adducts and derivative: Synthesis and spectroscopic study*, *Scientific Study & Research-Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 15 (3), 269-273.
- [21] Diop, C.A.K., Diop, L., & Toscano, A.R. (2002). *Main Group Metal Chemistry*, 25 (5), 327-328.
- [22] Diop, T., Diop, L., Diop, C.A.K., Molloy, K.C., & Kociocck-Kohn, G. (2011) .*Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, E67 (12), m1872-m1873;
- [23] Sidibé, M. S., Bassene, L., Diop, B., & Mahieu, J. (2003) . *Soc. Ouest-Afr. Chim.* 16, 97.
- [24] A. Diassé-Sarr, C.A.K. Diop, D. De Barros, L. Diop, B. Mahieu, J. *Soc. Afr. Chim.* 14 (2002) 149.
- [25] Perrin, D., Agarwal, R. (1973). "Metal ions in Biological System", New York., 2, 167.
- [26] Malik, G., Singh, S. J., & Tandon, J. (1977) . *Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1279.
- [27] Shazia, R., Mohammed, I., Anwar, N., & Haji, A. (2010) . *Amin, Academic journals.org BMBR*, 5, 38.
- [28] Sanjay, K., Bharti, S., Singh, K., *Departement of pharmaceutics, institue of technology, Banaras Hindu Uni, India*, 1, 39.
- [29] Schrauzer, G. N., Kohnl. J. (1964) .*Chem. Ber.* 97, 3056.
- [30] zeise, W.C. (1827) .*Pogg. Ann. Phys. Chem.* 9, 632.
- [31] mond, L., langer, C.F., quincke, J. (1890) .*Chem. Soc.* 749.
- [32] L. mond et C. langer, J. *Chem. Soc.*, 1891, 1090 ; M. berthelot, C.R. Acad. Sci. Paris, 1891, 1343.
- [33] hein, F. (1919). *Chem. Ber.* 52, 195.
- [34] fischer, F., tropsch, H. (1922), (1925). brevets allemands 411416, et 484337,
- [35] reihlen, H., gruhl, A. G., & von hessling, O. (1930). *pfrengle, Liebigs Ann. Chem.* 482, 161.
- [36] O. roelen, brevet allemand 849548, 1938.
- [37] W. reppe, O. schlichtung, K. klager et T. toepel, *Liebigs Ann. Chem.*, 1948, 560, 104.
- [38] kealy, T.J. pauson, P.L. (1951). *Nature*, 168, 1039.
- [39] wilkinson, G., rosenblum, M.M.C. (1952) .*whiting et R.B. woodward, J. Am. Chem. Soc.* 74, 2125.
- [40] Ziegler, K. (1968) .*Adv. Organomet. Chem.* 6, 1.
- [41] H.C. longuet-higgins, L.E. orgel, J. (1956), (1969). *Chem. Soc.*

- [42] hübel, W., braye, E.H. (1958). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 250.
- [43] criegee, R. et schroder, G. (1959). *Liebigs Ann. Chem.*, 623, 1.
- [44] fischer, E.O., maasbol, A. (1964). *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3, 580.
- [45] fischer, E.O., kreis, G., kreiter, C.G., muller J., huttner, G. et lorenz, H. (1973), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12, 564
- [46] banks, R.L., bailey, G.C. (1964). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 3, 170.
- [47] young, J.F., osborn, J.A., jardine, F.H., et wilkinson, G. (1965). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 131.
- [48] roth, J.F., craddock J.H., hershman, A., et paulik, F.E. (1971). *Chem. Tech.*, 1, 600.
- [49] janowicz, A.H., bergman, R.G. (1982) *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 352.
- [50] kubas, G.J., ryan, R.R. swanson, B.I. vergamini, P.J. et wasserman, H.J. (1984). *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 451.
- [51] sinn, H. kaminsky, W. (1980) *Adv. Organomet. Chem.*, 18, 99.
- [52] Frankland, E. (1849) *J. Chem. Soc.*, 2, 262.
- [53] Krause, E.; Grosse, A.V. (1937). *Die Chemie der Metalloorganischen Verbindungen*, Berlin : Borntraeger
- [54] Ingham, R.K.; Rosenberg, S.D.; Gilman, H. (1960). *Chem. Rev.*, 60, 459.
- [55] Yamamoto, Y. (1989). *Tetrahedron*. 45, 4909.
- [56] Gmelin Handbuch der Anorganischem Chemie, Tin Part 1, Tin Tetraorganyls SnR₄, Springer, Berlin. 1975.
- [57] Gmelin Handbuch der Anorganischem Chemie, Tin Part 2, Tin Tetraorganyls R₃SnR, Springer, Berlin. 1975.
- [58] Gmelin Handbuch der Anorganischem Chemie, Tin Part 3, Tin Tetraorganyls R₂SnR. Heterocyclics and Spirances, Springer, Berlin. 1976.
- [59] Gmelin Handbuch der Anorganischem Chemie, Tin Part 5, Organotin Fluorides, Triorganotin Chlorides, Springer Berlin. 1978.
- [60] Gmelin Handbuch der Anorganischem Chemie, Tin Part 6, Diorganotin Dichlorides, Orgaotin Trichlorides, Springer, Berlin. 1979.
- [61] Gmelin Handbuch der Anorganischem Chemie, Tin Part 7, Organotin Bromides, Springer, Berlin. 1980.
- [62] Gmelin Handbuch der Anorganischem Chemie, Tin Part 8, Organotin Iodides, Organotin Pseudohalides, Springer, Berlin. 1981.

- [63] Harrison, P.G. (1995). *'Dictionary of Organometallic Compounds'* Chapman and Hall. London, 2nd ed.
- [64] Sawyer, A.K. (1991). *Organotin Compounds*, New York : ed Dekker, 102.
- [65] Davies, A.G. & Smith, P.J. Adv. (1989). *Inorg. Chem. Radiochem.* 1, 23.
- [66] Axena, A.K. & Huber, F. (1989). *Coord. Chem. Rev.*, : 95, 109 20
- [67] Molloy, K. C. in: F.R. Hartley (ed). (1989). *The Chemistry of Metal-Carbon Bond*, John Wiley and Sons, London., 5, 465.
- [68] Crowe, A.J. (1987). *Appl. Organomet. Chem.*, 1, 143.
- [69] Pellerito, C., Nagy, L., Pellerito, L., & Szorcsik, A. J. (1733), (2006) *Organomet. Chem.*, 691.
- [70] Barbieri, R., Pellerito, L., Ruisi, G., Silvestri, A., Barone, G., Postane, S., & Rossi, M. (2000). *Chemical Processes in Marine Environments*. Berlin. Ed : Springer, 229.
- [71] Blunden, S.J., Cusack, P.A., & Hill, R. (1985). *The Industrial Use of Tin Compounds*, Royal Society of Chemistry. London.
- [72] Crowe, A.J., Hill, R., & Smith, P.J. (1979). *Laboratory Evaluation of Tributyltin(IV) Compounds as Wood Preservatives*, Publication 559, International Tin Research Institute. London.
- [73] Bruce, M.I., Abel, F.G.A., & Stone, G. (1995). in: *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Wilkinson .2nd Ed : E.W., Pergamon Oxford.
- [74] Tiekink, E.R.T. (1981). (1994). *Trends Organomet. Chem.*, 1, 71. [27] Smith, P.J. *J. Organomet. Chem. Lib.*, 12, 97.
- [75] Holloway, C.E., & Melink, M. (1998). *Main Group Met. Chem.*, 7, 371.
- [76] Martin, J.C., Biesemans, M., Willem., & R. (2000). *Progress in NMR Spectroscopy*, *Chem. Rev.*, 36, 271.
- [77] Mazhar, M., Choudhary, M.A., Ali, S., Xie, Q.L., & Song, X.Q. J. (2001). *Chem. Soc. Pak.*, 23, 103.
- [78] Amitage, D.A. (1991). *'Organometallic Chemistry'*. London .Ed : E.W. Abel, Royal Society of Chemistry.
- [79] Pereyre, M., Quintard, J.P., & Rahm., A. (1987). *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth. London
- [80] Bruin, J.W., Schat, G., Akkerman, O. S., & Bickelhaupt, F. J. (1985). *Organomet. Chem.*, 13, 288.
- [81] Danish, M., Alt, H. G., Badshah, A., Ali, S., Mazhar, M., & Islam, N. J. (1995). *Organomet. Chem.*, 51, 486.

- [82] Danish, M., Ali, S., Mazhar, M., Badshah, A., Choudhary, M.I., Alt, H.G., & Kehr, G. (1995). *Polyhedron*. 14, 3115.
- [83] Miller, J.M., Luo, Y. & Wharf, I. J. (1997) *Organomet. Chem.*, 89, 542. 21
- [84] Lewis, A.S., Smith, P.J., Aupers, J.H., Hampson, D. & Provey, D.C. J. (1992). *Organomet. Chem.*, 131, 437.
- [85] Bulnden, S. J., Cusack, P. A. & Hill, R. (1985). *The Industrial Use of Tin Chemicals*, Royal Society of Chemistry, London.
- [86] Omae, I., *Organotin Chemistry*, J. (1989). *Organomet. Chem. Library*, 21, Elsevier, Amsterdam,
- [87] BRÜGEL, W. (1962). *An Introduction to Infrared Spectroscopy*. Methuen, Co. Ltd.
- [88] COLTHUP, N. B., DALY, L. H. & WIBERLEY, S. E. (1975). *Introduction to Infrared & Raman Spectroscopy*. Academic Press.
- [89] DIEM, M. (1994). *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*. Wiley.
- [90] BANWELL, C. N., MCCASH, E. M. (1994). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. McGraw Hill.
- [91] BROWN, J. M. (1998). *Molecular Spectroscopy*. Oxford University Press.
- [92] Edwards, al. (1991). *Spectrochim Acta*, 7, 50 1277.
- [93] Pound R. V, & Rebka G. A. (1959). *Phys. Rev. Letters* 3, 554
- [94] Kistner O. C, & Sunyar A. W. (1960). *Phys. Rev. Letters* 4, 412.
- [95] Greenwood, N.N., Perkins, P.G. & Wall, D.H. *Proc. Symp. Mossbauer Effect*. London 1967, *Symp. Faraday Soc.* 1, 90, (1968).
- [96] Donaldson J.D. (1966). *Progr. Inorg. Chem.* 8, 287
- [97] Van Den Berg J.M. (1961). *Acta Crystallogr.* 14, 1002
- [98] Rindle R.E. & Olsen D.H. (1964). *Inorg. Chem.* 3, 596
- [99] Fitzsimmons B. W.J. (1970). *Chem. Soc. A* 3235
- [100] Parish R. V, & Platt R. H. (1970). *Inorg. Chem. Acta* 4, 65
- [101] Zuckerman J.J. Adv. (1970). *In organomet. Chem.* 9, 21
- [102] Sams J.R. MTP Int. (1972). *Review of science Physical Chemistry serie one* 4, 88
- [103] Herber, R. H., Stöckler, H. A, & Riechle, J W. T. (1965). *Chem. Phys.* 42 2447.
- [104] Nasielski J, & Al. J. (1967). *Organomet. Chem.*, 8, 97.

- [105] Willett, D. D., Gatteschi, D., Khan, O. (1985). Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems, Eds. D. Reidel Publishing Co; Hingham, MA (USA), 19.
- [106] Baker, George F.(1899) .Rontgen Rays, New york: Harper and Brothers, pub.
- [107] Bowers, Brian. (1970) .x-Rays and Their Discovery. London: Her Majesty 's stationary office.
- [108] Crowther, J. G. A. (1969) . Short History of science. London: Methuem Educationnal ltd; pp151-161.
- [109] Glasser, otto"Wilhelm Conrad Rsntgen", classical Descriptions in radiology. (Andre J. Bruwe r, ed), spring field, Illinois, Charles C.Thomas; (Shorter vention of this book.), (1964), pp.23-46.
- [110] Glasser, otto, "Wilhelm CONRAD Rsntgen and the Discovery of the Rsntgen Ray", the science of Radiology. (ottoGlasser, ed.), Spring field, Illinois: Charles C. Thomas; (1933) PP 1-14.
- [111] Dibner Bern. (1963). The New Rays of Professor Rsntgen. Norwalk, Connecticut: Burudy Library.
- [112] Hurd, D. L., kipling, D. L. (1958) .The origins and growth of Physical science, volume Two. Baltimore: Penguin Books,PP 254-285,319-338.
- [113] Jerman, Eduward C. (1933). "Roentgen-Ray Apparatus" The science of Radiology, (otto Gasser, ed), Spring field, Illinois: Charles C. Thomas, PP 64-76.
- [114] Levine Errol .(1974) . Rsntgen and His Rays: fifty years afterwards. Joannesburg: Whitewatersand University Press,.
- [115] Schwartz, George and Bishop, Phillip W. The Development of Modern Science, Volume Two. New york: Basic Books, 1959, PP843-848,856-882,901-912.
- [116] Wilhelm Conrad Röntgen. (1911) .the Nobel Prize in Chysics, December 10.
- [117] Marie Curie .(1911). the Nobel Prize in Chemistry, December 11.
- [118] Moghimi A;Ranjbar A; Aghabozorg H; Jalali F; Shamsipur M; Chadhakaj k; Cam. J. Chem; Vol 80, n°12, 2002, PP. 1687-1696.
- [119] Lin Q. Guet J. M. (1948). Elsevier, oxford, Royanme-uni.
- [120] Marka, Z., Singh,S. K., Wang, W., Kavich, S. C., Glebor, J., B., S. N. Rashkeer, M. Tolk, N. H.. (2000) .Nuclear science, 47, 2256-2261.
- [121] C. Jelsch, M.Teeter, V,Lamzin, V, Pichon - Pesme, R. H. Blessing and C. Lecomt. Accurate . (2000). Protein Crystallography at ultra-high resolution: Valence Electron distribution in crambinProc. Nat. Acad. Sci. USA; 97 , 3171-5176
- [122] V, S. R. S. Morris, Z. Douter, K. S. Wilson and M. Teeter, J. Biol. Chem; 20753-20755.

- [123] Rousseau, J. J. (2000). *Cristallographie Géométrique et radiocristallographie*. "Sed"
- [124] Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G., Camalli, M. & Appl, J. (1994). *Cryst*, 27, 435.
- [125] Sheldrick, G. M., (1997). *SHELXL-97: Programs for Crystal Solution*. University of Göttingen, Göttingen
- [126] Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen. Göttingen
- [127] Nardelli, M. & Appl, J. (1999). *Cryst*, 32, 563.
- [128] Orpen, A. G. (1997). *XHYDEX: A Program for Locating Hydride in Metal complexes*. School of Chemistry, University of Bristol, England.
- [129] Farrugia, L. J. & Appl, J. (1999). *Cryst*, 32, 837.
- [130] Bergerhoff, G., Berndt, M. & Brandenburg, K. J. (1996). *Res. Natl Inst. Stand. Technol.*, 101, 221.
- [131] Ballabh, A., Trivedi, D. D., Dastidar, P. & Suresh, E. (2002). *Cryst Eng Comm*, 135–142.
- [132] Barnes, J. C. (2003). *Acta Cryst*, E59, 931–933.
- [133] Braga, D., Chelazzi, L., Ciabatti, I. & Grepionoi, F. (2013). *New J. Chem.* 37, 97–104.
- [134] Bruker. (2014). "Ed"
- [135] Diallo, W., Gueye, N., Crochet, A., Plasseraud, L. & Cattey, H. (2015). *Acta Cryst.* E71, 473–475.
- [136] Diop, M. B., Diop, L., Plasseraud, L. & Cattey, H. (2016). *Acta Cryst*, E72, 1113–1115.
- [137] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. J. (2009). *Appl. Cryst*, 42, 339–341.
- [138] Dziuk, B., Ejsmont, K. & Zaleski, J. (2014). *CHEMIK*, a, 68, 391–395.
- [139] Dziuk, B., Zarychta, B. & Ejsmont, K. (2014). *Acta Cryst*, b, E70, 852.
- [140] Dziuk, B., Zarychta, B. & Ejsmont, K. (2014). *Acta Cryst*, c, E70, 917–918.
- [141] Ejsmont, K. (2006). *Acta Cryst.*, E62, 5852–5854.
- [142] Ejsmont, K. (2007). *Acta Cryst.* E63, 107–109.
- [143] Ejsmont, K. & Zaleski, J. (2006a). *Acta Cryst.* E62, 3879–3880.
- [144] Ejsmont, K. & Zaleski, J. (2006b). *Acta Cryst.* E62, o2512–o2513.
- [145] Essid, M., Marouani, H., Al-Deyab, S. S. & Rzaigui, M. (2013). *Acta Cryst.* E69, o1279.

- [146] Haynes, D. A., & Pietersen, L. K. (2008). *CrystEngComm*, 10, 518–524.
- [147] Ivasenko, O., & Perepichka, D. F. (2011). *Chem. Soc. Rev.* 40, 191–206.
- [148] Lemmerer, A. (2011). *Cryst. Growth Des.* 11, 583–593.
- [149] MacDonald, J. C., Dorrestein, P. C., & Pilley, M. M. (2001). *Cryst. Growth Des.* 1, 29–38.
- [150] Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Cryst.* A71, 3–8.
- [151] Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Cryst.* C71, 3–8.
- [152] Thomas, I. R., Bruno, I. J., Cole, J. C., Macrae, C. F., Pidcock, E., & Wood, P. A. (2010). *J. Appl. Cryst.* 43, 362–366.
- [153] Yuge, T., Sakai, T., Kai, N., Hisaki, I., Miyata, M., & Tohnai, N. (2008). *Chem. Eur. J.* 14, 2984–2993.
- [154] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., & Puschmann, H. (2009). *J. Appl. Cryst.* 42, 339–341.
- [155] Fun, H.K., Jebas, S. R., & Sinthiya, A. (2008). *Acta Cryst.* E64, o697–o698.
- [156] Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P., & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* B72, 171–179.
- [157] Hooft, R. W. W., Straver, L. H., & Spek, A. L. (2008). *J. Appl. Cryst.* 41, 96–103.
- [158] Ittyachan, R., Ahigna, M. S., & Jagan, R. (2016). *Acta Cryst.* E72, 530–533.
- [159] Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M., & Stalke, D. (2015). *J. Appl. Cryst.* 48, 3–10.
- [160] Majeed, M. H., & Wendt, O. F. (2016). *Acta Cryst.* E72, 534–537.
- [161] Najafi, E., Amini, M. M., & Ng, S. W. (2011a). *Acta Cryst.* E67, m241.
- [162] Najafi, E., Amini, M. M., & Ng, S. W. (2011b). *Acta Cryst.* E67, m239.
- [163] Parsons, S., Flack, H.D., & Wagner, T. (2013). *Acta Cryst.* B69, 249–259.
- [164] Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Cryst.* A71, 3–8.
- [165] Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Cryst.* C71, 3–8.
- [166] Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* 43, 920–925.
- [167] Khoo, E. E. L., Goh, L. L., Xu, Y., Bao, S. L., & Mak, T. C. W. (1995). *Polyhedron* 14, 2281–2285.
- [168] Davies, A. G., Smith, P. J. Stone, E. W., & Abel, G. in F. G. A., *Wilkinson (Ed), Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press 1982, chap. 11 : p. 525.*

- [169] Rénamy S. V., Bassène, S. C., Diop, A., Sidibé, K., Diop. M. L., Mahon, M. F., & Molloy, K. C. (2004). *Appl. Organometal. Chem.*, 18, 455.
- [170] Ali, A.M., N.H. Ismail, M.M. Mackeen, L.S. Yazan, S.M. Mohamed, A.S.H. Ho and N.H. Lajis, (2000). *Antiviral, cytotoxic and antimicrobial activities of anthraquinones isolated from the roots of Morinda elliptica. Pharmaceutical Biology*, 38: 298-301.
- [171] Amini, M.M., Azadmehar, A., Alijani, V., Khavazi, H.R., Hajiashrafi T., & Kharat, A.N. (2009). *Di- and triorganotin(IV) acrylates derived from triorganotin(IV) iodide with mixed organic groups on tin: Cyclic, hexameric triorganotin(IV) carboxylates. Inorganica Chimica Acta*, 362: 355-360.
- [172] Arki, E., & Balköse, D. (2005). *Thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by organotin compounds. Polymer Degradation and Stability*, 88: 46-51.
- [173] Ashfaq, M., Khan, M.I., Baloch M.K., & Malik, A. (2004). *Biologically potent organotin(IV) complexes of 2-maleimidoacetic acid. Journal of Organometallic Chemistry*, 689: 238-345.
- [174] Baul, T.S.B., S. Dhar, S.M., Pyke, E.R.T., Tiekink, E., Rivarola, Butcher R., Smith, F.E. (2001). *Synthesis and characterization of triorganotin(IV) complexes of 5-[(E)-2-(aryl)-1-diazenyl]-2-hydroxybenzoic acids. Crystal and molecular structures of a series of triphenyltin 5-[(E)-2-(aryl)-1-diazenyl]-2-hydroxybenzoates (aryl= phenyl, 2-methylphenyl, 3-methylphenyl and 4-methoxyphenyl). Journal of Organometallic Chemistry*, 633: 7-17.
- [175] Blunden, S.J., P.A. Cusack and R. Hill, 1985. The industrial uses of tin chemicals. Whitstable Litho Ltd. Danish, M., H.G. Alt, A. Badshah, S. Ali, M. Mazhar and N. Islam, 1995. Organotin esters of 3-(2-furanyl)-2-propenoic acid: Their characterization and biological activity. *Journal of Organometallic Chemistry*, 486: 51-56.
- [176] Evans, C.J. and S. Karpel, 1985. Organotin compounds in modern technology. Elsevier Sciences Publishers B.V.
- [177] Gielen, M., M. Biesemans, D. Vos and R. Willem. (2000). Synthesis, characterization and in vitro antitumor activity of di- and triorganotin of polyoxa- and biologically relevant carboxylic acids. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 79: 139-145.
- [178] Gielen, M., Mélotte, M. Atassi G. and Willem, R. (1989). Synthesis, characterization and antitumor activity of 7,7-di-n-butyl-5,9-dioxo-7-stanna-spiro[3,5]nonane, di-n-butyl(IV) analog of "paraplatin", and of a series of di-n-butyltin(IV) derivatives of mono- and disubstituted malonic acids. *Tetrahedron*, 45(4): 1219-1229.
- [179] Han, G., & P. Yang, (2002). *Synthesis and characterization of water-insoluble and water-soluble dibutyltin(IV) porphinate complexes based on the tris(pyridinyl)porphyrin moiety, their anti-tumor activity in vitro and interaction with DNA. Journal of Inorganic Biochemistry*, 91: 230-236.
- [180] Xanthopoulou MN, Hadjikakou SK, Hadjiliadis N, Milaeva E, Gracheva JA, Tyurin VY, Kourkoumelis N, Christoforidis KC, Metsios AK, Karkabounas S, Charalabopoulos K (2008). Biological studies of new organotin(IV) complexes of thiomide ligands. *Eur. J. Med. Chem.*43:327-335.

- [181] Hadi S, Rilyanti M, Nurhasanah (2009). Comparative study on the antifungal activity of some di-and tributyltin(IV) carboxylate compounds. *Modern Appl. Sci.* 3(1):12-17.
- [182] Hadjikakou SK, Hadjiliadis N (2009). Antiproliferative and anti-tumor activity of organotin compounds. *Coord. Chem. Rev.* 253: 235-249.
- [183] Hanif M, Hussain M, Ali S, Bhatti MH, Ahmed MS, Mirza B, Stockli-Evans H (2010). In vitro biological studies and structural elucidation of organotin(IV) derivatives of 6-nitropiperonylic acid: Crystal structure of $\{[(CH_2O_2C_6H_2(o-NO_2)COO)SnBu_2]_2O\}_2$. *Polyhedron* 29: 613-619.
- [184] Bonire JJ, Fricker SP (2001). The in vitro antitumour profile of some 1,2-diaminocyclohexane organotin complexes. *J. Organomet. Chem.* 83:217-221.
- [185] Clarke MJ, Zhu F, Frasca DR (1999). Non-platinum chemotherapeutic metallopharmaceuticals. *Chem. Rev.* 99:2511-2533.
- [186] Danish M, Alt HG, Badshah A, Ali S, Mazhar M, Islam N (1995). Organotin esters of 3-(2-furanyl)-2-propenoic acid: Their characterization and biological activity. *J. Organomet. Chem.* 486:51-56
- [187] Pruchnik FP, Banbula M, Ciunik Z, Latocha M, Skop B, Wilczok (2003). Structure, properties and cytostatic activity of tributyltin
- [188] Rehman W, Baloch MK, Badshah A (2005). Comparative study of structure-activity relationship of di and triorganotin(IV) complexes of monomethyl glutarate. *J. Braz. Chem. Soc.* 4:827-834
- [189] Pellerito A, Fiore T, Giuliani AM, Maggio F, Pellerito L, Mansueto C (1997). Organometallic complexes with biological molecules: IX. Diorgano- and triorgano-tin(IV)[meso-tetra(4-sulfonatophenyl)porphinate] derivatives: Solid-state and solution-phase structural aspects and in vivo effects. *Appl. Organomet. Chem.* 11:707-719. aminoarylcarboxylates. *Inorg. Chim. Acta* 256:62-68.
- [190] Song X, Zapata A, Eng G (2006). *Organotins and quantitative-structure activity/property relationships*. *J. Organomet. Chem.* 691:1756-1760. Win YF, Teoh S-G, Ibrahim P, Ng S-L, Fun H-K (2007). Dibutylbis[3,5-dinitrobenzoato-k₂O]tin(IV) toluene solvate. *Acta Cryst.* E63:m875-m877.
- [191] Hadjikakou SK, Hadjiliadis N (2009). *Antiproliferative and anti-tumor activity of organotin compounds*. *Coord. Chem. Rev.* 253: 235-249
- [192] Parish R. V., Platt R. H. (1970). *Inorg. Chem. Acta.* 4, 65.
- [193] Flinn P. A. in : Shenoy, K. G. F. E. (1978). *Mössbauer Isomer Shift* Amsterdam, North-Holland, Wagner (Ed), chap. 9a : p. 593.
- [194] Smith A. G. P. J. in : Stone, F. G. A & Abel, E. W. G. Wilkinson (Ed), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1982 Pergamon Press, chap. 11 : p. 525.
- [195] Davies, A. G. H. , Milledge, J. D. , Puxley, C. P & Smith, (1970) *J. Chem. Soc. A* 2862.

- [196] Herber R. H. 1965 "*Application of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State physics*", Int. At. Energy, Tech. Dept., N° 50, Vienna, , p. 130.
- [197] BasuBaul, T. S. Singh, K. S. M. Holcapek, R. Jirasko, E. Rivarola, A.& Linden, J. (2005) *Organomet. Chem.* 690 4232.
- [198] Yin, H. D. Wangs, Q. B & Xue, S. C. J. (2005) *Organomet. Chem.* 690 3111.
- [199] Shang, X. Li., Q. J & Wu, J. (2005) *Organomet. Chem.* 690 3997.
- [200] Y. Zhou, T. Jiang, S. Ren, J. Yu, Z & Xia, J. (2005) *Organomet. Chem.* 690 2186.
- [201] Alcook, N. , Tracy, W. V. M. T. C. J. (1976) *Chem. Soc. Dalton Trans* 2243.
- [202] Sandhu, G. K &Kaur, G. J. (1990) *Organomet. Chem*, 388 63.
- [203] Dokorou, V. , Ciunik, Z. , Russo, U. D & Kovala-Demertzi, J. (2001) *Organomet. Chem.* 630 205.
- [204] Rehman, K. , Shahid, S. , Ali, M. H. , Bhatti, M &Parvez, J. (2005) *Organomet. Chem.* 690 1396.
- [205] D. K. Demertzi, N. , Kourkoumelis, A. ,Koutsodimou, A. , Moukarika, E. , Horn, E. R. T &Tiekink, J. *Organomet. Chem.* (2001) 620 194.
- [206] BasuBaul, T. S. , Dutta, S. , Rivarola, E. ,Butcher, R & Smith F. E.. *Organomet. Chem.* 654 100.
- [207] Yin, H. D. , Wang, Q. B & Xue, S. C. J. (2005) *Organomet. Chem.* 690 831.
- [208] Rénamy, S. V. , Bassène, S. C. A. Diop, K. , Sidibé, M. , Diop, L. ,Mahon, M. F & Molloy, K. C. *Appl. Organometal. Chem.* (2004) 18 455.
- [209] Tranquille, M &Forel, M. T. (1972) *Spectrochim. Acta*, 28A 1305.
- [210] Van Leeuwen, P. W. N. M & Groeneveld, W. L. (1967) *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86 201.
- [211] Madan, S. K. ,Hull, C. M. L & Herman, J. (1968) *Inorg. Chem.*, 7 491.
- [212] Jensen, K. A & Krishnan, K. (1967) *Chim. Acta, Scand.* 21 1988.
- [213] Sharp, A. G. *The chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, AcademicPress, 1976 New York,
- [214] Jones, L. H & Swanson, B. I.(1976). *Acc. Chem, Res*
- [215] Chadwick, . B. M., Frankiss, S. G., & Mol, J. (1968). *Struct.*
- [216] Chadwick, B. M., Frankiss, S. G., & Mol, J. (1976). *Struct.*

- [217] Diop, C. A., Qamar, Diop, K. H., & Russo, I. U. (1999). *Main Group Met. Chem.*
- [218] Diop, C. A. K., Diop, L., Russo, U., Sanchez-Diaz, A., & Castineiras, A. (2001). *Z. Naturforsch.*
- [219] Evans, C. J., & Karpel, S. (1985). *Organotin Compounds in Modern Technology*, J. Organomet. Chem. Library, Vol. 16, Elsevier, Amsterdam.
- [220] Gielen, M. (1986). in: N. F. Cardarelli (ed), *Tin as a vital nutrient: implications in cancer prophylaxis and other physiological processes*. *Antitumor Active Organotin Compounds*. CRC Press, Chapter 13.
- [221] Gielen, M., Kayseri, F., Zhidkov, O. B., V. Ts. Kampel, V. I. Bregadze, D. de Vos, M. Biesemans, B. Mahieu, R. Willem. (1995). *Met. Based Drugs*, 2, 37.
- [222] Gielen, M., Bouhdid, A., E. R. T. Tiekink, D. de Vos., Willem R. (1996). *Met. Based Drugs*, 3, 75.
- [223] Kamruddin, S. K., Chattopadhyaya, T. K., Roy, A., Tiekink, E. R. T. (1996). *Appl. Organomet. Chem.*, 10 513.
- [224] M. Gielen, (1996) *Coord. Chem. Rev.*, 151 41.
- [225] Ford, B.F.E., Liengme, B. V., & Sams, J. R. (1969). *Organomet. Chem.*, 19, 53.
- [226] Poller, R. C., J. (1965). *Organomet. Chem.*, 3, 321.
- [227] R. Willem, I. Verbruggen, M. Gielen, M. Biesemans, M. Mahieu, T.S., & Basu Baul, E. R. T. Tiekink, (1991). *Appl. Organomet. Chem.* 5, 1.
- [228] Vollano, J. F., Day, R. O., Rau, D. N., Chandrasekhar, V., Holmes, R. R. (1984). *Inorg. Chem.* 23, 3153.
- [229] Molloy, K. C., Blunden et R S., J. Hill, J. (1988). *Chem. Soc. Dalton Trans*, 1259.
- [230] Harrison, P.G. (1989). *Chemistry of tin*. Chapman and Hall.
- [231] Holecek, J., K. Handlír, M. Nádvorník and A. Lycka, *¹³C and ¹¹⁹Sn NMR study of some triphenyltin(IV) carboxylates*. *Journal of Organometallic Chemistry* (1983a), 258: 147-153.
- [232] Holecek, J., M. Nádvorník, K. Handlír and A. Lycka, *¹³C and ¹¹⁹Sn NMR study of some four- and five-coordinate triphenyltin(IV) compounds*, (1983b). *Journal of Organometallic Chemistry*, 241: 177-184.
- [233] Holecek, J., Nádvorník, M., Handlír, K. and Lycka, A. (1986). *¹³C and ¹¹⁹Sn NMR spectra of di-n-butyltin(IV) compounds*. *Journal of Organometallic Chemistry*. 315, 299-308.
- [234] Lockhart, T.P. and Manders, W.F. (1986). *Structure determination by NMR spectroscopy Correlation of ²J(¹¹⁹Sn, ¹H) and the Me-Sn-Me angle in methyltin(IV) compounds*. *Journal of Inorganic Chemistry*. 25: 592- 895.

- [235] Molloy, K.C., Purcell, T.G., Quill, K. and Nowell, I.W. (1984). *Organotin biocides I. The structure of triphenyltin acetate*. *Journal of Organometallic Chemistry*. 267: 237-247.
- [236] Mosmann, T. (1983). *Rapid colometric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays*. *Journal of Immunological Methods*. 65: 55-63.
- [237] Poller, R.C. (1970). *The chemistry of organotin compounds*. Logos Press Limited.
- [238] Ronconi, L., Marzano, C., Russo, U., Sitran, S., Graziani, R. and Fregona, D. (2002). *Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity of new organotin(IV) derivatives of N-methylglycine*. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 91: 413-420.
- [239] Sandhu, G.K., Verma, S.P. (1987). *Triorganotin(IV) derivatives of five membered heterocyclic 2- carboxylic acids*. *Polyhedron*. 6(3): 587-591.
- [240] Sau, A., Holmes, R.R. (1981). *Characterization of phenyl-substituted pentacoordinated compound of main group elements by ¹H NMR*. *Journal of Organometallic Chemistry*. 217: 157-167.
- [241] Tamai, H., Matsuoka, S., Ishihara, M., & Yasuda, H. (2001). *New carbon materials from pitch containing organotin compounds for anode of lithium ion batteries*. *Carbon*, 39: 1515-1523.
- [242] Win, F.W., Teoh, S.G., Teh, J.B.J., Fun, H.K., & Zakari, L. (2007). *[4-(diethylamino)benzoato-kO]triphenyltin(IV)*. *Acta Crystallography*. E63: m323-m325.
- [243] Win, Y.F., Teoh, S.G., Lim, E.K., Ng, S.L., & Fun, H.K. (2008). *Synthesis, characterization and crystal structure of the bis (2,4-dinitrobenzoato) tetrabutyl-distannoxane(IV) dimer*. *Journal of Chemical Crystallography*. 38: 345-350.
- [244] Yeap, L.L., Teoh, S.G. (2003). *Synthesis, spectral characterization and x-ray crystal structure of some triphenyltin(IV) carboxylate compounds*. *Journal of Coordination Chemistry*. 56(8): 701-708.
- [245] Zhang, R., Sun, J., & Ma, C. (2005). *Structural chemistry of mononuclear, tetranuclear and hexanuclear organotin(IV) carboxylates from the reaction of di-n-butyltin oxide or diphenyltin oxide with rhodanine-N- acetic acid*. *Journal of Organometallic Chemistry*. 690: 4366-4372.
- [246] Flinn, P. A., Shenoy, K. G., Wagner, F. E. (1978). in : (Ed), *Mössbauer Isomer Shift*, North-Holland, Amsterdam. chap. 9a : p. 593.
- [247] Davies, A. G., Smith, P. J. (1982). in : F. G. A. Stone, E. W. Abel, G. Wilkinson (Ed), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, chap. 11 : p. 525.
- [248] Davies, A. G., Milledge, H. J., Puxley, D. C., & Smith, P. J. (1970). *Chem. Soc. A* 2862.
- [249] Herber, R. H. "Application of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State physics ", *Int. At. Energy, Tech.* (1965). Dept., N° 50, Vienna, p. 130.
- [250] Basu Baul, T. S., Singh, K. S., Holcapek, M., Jirasko, R. E., & Rivarola, A. Linden. (2005) *Organomet. Chem.* 690 , 4232.

- [251] Yin, H. D., Xue, J, Q. B. S. C. (2005). *Organomet. Chem.* 690 ,3111.
- [252] X. Shang, Q. Li., J. Wu, J. (2005). *Organomet. Chem.* 690 ,3997.
- [253] Y. Zhou, T. Jiang, S. Ren, J. Yu, Z. Xia, J. (2005). *Organomet. Chem.* 690, 2186.
- [254] N. W. Alcook, V. M. Tracy, T. C. Waddington, J. (1976). *Chem. Soc. Dalton Trans*, 2243.
- [255] G. K. Sandhu, G. Kaur, J. *Organomet. Chem.*, 388 (1990) 63.
- [256] V. Dokorou, Z. Ciunik, U. Russo, D. Kovala-Demertzi, J. (2001). *Organomet. Chem.* 630, 205.
- [257] Rehman, K., Shahid, S., Ali, M. H., Bhatti, M., & Parvez, J. (2005). *Organomet. Chem.* 690, 1396.
- [258] D. K. Demertzi, N., Kourkoumelis, A., Koutsodimou, A., Moukarika, E. Horn, E. R. T., & Tiekink, J. (2001). *Organomet. Chem.* 620, 194.
- [259] T. S. Basu Baul, S. Dutta, E. Rivarola, R., Butcher, F. E., & Smith J. (2002). *Organomet. Chem.* 654, 100.
- [260] H. D. Yin, Q. B. Wang, S. C., & Xue, J. (2005). *Organomet. Chem.* 690, 831.
- [261] Rénamy, S. V., Bassène, S., Diop, C. A. K., Sidibé, M., Diop, L., Mahon, M. F., & Molloy. K. C. (2004) . *Appl. Organometal. Chem.* 18, 455.
- [262] Tranquille, M., Forel, M. T. (1972). *Spectrochim. Acta*, 28A, 1305.
- [263] P. W. N. M. Van Leeuwen, W. L. Groeneveld, *Recl. (1967). Trav. Chim. Pays-Bas*, 86, 201.
- [264] Madan, S. K., Hull, C. M., L. J. Herman. (1968) *Inorg. Chem.*, 7, 491.
- [265] Jensen, K. A., Krishnan, K. (1967). *Scand. Chim. Acta*, 21, 1988.
- [266] Sharp, A. G. (1976). *The chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, New York.
- [267] Jones, L. H., Swanson, B. I. (1976). *Acc. Chem, Res.*, 9, 128.
- [268] Stammreich, H., Chadwick, B. M., Frankiss, S. G., & Mol J. (1968). *Struct.*, 1, 191.
- [269] Frankiss, B. MS. G. (1976) *J. Mol. Struct* 31, 1.
- [270] Diop C. A. K., H. Qamar, I. Cissé, L., & Diop, U. (1999). *Main Group Met. Chem.*, 22, 1, 2, 41.
- [271] Diop, C. A., Diop K. L., Russo, U., Sanchez-Diaz, A., & Castineiras, A. (2001). *Naturforsch, Z56b*, 233.
- [272] Evans, C. J. S. Karpel. (1985). *Organotin Compounds in Modern Technology*, J. *Organomet. Chem.* Library, Vol. 16, Elsevier, Amsterdam,

- [273] Gielen, M. (1986). in : N. F. Cardarelli (ed), *Tin as a vital nutrient : implications in cancer prophylaxis and other physiological processes. Antitumor Active Organotin Compounds*. CRC Press, Chapter 13.
- [274] Gielen, M. F., Kayser, O. B., Zhidkova., Kampel, V. Ts., Bregadze, V. I., de Vos., Biesemans, D. M., Mahieu., & Willem B. R. (1995). *Met. Based Drugs*, 2, 37.
- [275] Gielen, M. Bouhdid, A. Tiekink, E. R. T., de Vos, D., & Willem, R. (1996). *Met. Based Drugs*, 3, 75.
- [276] Kamruddin, S. K., Chattopadhyaya, T. K., Roy, A. E., & Tiekink, R. T. (1996). *Appl. Organomet. Chem.* 10, 513.
- [277] Gielen, M. (1996). *Coord. Chem. Rev.* 151, 41.
- [278] Ford, B.F.E., Liengme, Sams B. V. J. R., J. (1969). *Organomet. Chem.* 19, 53.
- [279] Poller, R. C. J. (1965). *Organomet. Chem* 3, 321.
- [280] Willem, Verbruggen, Gielen, R. I. M. M. Biesemans, M. Mahieu, T.S. Basu Baul, E. R. T. (1991). *Tiekink, Appl. Organomet. Chem.* 5, 1.
- [281] Vollano, J. F., Day, R. O., Rau, D. N., Chandrasekhar, & V. Holmes, R. R. (1984). *Inorg. Chem.* 23, 3153.
- [282] Molloy, K. C., Blunden S. J. et Hill, R. J. (1988). *Chem. Soc. Dalton Trans*, 1259.
- [283] Willem, R. Bouhdid, A. Mahieu, Ghys B L., Biesemans, Tiekink, M. E. R. T. D. Gielen, M. (1997). *J. Organomet. Chem.* 531, 151.
- [284] Nakamoto, K. (1963). *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd Ed.* Wiley-Inter science, 172.
- [285] Cunningham, Frazer, Donaldson, D. M. J. D. J. (1971) *Chem. Soc. A*, 2049.
- [286] Carty, A.J. Hinsperger, Mihichuk, T. L. H.D. (1970). *Sharma, Inorg. Chem.* 9, 2573.
- [287] Yeats, P.A., Sams, J.R. F. (1970). *Aubke, Inorg. Chem.* 9, 740.
- [288] Tudela, Maria, Cunningham, D. A.J. D. B. (1995). *Timmins, Inorg. Chim. Acta* 232, 195.
- [289] Tudela, Khan, D. M.A. J.J. (1990). *Zuckerman, Struct. Chem.* 2, 239.
- [290] Sidibé, M., Allouch, H., Diop, L., & Soc, J. (1998). *Ouest-Afr. Chim.* 005e006, 131.
- [291] Sidibé, M., Diop, L., & Soc, J. (1999). *Ouest-Afr. Chim* 007 33.
- [292] Tudela, D., Rodriguez-Lorenzo, L.M., & Mendez, N. J.D. (1993). *Tornero, Inorg. Chim. Acta* 206, 83.
- [293] [Griffiths, G. D.A., & Thornton, J. (1979). *Mol. Struct.* 52, 39.

- [294] James, B.R., & Morris, R.H., (1978). *Spectrochim. Acta* 34A ,577.
- [295] Greenwood, N.N., & Earnshaw, A. (1984). *Chemistry of the Elements*, 1st edition, Pergamon Press Ltd.
- [296] Sarr, M., Diasse-Sarr, A., Diallo, W., Plasseraud, L., & Cattey, H. (2013). Bis (cyclohexylammonium) tetrachlorido-(oxalato) stannate(IV), *Acta Crystallographica*, E69(8), m473-m474.
- [297] Ng, S.W., Kumar Das, V.G., Gielen, M., & Tiekink, E.R.T. (1992) .Structural chemistry of organotin carboxylates XV. Diorganostannate esters of dicyclohexylammonium hydrogen oxalate. Synthesis, Crystal structure and in vitro antitumour activity of bis(dicyclohexylammonium) bisoxalatodi-n-butylstannate and bis(dicyclohexylammonium) μ -oxalatobis(aquadi-n-butylloxalatostannate), *Applied Organometallic Chemistry* , 1992, 6 (1), 19-25;
- [298] Ng, S.W., & Hook, J. M. (1999). Bis (diisopropylammonium) bis (oxalatotriphenylstannate), *Acta Crystallographica*, C55, 310-312;
- [299] Venuto, P.B., (1994). *Microporous Mater.* 2, 297.
- [300] Breck, D.W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York.
- [301] Meier, W.M., Oslen, D.H., & Baerlocher, C. (1996). *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London.
- [302] Cheetham, A.K., Férey, G., Loiseau, T., & Loiseau, Angew. (1999). *Chem. Int. Ed.* 38, 3268.
- [303] Rao, S., Natarajan, A., Choudhury, S., Neeraj, A.A., & Ayi, Acc. (2001). *Chem. Res.* 34, 80.
- [304] Wang, Y., et Chen, Y.-T. (2009), (2000). *Acta Cryst.*, E65, m1549.S. Ekambaram, Sevov, S. *Inorg. Chem.* 39 ,2405.
- [305] Jones, L. H., & Swanson, B. I., Acc. (1976). *Chem, Res.* 9, 128.
- [306] Stammreich, H., Chadwick. M., & Frankiss, S. G. (1968). *J. Mol. Struct.* 1,191.

- [307] Chadwick, M., & Frankiss, S. G. (1976) *J. Mol. Struct.*, 31, 1.
- [308] Diop, C. A. K., Qamar, H., Cissé, I., Cissé, L., Diop, U. (1999). *Russo, Main Group Met. Chem.*, 22, 1, 2, 41.
- [309] Diop, A. K., Diop L., Russo U., Sanchez-Diaz A., Castineiras A., *Naturforsch. Z.* (2001) 56b, 233
- [310] Khoo, E. E. L., Goh, L. L., XU, Bao, S. L. & Mak, T. C. W. (1995). *Polyhedron* 14, 2281-2285.
- [311] Chakrabarti, S., Natarajan, S. (2002). *Dalton Trans.* 20, 3874.
- [312] Fernandez, S., Mesa, J. L., Pizaro, J. L., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T. (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 3683.
- [313] Phillips, M. L. F., Nenoff, T. M., Thompson, C. T., Harrison, W. T. A. (2002). *J. Solid State Chem.* 167, 337
- [314] Harrison, W. T. A., Phillips, M. L. F., Stanchfield, J., Nenoff, T. M. (2000). *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 3808
- [315] Choudhury, A., Udaya Kumar, D., Rao C. N. R. (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 185.
- [316] Reisner, B. A., Tripathi, A. & Parise, J. B. *J. Mater. Chem.* 11, 887.
- [317] Bu, X., Feng, P., Gier, T. E., Zhao, D. & Stucky, G. D. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* 120, 3389.
- [318] Choudhury, A., Krishnamoorthy, J. & Rao, C. N. R. (2001). *Chem. Commun.* 24, 2610.
- [319] Paul, G., Choudhury, A. & Rao, C. N. R. (2002). *Dalton Trans.* 20, 3859.
- [320] Bataille, T. & Louer, D. (2002). *J. Mater. Chem.* 12, 3487
- [321] Xing, Y., Liu, Y. L., Shi, Z., Meng, H. & Pang, W. Q. (2003). *J. Solid State Chem.* 174, 381.
- [322] Xing, Y., Shi, Z., Li, G. H. & Pang, W. Q. (2003). *Dalton Trans.* 5, 940.
- [323] Doran, M. B., Norquist, A. J. & O'Hare, D. (2002). *Chem. Commun.* 24, 2946.
- [324] Norquist, A. J., Thomas, P. M., Doran, M. B. & O'Hare, D. (2002). *Chem. Mater.* 14, 5179.
- [325] Norquist, A. J., Doran, M. B. & O'Hare, D. (2002). *Inorg. Chem.* 44, 3837.
- [326] Paul, G., Choudhury, A. & Rao, C. N. R. (2002). *Chem. Commun.* 18 (2002)1904.
- [327] Rao, C. N. R., Sampathkumaran, E.V., Nagarajan, R., Paul, G., Behera, E. V. & Choudhury, A. (2004). *Chem. Mater.* 16, 1441.
- [328] Meng, H., Yan, X., Fu, Z., Shi, W. Q. & Pang, W. Q. (2004). *Chem. Res. Chin. Univ.* 1, 1.
- [329] Detkov, D. G., Yu, E., Gorbunova, A. S., Mikhailov, Y. N. & Russ, J. (2003). *J. Coord. Chem.* 29, 451.

- [330] Nararajan, S., Ayyappan, S., Cheetham, A. K. & Rao, C. R. (1998). *Chem.Mater.* 10, 1627
- [331] Sheldrick, G. M. (1996). *SADABS, Program for empirical absorption cor-rection for area detector data, University of Gottingen, Gottingen,Germany.*
- [332] Sheldrick, G.M. & SHELXS97. (1997).*Program for crystal structure refine-ment.* University of Germany:Gottingen.
- [333] Brown, I.D., O'Keeffe, M., & Navrotsky (Eds.), A. (1981). *in: Structure and Bonding in Crystals, vol. II:* New York. Academic Press.
- [334] Walters, M.A., Roche, C.L., Rheingold, A.L., & Kassel, S.W. (2005). *Inorg.Chem.* 44, 3777.
- [335] Selbin, J., Holmes, L.H., & McGlynn, S.P.J. (1963). *Inorg. Nucl. Chem.* 25, 1359P.B.
- [336] Breck, D.W., Meier, W.M., Oslon, D.H., & Baerlocher, C. (1974), (1996).
Zeolite Molecular Sieves; Atlas of Zeolite Structure Types: New York, (b), London, Wiley, Elsevier.
- [337] Cheetham, A.K., Ferey, G. Rao, C.N.R., Natarajan, S., Choudhury, A., Neeraj, S., & Ayi, A.A. (1999), (2001). *T, Loiseau, Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 3268;(b), *Acc. Chem. Res.* 34, 80.
- [338] Ekambaram, S. & Sevov, S. (2000). *Inorg. Chem.* 39, 2405.
- [339] Chakrabarti, S. & Natarajan, S. (2002). *Dalton Trans.* 20, 3874.
- [340] Fernandez, S., Mesa, J.L., Pizarro, J.L., Lezama, L., Arriortua, M.I., & Rojo, T. (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 3683.
- [341] Phillips, M.L.F., Nenoff, T.M., Thompson, C.T., Harrison, W.T.A., & Solid, J. (2002). *State Chem.* 167, 337.
- [342] Harrison, W.T.A., Phillips, M.L.F., Stanchfield, J., & Nenoff, T.M. (2000). *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 3808.
- [343] Choudhury, A., Udaya Kumar, D., & Rao, C.N.R. (2002). *Angew. Chem. Int.Ed.* 41, 185.
- [344] Reisner, B.A., Tripathi, A., Parise, J.B., & Mater, J. (2001). *Chem.* 11, 887.
- [345] Bu, X., Feng, P., Gier, T.E., Zhao, D., Stucky, G.D., & Am, J. (1998). *Chem. Soc.*120, 3389.
- [346] Choudhury, A., Krishnamoorthy, J., & Rao, C.N.R. (2001). *Chem Commun.* 24, 2610.
- [347] Paul, G., Choudhury, A., & Rao, C.N.R. (2002). *Dalton Trans.* 20, 3859.
- [348] Bataille, T., Louer, D., & Mater, J. (2002). *Chem.* 12, 3487.
- [349] Xing, Y., Liu, Y.L., Shi, Z., Meng, H., & Pang, W.Q. (2003). *J. Solid State Chem.*174, 381.
- [350] Xing, Y., Shi, Z., Li, G.H., Pang, W.Q., & Rao, C.R. (1998). *Dalton Chem.Mater.* 10, 1627.
- [351] Sheldrick, G.M. (1996). *SADABS, Program for empirical absorption cor-rection for area detector data, Germany: University of Gottingen*
- [352] Sheldrick, G.M. & SHELXS97. (1997). *Program for crystal structure refine-ment, Germany: University of Gottingen.*

- [353] Brown, I.D., O'Keeffe, M., & Navrotsky (Eds.), A. (1981.). in: *Structure and Bonding in Crystals, vol. II*, New York: Academic Press.
- [354] Walters, M.A., Roche, C.L., Rheingold, A.L., & Kassel, S.W. (2005). *Inorg.Chem.* 44,3777.
- [355] Selbin, J., Holmes, L.H., McGlynn, S.P.J., & Nakamoto, K. (1963), (1978). *Inorg. Nucl. Chem.* 25, 1359;(b) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York.
- [356] Zhang, W. & Chen, Y.-T. (2009). *Acta Cryst*, E65, m1549.
- [357] Tai, X.S., Xu, J., Feng, Y.M., Liang, Z.P., & Wang, D.Q. (2009). *Chin. J. Inorg. Chem.* 25, 552-555.
- [358] Tai, X.S., Wang, D.F., & Zhao, Z.B. (2010). *Chin. J. Inorg. Chem.* 26, 1490-1494.
- [359] Tai, X.S., Du, L.C., Zhao, Z.B. (2011). *Chin. J. Inorg. Chem.* 27, 575-579.
- [360] Tai, X.S., Wei, N., & Wang, D.H. (2012). *Material*, 5, 558-565.
- [361] Tai, X.S. & Zhao, W.H. (2015). *Res. Chem. Intermed.* 41, 3471-3478.
- [362] Haiduc, I. & Silvestru, C. (1985). *Organometallics in Cancer Chemiotherapy*, Vol. 1, Main Group Metal Compounds, C. R. C Press, Boca, Raton, Florida.

Annexe

LES PUBLICATIONS

1. INTERACTIONS BETWEEN $C_6H_4(CH_2NH_3)_2[PhCO_2]_2$, $Et_2NH_2[Ph(OH)CO_2]$ AND $CuCl_2$, $ErCl_3$ or $SnPh_3OH$: AN INFRARED STUDY

ASSANE TOURE, LIBASSE DIOP

Journal of Engineering Studies and Research

Volume 23 (2017) No. 1

2. Crystal structure of diethylammonium aniline-4-sulfonate anilinium-4-sulfonate

Assane Toure, Libasse Diop, Cheikh Abdoul Khadir Diop and Allen G. Oliver

Acta Cryst. (2016). E72, 1830–1832

3. Ethylammonium hydrogen oxalate–oxalic acid (2/1)

Assane Toure, Cheikh Abdoul Khadir Diop, Libasse Diop, Laurent Plasseraud and Hélène Cattey

Acta Cryst. (2016). E72, 1830-1832

4. NEW MX_2 AND $M'Cl_3$ ($M = Cu, Zn$; $M' = Y, Dy, Pr$; $X = Cl, Br$) MALEATO COMPLEXES AND TETRAPHENYLANTIMONY FORMIATE ADDUCT: SYNTHESIS AND INFRARED STUDY

DAME SEYE, CHEIKH ABDOUL KHADIR DIOP, ASSANE TOURE, LIBASSE DIOP

Journal of Engineering Studies and Research - Volume 24 (2018) No. 1

5. SOME NEW OXALATO AND SULFATO SnR_3 ($R=Me, Ph$) AND SnR'_2Cl ($R'=Ph, Bu$) RESIDUES CONTAINING DERIVATIVES AND COMPLEXES: SYNTHESIS, INFRARED, NMR AND MÖSSBAUER STUDIES.

Waly Diallo , Assane Touré , Cheikh A. Khadir Diop and Mamadou Sidibe.

Int. J. Adv. Res. 6(2), 861-870

6. NEW TIN (IV), MX_2 AND $M'Cl_3$ ($M = Zn, Hg$; $M' = Pr, Er$) ADDUCTS AND COMPLEXES OF BIS(AMINOMETHYLBENZENE):SYNTHESIS AND INFRARED STUDY

Assane Touré, Libasse Diop

Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry

St. Cerc. St. CICBIA 2015, 16 (3), pp. 285 – 291

INTERACTIONS BETWEEN $C_6H_4(CH_2NH_3)_2[PhCO_2]_2$, $Et_2NH_2[Ph(OH)CO_2]$ AND $CuCl_2$, $ErCl_3$ OR $SnPh_3OH$: AN INFRARED STUDY

ASSANE TOURE¹, LIBASSE DIOP^{1*}

¹ Université Cheikh Anta Diop, Faculté des Sciences et Techniques- Département de Chimie, Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique, DAKAR, Senegal

Abstract: The interactions of benzoic or salicylic acids salts with di-, trihalides or $SnPh_3OH$ have yielded four new complexes and adducts studied by infrared. The suggested structures are discrete or of infinite chain type, the anion behaving as monodentate and hydrogen bonding involved, or bidentate, the environments around the metallic centres being tetrahedral, octahedral or trigonal bipyramidal. When N-H groups are involved in extra hydrogen bonding, a supramolecular architecture may be obtained.

Keywords: complexes and adduct, discrete structures, mono- and bidentate benzoate, monochelating and monodentate, monochelating benzoate, monochelating or only hydrogen bonding involved salicylate

1. INTRODUCTION

Most of substituted ammonium salts with carboxylic acids being soluble in organic solvents, trying to synthesize the complexes of these salts with transitional or no transitional metallic halides, acetates or nitrates may be a specific way to study the coordinating ability of the carboxylate anions obtained from the protonation of substituted amines. To complete the data on the coordination ability of oxyanions summarized by Hathaway [1], our group and others worldwide have reported many new complexes obtained from protonated amine salts [2-4]. We initiate here the study of the interactions between the salts of Et_2NH or $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$ and benzoic or salicylic acids with some metallic halides and $SnPh_3OH$ which has yielded the studied complexes and adduct, infrared study of which has been carried out then structures suggested.

2. MATERIAL AND METHODS

On mixing in ethanol $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$, $PhCOOH$ and $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in 1-2-2 ratio a solution is obtained and a green powder collected after a slow solvent evaporation. Its analytical data -%Calculated(%Found)- % C = 33.71(33.52), % H = 3.09(3.06), % N = 3.57(3.61) have allowed to suggest $C_6H_4(CH_2NH_3)_2 [PhCO_2]_2 \cdot 3CuCl_2$ as formula -[A]-. On mixing in ethanol $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$, $PhCOOH$ and $HgCl_2 \cdot 1-2-2$ ratio a white precipitate is obtained stirred and collected. Its analytical data [% Calculated (% Found)] % C = 30.58 (30.31), % H = 2.98(3.04), % N = 2.97(3.03) have allowed to suggest $C_6H_4(CH_2NH_3)_2 [PhCO_2]_2 \cdot 2[HgCl(HCO_2)]$ as formula -[B]-. On allowing $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$, $Ph(OH)COOH$ and $SnPh_3OH$ to react in ethanol in 1-2-2 ratio a solution is obtained. After a slow solvent evaporation a white powder is obtained. Its analytical data [% Calculated(%Found)] % C = 61.64(61.65), % H = 5.17(5.12), % N = 3.59(3.50) have allowed to suggest $C_6H_4(CH_2NH_2)_2 [Ph(OH)CO_2]_2 \cdot 2SnPh_3OH$ or $C_6H_4(CH_2NH_3)_2 [Ph(OH)CO_2]_2 \cdot 2SnPh_3OH$ as formula -[C]-. On

* Corresponding author, email: dlibasse@gmail.com; mouhamadoubdiop@gmail.com
© 2017 Alma Mater Publishing House

allowing Et_2NH , $\text{Ph}(\text{OH})(\text{COOH})$ and $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to react in ethanol in 1-1-1 ratio a solution is obtained. After a slow solvent evaporation a purple powder is obtained. Its analytical data [%Calculated(%Found)] % C = 32.77(33.62), % H = 5.66(5.62), % N = 2.25(2.29) have allowed to suggest $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2] \cdot \text{ErCl}_3 \cdot 3\text{EtOH}$ as formula -[D]-.

IR abbreviations: br(broad), vs(very strong). The elemental analyses have been obtained from the Microanalyses Laboratory-University of Burgundy-Dijon-France, the infrared spectra from University of Burgundy-France using a FTIR spectrometer. The chemicals were purchased from Aldrich Company-Germany-and used without any further purification.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The data relative to the carboxylate group of the studied adducts and complexes are very strong bands in the region $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$:

- [A]: $\nu\text{CO} 1594, 1376, \nu\text{NH} 3000$;
- [B]: $\nu\text{CO}_2 1675, 1600, 1274, \nu\text{NH} 3010$
- the last band at 1274 is wide with shoulders), this multiplicity of bands is due to the presence of two different anions.

The suggested structure for [A] is discrete with PhCO_2^- acting as a monochelating and monocoordinating ligand, the environment around the Cu centres being tetrahedral (Figure 1).

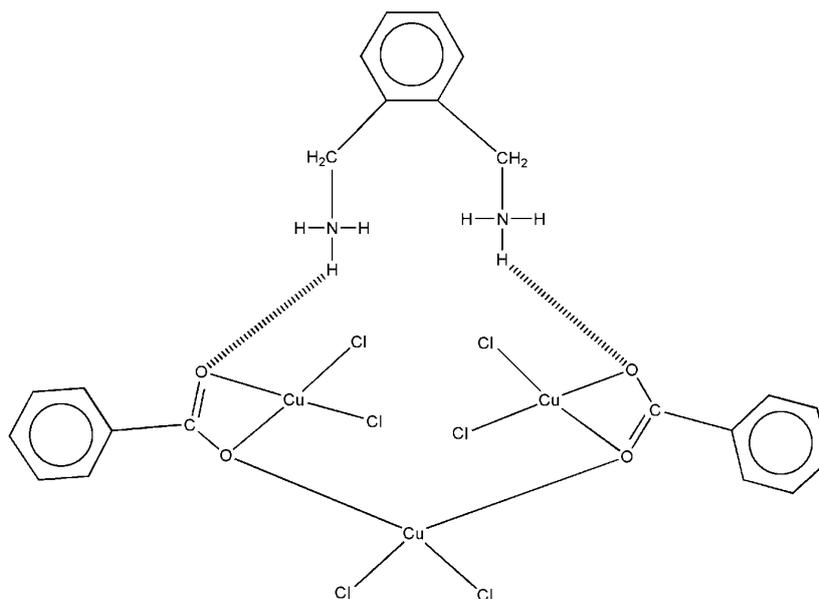
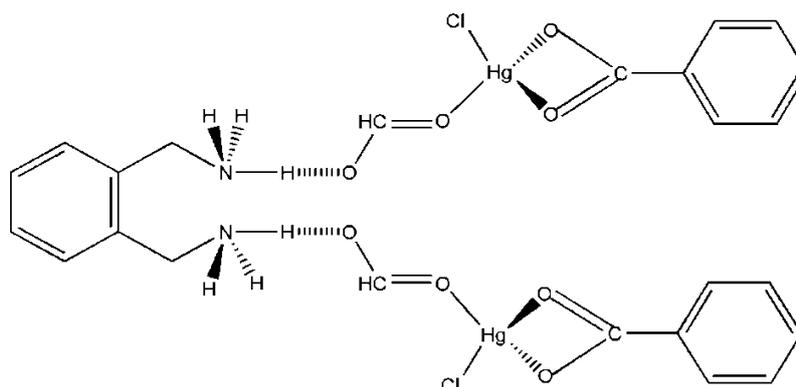


Fig. 1. Proposed structure for compound A.

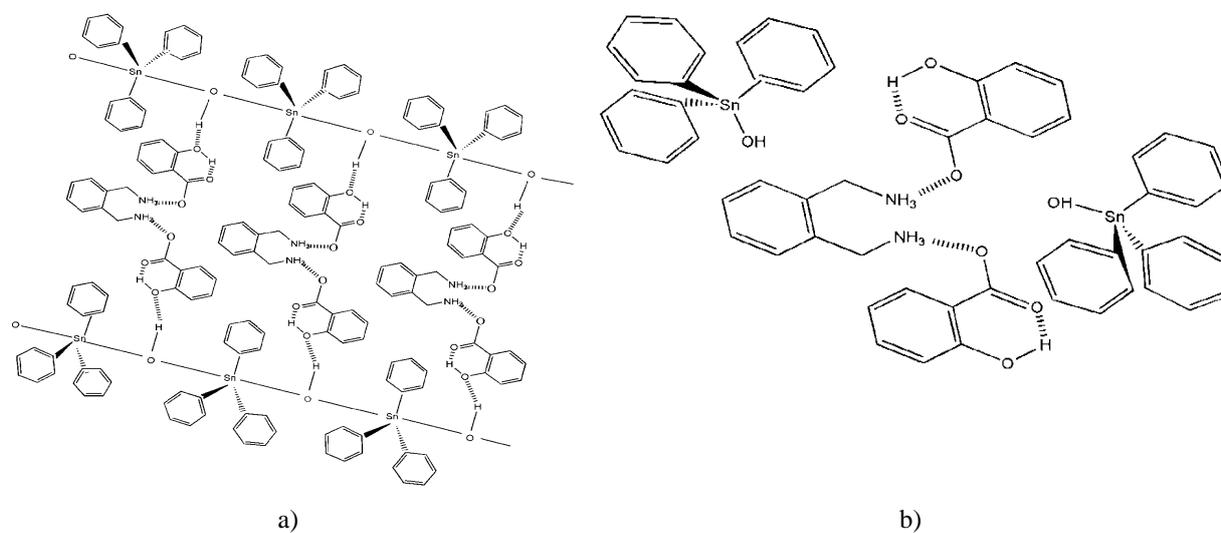
In this compound some dephenylation of the benzoate into formiate occurs. The suggested structure for [B] is discrete with PhCO_2^- acting as a monochelating ligand and the formiate anion as a monocoordinating one, the environment around the Hg centers being tetrahedral (Figure 2).

Fig. 2. Proposed structure for compound **B**.

- [C]: ν CO2 1590, 1392, ν NH 3010, ν OH 3300.

This compound can be written in two ways: considering the presence of water molecules or not. The presence of the doublet at 895 and 910 cm^{-1} on the spectrum confirm the presence of SnPh_3OH and the absence of water molecules.

The suggested structure is an inclusion structure consisting of $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]_2$ molecules interacting or not through hydrogen bonds with SnPh_3OH ones (Figure 3a and 3b).

Fig. 3. Proposed structure for compound **C**.

- [D]: ν CO2 1655, 1325, ν NH 3010, ν OH 3340.

The rare earth metals are known to bear up to 10 bonds [5]. The suggested structure discrete with a monochelating salicylate and monocoordinating ethanol molecules, is reported in Figure 4.

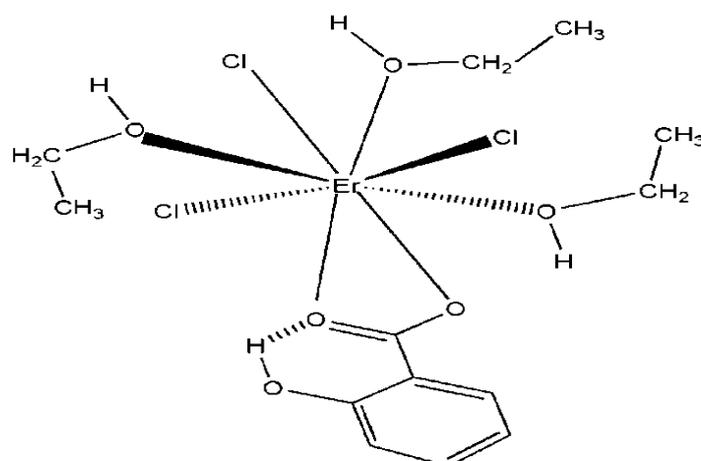


Fig. 4. Proposed structure for compound **D**.

For all the compounds the CO₂ bands are very strong while OH and NH are broad. The cation may be involved in hydrogen bonds leading to a supramolecular architecture.

4. CONCLUSION

The studied adducts have discrete or infinite chain structures, the anion behaving a monochelating ligand and monocoordinating (or involved in hydrogen bonding), or as a monodentate ligand. The environments around the metallic centres are tetrahedral or trigonal bipyramidal. The metal is eight coordinated in the rare earth complex. When extra molecular hydrogen bonds are possible supramolecular architectures maybe obtained; partial dearylation occurs in one compound leading to the presence of two anions.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Dr Laurent Plasseraud University of Burgundy, Dijon-France for equipment support.

REFERENCES

- [1] Hathaway, B.J., Comprehensive coordination chemistry, Ed. Wilkinson, G., Gillard, R.D., McCleverty, J.A. Pergamon Press, Oxford, 1st edition, Vol. 5, 1987.
- [2] Ibrahim, A.A., Khaledi, H., Ali, H.M., A multiprotic indole-based thiocarbohydrazone in the formation of mono-, di- and hexa-nuclear metal complexes, Polyhedron, vol. 81, 2014, p. 457–464.
- [3] Dessapt, R., Kervern, D., Bujoli-Doeuff, M., Deniard, P., Evain, M., Jobic, S., How does the synthesis temperature impact hybrid organic-inorganic molybdate material design?, Inorganic chemistry, vol. 49, no. 24, 2010, p. 11309-11316.
- [4] Gueye, N., Diop, L., Stoeckli-Evans, H., Tetrakis(dipropylammonium) tetrakis(oxalato-κ 2O1,O2)stannate (IV) monohydrate: a complex with an eight-coordinate Sn IV atom, Acta crystallographica, vol. E70, no. 2, 2014, m 49 – m 50.
- [5] Sokolov, M.N., Gushchin, A.L., Kovalenko, K.A., Peresykina, E.V., Virovets, A.V., Sanchiz, J., Fedin, V.P., Triangular oxalate clusters [W-3(μ₃-S)(μ₂-S-2)(3)(C₂O₄)(3)](2-) as building blocks for coordination polymers and nanosized complexes, Inorganic chemistry, vol. 46, no. 6, 2007, p. 2115-2123.



Crystal structure of diethylammonium aniline-4-sulfonate anilinium-4-sulfonate

Assane Toure, Libasse Diop, Cheikh Abdoul Khadir Diop and Allen G.
Oliver

Acta Cryst. (2016). **E72**, 1830–1832



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.





Crystal structure of diethylammonium aniline-4-sulfonate anilinium-4-sulfonate

Assane Toure,^a Libasse Diop,^{a*} Cheikh Abdoul Khadir Diop^a and Allen G. Oliver^b

^aLaboratoire de Chimie Minérale et Analytique, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Senegal, and ^bDepartment of Chemistry and Biochemistry, University of Notre Dame, 246 Nieuwland, Science Hall, Notre Dame, IN 46557-5670, USA. *Correspondence e-mail: dlibasse@gmail.com

Received 14 October 2016

Accepted 9 November 2016

Edited by W. T. A. Harrison, University of Aberdeen, Scotland

Keywords: crystal structure; diethylammonium cation; anilinesulfonic zwitterion; aniline-sulfonate; hydrogen bonds; three-dimensional structure.

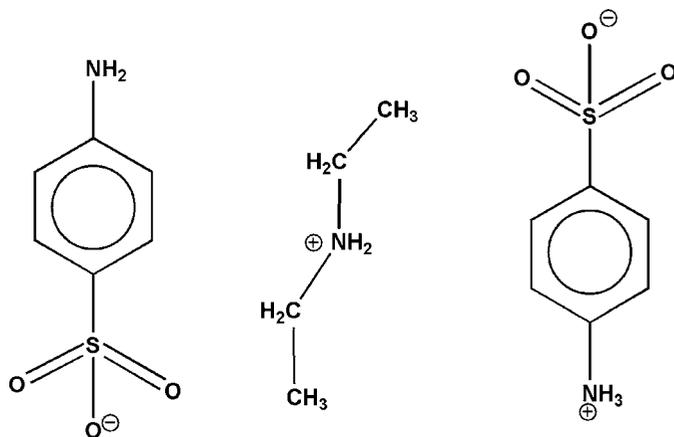
CCDC reference: 1515845

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

The title compound, $C_4H_{12}N^+ \cdot C_6H_6NO_3S^- \cdot C_6H_7NO_3S$, consists of an ion pair and a zwitterionic neutral molecule. The cation adopts an extended conformation [C–C–N–C torsion angles = 177.1 (3) and –178.4 (3)°]. In the crystal, the components are linked by N–H···O and N–H···N hydrogen bonds, generating a three-dimensional network, which is consolidated by weak C–H···O interactions.

1. Chemical context

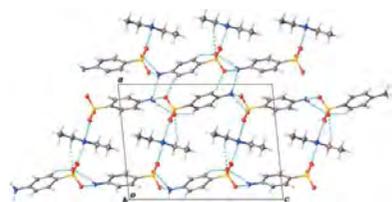
Acids such as sulfuric, nitric, oxalic, phosphoric, substituted sulfonic, etc. when mixed in water with amines give acidic or neutral salts that may be soluble in organic solvents: this solubility allows for the study of their interactions with metal halides, acetates, nitrates, perchlorates, *etc.*, which yield new adducts and complexes in which the conjugate anion of the acid behaves as a ligand, usually coordinating the metal ion (Najafi *et al.*, 2011*a,b*; Ittyachan *et al.*, 2016; Majeed & Wendt, 2016).



We report here the synthesis and structure of the product arising from the mixing of diethylamine and anilinesulfonic acid solutions, which contains a combination of ions and a zwitterion. In terms of other compounds containing both the anilinesulfonate anion and its zwitterionic form, anilinium-sulfonate, to date only the 4-aminopyridinium salt has been reported (Fun *et al.*, 2008).

2. Structural commentary

There is one diethylammonium cation, one anilinesulfonate anion and one zwitterionic aniliniumsulfonate molecule in the



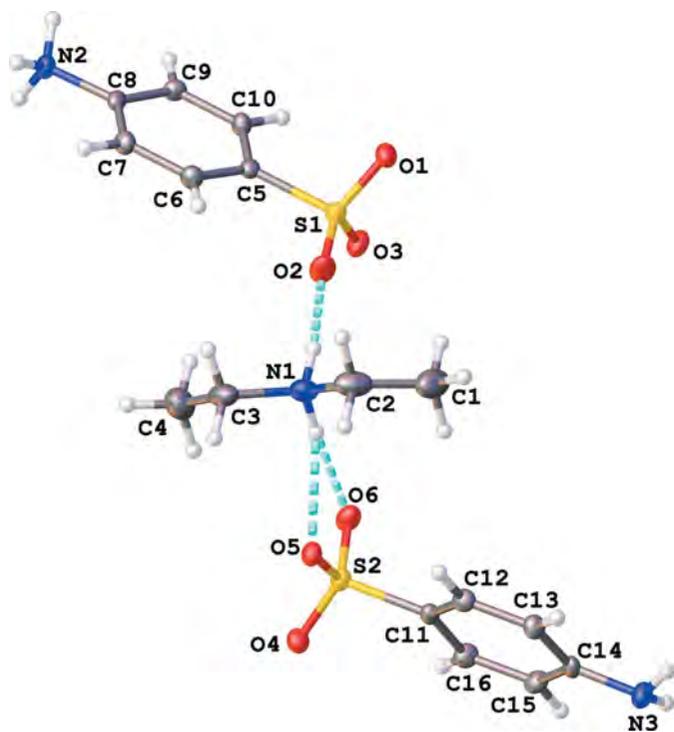


Figure 1

The molecular structure of the title compound. Displacement ellipsoids depicted at the 50% probability level and H atoms as spheres of an arbitrary radius. Hydrogen bonds are represented by light-blue dashed lines.

asymmetric unit (Fig. 1). The individual molecules are unremarkable with bond distances and angles typical of their type. The cation adopts an extended conformation [C1—C2—N1—C3 and C2—N1—C3—C4 torsion angles = 177.1 (3) and -178.4 (3) $^\circ$, respectively].

Table 1

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1NA \cdots O2	0.96 (3)	1.79 (4)	2.748 (4)	175 (3)
N1—H1NB \cdots O5	0.90 (3)	2.45 (3)	3.019 (4)	122 (3)
N1—H1NB \cdots O6	0.90 (3)	2.03 (4)	2.920 (4)	173 (3)
N2—H2NA \cdots O4 ⁱ	0.94 (2)	1.88 (2)	2.794 (4)	165 (3)
N2—H2NB \cdots O5 ⁱⁱ	0.94 (2)	1.85 (2)	2.778 (3)	171 (3)
N2—H2NC \cdots N3 ⁱⁱⁱ	0.97 (2)	1.85 (2)	2.812 (4)	178 (4)
N3—H3NA \cdots O1 ^{iv}	0.83 (4)	2.21 (4)	2.998 (4)	157 (3)
N3—H3NB \cdots O3 ^v	0.79 (3)	2.23 (3)	2.997 (4)	164 (3)
C3—H3A \cdots O3 ^{vi}	0.99	2.48	3.338 (4)	145
C6—H6 \cdots O3 ^{vi}	0.95	2.65	3.507 (4)	151
C9—H9 \cdots O1 ^{vii}	0.95	2.59	3.517 (4)	165

Symmetry codes: (i) $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + 1$; (ii) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (iii) $x - 1, y, z - 1$; (iv) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + 2$; (v) $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + 2$; (vi) $x, y - 1, z$; (vii) $-x, y + \frac{1}{2}, -z + 1$.

3. Supramolecular features

The zwitterionic aniliniumsulfonate and the anilinesulfonate anion are connected through N2—H2NA \cdots O4ⁱ, N2—H2NB \cdots O5ⁱⁱ, N2—H2NC \cdots N3ⁱⁱⁱ, N3—H3NA \cdots O1^{iv} and N3—H3NB \cdots O3^v hydrogen bonds (Table 1) giving sheet-like bi-layers that lie parallel to the bc plane [symmetry codes: (i) $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + 1$; (ii) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (iii) $x - 1, y, z - 1$; (iv) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + 2$; (v) $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + 2$]. The bi-layers are then linked through N1—H1NA \cdots O2, N1—H1NB \cdots O5 and N1—H1NB \cdots O6 hydrogen bonds, yielding a three-dimensional network (Fig. 2). Some weak C—H \cdots O (C3—H3A \cdots O3^{vi}, C6—H6 \cdots O3^{vi} and C9—H9 \cdots O1^{vii}) interactions consolidate the packing in the crystal [symmetry codes: (vi) $x, y - 1, z$; (vii) $-x, y + \frac{1}{2}, -z + 1$]. Examination of the packing reveals layers of diethyl ammonium cation sandwiched between bi-layers of aniline sulfate moieties. The key

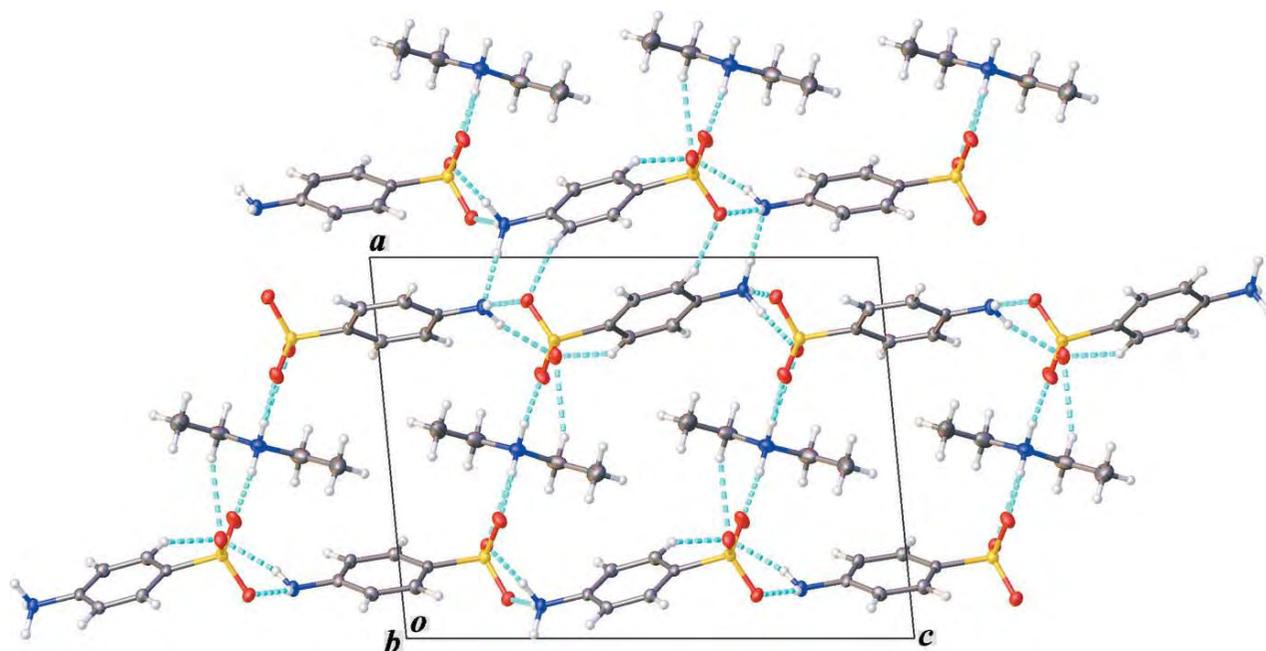


Figure 2

Packing diagram, viewed along the b axis. Hydrogen bonds are represented by light-blue dashed lines.

hydrogen bonds establishing the three-dimensional array are the contacts to sulfonate oxygen atoms and the $N2 \cdots N3$ aniline interactions. All amine hydrogen atoms form good hydrogen-bond contacts to neighboring hydrogen-bond acceptor atoms.

4. Database survey

A search of the Cambridge Structural Database (Version 5.37 + one update; Groom *et al.*, 2016) shows 46 hits concerning the anilinesulfonate anion, three containing aniliniumsulfonate and one hit with both (Fun *et al.*, 2008), while 303 hits concern the diethylammonium ion.

5. Synthesis and crystallization

Dimethyl amine was mixed in water with aniline sulfonic acid in a 1:1 ratio. Colorless block-like crystals were obtained on allowing the water to evaporate at 333 K.

6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. Hydrogen atoms bonded to carbon were included in geometrically calculated positions and allowed to ride on the parent atom. All amine hydrogen atoms were located in a difference Fourier map and refined freely.

As the molecules are achiral, only the correct enantiomorph of the space group was determined: this was determined by comparison of intensities of Friedel pairs of reflections yielding a Flack x parameter of 0.03 (6) (Parsons *et al.*, 2013) and a Hooft y parameter of 0.04 (6) (Hooft *et al.*, 2008).

Acknowledgements

The authors acknowledge the Cheikh Anta Diop University of Dakar (Sénégal) and the University of Notre Dame (USA) for financial support.

References

- Bruker (2015). *APEX3* and *SAINT*. Bruker–Nonius AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. (2009). *J. Appl. Cryst.* **42**, 339–341.
- Fun, H.-K., Jebas, S. R. & Sinthiya, A. (2008). *Acta Cryst.* **E64**, o697–o698.
- Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 171–179.

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$C_4H_{12}N^+ \cdot C_6H_6NO_3S^- \cdot C_6H_7NO_3S$
M_r	419.51
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1$
Temperature (K)	120
a, b, c (Å)	11.419 (3), 5.6731 (16), 15.226 (4)
β (°)	95.530 (4)
V (Å ³)	981.8 (5)
Z	2
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.31
Crystal size (mm)	0.22 × 0.19 × 0.05
Data collection	
Diffractometer	Bruker APEXII CCD
Absorption correction	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Krause <i>et al.</i> , 2015)
T_{min}, T_{max}	0.781, 0.931
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	18906, 4911, 4228
R_{int}	0.056
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.668
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.039, 0.077, 0.98
No. of reflections	4911
No. of parameters	274
No. of restraints	4
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.29, -0.38
Absolute structure	Flack x determined using 1632 quotients $[(I^+) - (I^-)] / [(I^+) + (I^-)]$ (Parsons <i>et al.</i> , 2013)
Absolute structure parameter	0.03 (6)

Computer programs: *APEX3* and *SAINT* (Bruker, 2015), *SHELXT2014* (Sheldrick, 2015a), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015b), *OLEX2* (Dolomanov *et al.*, 2009) and *publCIF* (Westrip, 2010).

- Hooft, R. W. W., Straver, L. H. & Spek, A. L. (2008). *J. Appl. Cryst.* **41**, 96–103.
- Ittyachan, R., Ahigna, M. S. & Jagan, R. (2016). *Acta Cryst.* **E72**, 530–533.
- Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M. & Stalke, D. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 3–10.
- Majeed, M. H. & Wendt, O. F. (2016). *Acta Cryst.* **E72**, 534–537.
- Najafi, E., Amini, M. M. & Ng, S. W. (2011a). *Acta Cryst.* **E67**, m241.
- Najafi, E., Amini, M. M. & Ng, S. W. (2011b). *Acta Cryst.* **E67**, m239.
- Parsons, S., Flack, H. D. & Wagner, T. (2013). *Acta Cryst.* **B69**, 249–259.
- Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

supporting information

Acta Cryst. (2016). E72, 1830-1832 [https://doi.org/10.1107/S2056989016018041]

Crystal structure of diethylammonium aniline-4-sulfonate anilinium-4-sulfonate

Assane Toure, Libasse Diop, Cheikh Abdoul Khadir Diop and Allen G. Oliver

Computing details

Data collection: *APEX3* (Bruker, 2015); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 2015); data reduction: *SAINTE* (Bruker, 2015); program(s) used to solve structure: *SHELXT2014* (Sheldrick, 2015a); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015b); molecular graphics: *OLEX2* (Dolomanov *et al.*, 2009); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2010).

Diethylammonium aniline-4-sulfonate anilinium-4-sulfonate

Crystal data

$C_4H_{12}N^+ \cdot C_6H_6NO_3S^- \cdot C_6H_7NO_3S$

$M_r = 419.51$

Monoclinic, $P2_1$

$a = 11.419$ (3) Å

$b = 5.6731$ (16) Å

$c = 15.226$ (4) Å

$\beta = 95.530$ (4)°

$V = 981.8$ (5) Å³

$Z = 2$

$F(000) = 444$

$D_x = 1.419$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å

Cell parameters from 4341 reflections

$\theta = 2.7$ – 24.5 °

$\mu = 0.31$ mm⁻¹

$T = 120$ K

Plate, colorless

$0.22 \times 0.19 \times 0.05$ mm

Data collection

Bruker APEXII CCD
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

Detector resolution: 8.33 pixels mm⁻¹

combination of ω and φ -scans

Absorption correction: multi-scan
(SADABS; Krause *et al.*, 2015)

$T_{\min} = 0.781$, $T_{\max} = 0.931$

18906 measured reflections

4911 independent reflections

4228 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.056$

$\theta_{\max} = 28.4$ °, $\theta_{\min} = 1.3$ °

$h = -15 \rightarrow 15$

$k = -7 \rightarrow 7$

$l = -20 \rightarrow 20$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.039$

$wR(F^2) = 0.077$

$S = 0.98$

4911 reflections

274 parameters

4 restraints

Primary atom site location: real-space vector
search

Secondary atom site location: difference Fourier
map

Hydrogen site location: mixed

H atoms treated by a mixture of independent
and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0303P)^2]$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$

$\Delta\rho_{\max} = 0.29$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\min} = -0.38$ e Å⁻³

Absolute structure: Flack x determined using
1632 quotients $[(I^-)-(I^+)]/[(I^-)+(I^+)]$ (Parsons *et al.*, 2013)

Absolute structure parameter: 0.03 (6)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
N1	0.5053 (3)	0.0636 (5)	0.74539 (18)	0.0247 (7)
H1NA	0.437 (3)	0.156 (6)	0.727 (2)	0.033 (10)*
H1NB	0.566 (3)	0.160 (6)	0.761 (2)	0.031 (11)*
C1	0.4529 (3)	0.0950 (8)	0.8976 (2)	0.0461 (11)
H1A	0.4323	0.0039	0.9486	0.069*
H1B	0.3869	0.1973	0.8767	0.069*
H1C	0.5224	0.1918	0.9148	0.069*
C2	0.4791 (3)	-0.0698 (7)	0.8253 (2)	0.0365 (10)
H2A	0.5474	-0.1696	0.8458	0.044*
H2B	0.4106	-0.1743	0.8104	0.044*
C3	0.5386 (3)	-0.0861 (7)	0.6708 (2)	0.0336 (9)
H3A	0.4730	-0.1938	0.6512	0.040*
H3B	0.6083	-0.1829	0.6907	0.040*
C4	0.5661 (3)	0.0694 (8)	0.5950 (2)	0.0459 (11)
H4A	0.5848	-0.0291	0.5453	0.069*
H4B	0.6337	0.1699	0.6138	0.069*
H4C	0.4977	0.1683	0.5767	0.069*
S1	0.21877 (6)	0.48653 (13)	0.65278 (5)	0.01702 (18)
O1	0.11341 (17)	0.4576 (4)	0.69828 (12)	0.0192 (5)
O2	0.3108 (2)	0.3205 (4)	0.68312 (15)	0.0281 (6)
O3	0.25973 (19)	0.7296 (4)	0.65346 (13)	0.0221 (5)
N2	0.0854 (2)	0.2713 (5)	0.27136 (16)	0.0166 (6)
H2NA	0.088 (3)	0.109 (4)	0.2598 (18)	0.017 (8)*
H2NB	0.144 (2)	0.338 (6)	0.239 (2)	0.027 (10)*
H2NC	0.010 (2)	0.341 (7)	0.252 (2)	0.051 (12)*
C5	0.1782 (3)	0.4162 (6)	0.54039 (19)	0.0152 (7)
C6	0.2099 (3)	0.2003 (5)	0.50528 (19)	0.0180 (7)
H6	0.2527	0.0874	0.5416	0.022*
C7	0.1781 (3)	0.1530 (6)	0.41663 (19)	0.0181 (7)
H7	0.1995	0.0075	0.3917	0.022*
C8	0.1153 (3)	0.3183 (5)	0.36490 (19)	0.0149 (7)
C9	0.0805 (3)	0.5306 (5)	0.39992 (19)	0.0162 (6)
H9	0.0359	0.6415	0.3639	0.019*
C10	0.1122 (3)	0.5774 (5)	0.48805 (19)	0.0161 (7)
H10	0.0886	0.7213	0.5130	0.019*
S2	0.78723 (7)	0.26125 (13)	0.83062 (5)	0.01669 (18)
O4	0.89636 (19)	0.3121 (4)	0.79229 (13)	0.0194 (5)
O5	0.75682 (17)	0.0109 (4)	0.82423 (12)	0.0173 (5)
O6	0.68960 (19)	0.4094 (4)	0.79409 (14)	0.0231 (5)

N3	0.8696 (3)	0.4851 (6)	1.21318 (17)	0.0194 (6)
H3NA	0.874 (3)	0.630 (7)	1.223 (2)	0.028 (11)*
H3NB	0.824 (3)	0.430 (6)	1.244 (2)	0.020 (10)*
C11	0.8122 (3)	0.3252 (5)	0.94423 (19)	0.0146 (7)
C12	0.7796 (3)	0.1654 (5)	1.00663 (19)	0.0181 (7)
H12	0.7445	0.0197	0.9881	0.022*
C13	0.7982 (3)	0.2179 (5)	1.09560 (18)	0.0178 (7)
H13	0.7767	0.1071	1.1380	0.021*
C14	0.8485 (3)	0.4330 (5)	1.12326 (19)	0.0159 (7)
C15	0.8832 (3)	0.5891 (5)	1.06041 (19)	0.0190 (7)
H15	0.9198	0.7337	1.0787	0.023*
C16	0.8650 (3)	0.5360 (5)	0.9717 (2)	0.0201 (7)
H16	0.8889	0.6444	0.9293	0.024*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0.0186 (16)	0.0267 (17)	0.0282 (16)	0.0017 (13)	-0.0008 (13)	0.0020 (13)
C1	0.033 (2)	0.077 (3)	0.029 (2)	-0.013 (2)	0.0030 (18)	0.004 (2)
C2	0.0242 (19)	0.043 (3)	0.041 (2)	-0.0057 (18)	-0.0012 (17)	0.0136 (19)
C3	0.0192 (19)	0.039 (2)	0.042 (2)	0.0001 (16)	-0.0021 (16)	-0.0131 (18)
C4	0.034 (2)	0.068 (3)	0.036 (2)	0.005 (2)	0.0077 (19)	-0.006 (2)
S1	0.0176 (4)	0.0183 (4)	0.0148 (4)	0.0014 (3)	-0.0006 (3)	-0.0003 (3)
O1	0.0206 (12)	0.0203 (13)	0.0174 (11)	-0.0024 (10)	0.0057 (9)	-0.0005 (10)
O2	0.0288 (14)	0.0326 (15)	0.0214 (12)	0.0145 (11)	-0.0059 (10)	-0.0002 (10)
O3	0.0275 (13)	0.0213 (13)	0.0176 (11)	-0.0072 (11)	0.0022 (9)	-0.0037 (10)
N2	0.0222 (15)	0.0139 (14)	0.0139 (13)	-0.0004 (13)	0.0023 (11)	-0.0005 (12)
C5	0.0141 (16)	0.0172 (17)	0.0147 (15)	-0.0027 (13)	0.0027 (12)	0.0000 (12)
C6	0.0194 (17)	0.0157 (16)	0.0186 (15)	0.0026 (13)	0.0008 (13)	0.0012 (12)
C7	0.0203 (17)	0.0145 (15)	0.0198 (16)	0.0004 (13)	0.0030 (14)	-0.0026 (13)
C8	0.0153 (16)	0.0178 (17)	0.0120 (15)	-0.0033 (12)	0.0029 (12)	-0.0001 (12)
C9	0.0169 (15)	0.0143 (16)	0.0172 (15)	0.0007 (12)	0.0000 (12)	0.0037 (12)
C10	0.0195 (17)	0.0131 (15)	0.0162 (15)	0.0003 (12)	0.0037 (13)	-0.0008 (12)
S2	0.0195 (4)	0.0154 (4)	0.0149 (4)	0.0007 (3)	0.0008 (3)	-0.0002 (3)
O4	0.0218 (12)	0.0188 (13)	0.0182 (11)	-0.0011 (10)	0.0047 (9)	0.0008 (9)
O5	0.0218 (11)	0.0144 (11)	0.0161 (10)	-0.0019 (10)	0.0027 (9)	-0.0019 (9)
O6	0.0261 (13)	0.0218 (13)	0.0201 (12)	0.0053 (10)	-0.0037 (10)	-0.0001 (9)
N3	0.0260 (16)	0.0171 (15)	0.0152 (13)	-0.0031 (14)	0.0023 (12)	-0.0007 (13)
C11	0.0155 (16)	0.0155 (17)	0.0127 (15)	0.0033 (12)	0.0011 (12)	0.0009 (12)
C12	0.0189 (17)	0.0142 (15)	0.0213 (16)	-0.0004 (13)	0.0020 (13)	-0.0005 (12)
C13	0.0215 (17)	0.0162 (16)	0.0162 (15)	-0.0003 (13)	0.0037 (13)	0.0025 (12)
C14	0.0170 (16)	0.0167 (17)	0.0141 (15)	0.0053 (13)	0.0022 (12)	-0.0019 (12)
C15	0.0206 (17)	0.0144 (16)	0.0214 (16)	-0.0019 (13)	-0.0009 (14)	-0.0016 (13)
C16	0.0228 (17)	0.0183 (18)	0.0191 (16)	-0.0019 (13)	0.0019 (13)	0.0034 (13)

Geometric parameters (Å, °)

N1—C2	1.488 (4)	C6—C7	1.390 (4)
N1—C3	1.497 (4)	C6—H6	0.9500
N1—H1NA	0.96 (3)	C7—C8	1.380 (4)
N1—H1NB	0.90 (3)	C7—H7	0.9500
C1—C2	1.496 (5)	C8—C9	1.390 (4)
C1—H1A	0.9800	C9—C10	1.381 (4)
C1—H1B	0.9800	C9—H9	0.9500
C1—H1C	0.9800	C10—H10	0.9500
C2—H2A	0.9900	S2—O4	1.455 (2)
C2—H2B	0.9900	S2—O6	1.462 (2)
C3—C4	1.510 (5)	S2—O5	1.463 (2)
C3—H3A	0.9900	S2—C11	1.763 (3)
C3—H3B	0.9900	N3—C14	1.399 (4)
C4—H4A	0.9800	N3—H3NA	0.83 (4)
C4—H4B	0.9800	N3—H3NB	0.79 (3)
C4—H4C	0.9800	C11—C16	1.386 (4)
S1—O2	1.453 (2)	C11—C12	1.389 (4)
S1—O1	1.454 (2)	C12—C13	1.383 (4)
S1—O3	1.456 (2)	C12—H12	0.9500
S1—C5	1.775 (3)	C13—C14	1.397 (4)
N2—C8	1.457 (4)	C13—H13	0.9500
N2—H2NA	0.94 (2)	C14—C15	1.389 (4)
N2—H2NB	0.94 (2)	C15—C16	1.380 (4)
N2—H2NC	0.97 (2)	C15—H15	0.9500
C5—C10	1.387 (4)	C16—H16	0.9500
C5—C6	1.398 (4)		
C2—N1—C3	114.7 (3)	C6—C5—S1	120.8 (2)
C2—N1—H1NA	107 (2)	C7—C6—C5	119.2 (3)
C3—N1—H1NA	110 (2)	C7—C6—H6	120.4
C2—N1—H1NB	108 (2)	C5—C6—H6	120.4
C3—N1—H1NB	107 (2)	C8—C7—C6	119.7 (3)
H1NA—N1—H1NB	109 (3)	C8—C7—H7	120.1
C2—C1—H1A	109.5	C6—C7—H7	120.1
C2—C1—H1B	109.5	C7—C8—C9	121.4 (3)
H1A—C1—H1B	109.5	C7—C8—N2	119.6 (3)
C2—C1—H1C	109.5	C9—C8—N2	119.0 (3)
H1A—C1—H1C	109.5	C10—C9—C8	118.8 (3)
H1B—C1—H1C	109.5	C10—C9—H9	120.6
N1—C2—C1	110.7 (3)	C8—C9—H9	120.6
N1—C2—H2A	109.5	C9—C10—C5	120.5 (3)
C1—C2—H2A	109.5	C9—C10—H10	119.7
N1—C2—H2B	109.5	C5—C10—H10	119.7
C1—C2—H2B	109.5	O4—S2—O6	112.61 (13)
H2A—C2—H2B	108.1	O4—S2—O5	111.89 (13)
N1—C3—C4	109.6 (3)	O6—S2—O5	111.41 (13)

N1—C3—H3A	109.7	O4—S2—C11	106.81 (14)
C4—C3—H3A	109.7	O6—S2—C11	107.45 (14)
N1—C3—H3B	109.7	O5—S2—C11	106.25 (14)
C4—C3—H3B	109.7	C14—N3—H3NA	112 (2)
H3A—C3—H3B	108.2	C14—N3—H3NB	115 (2)
C3—C4—H4A	109.5	H3NA—N3—H3NB	109 (3)
C3—C4—H4B	109.5	C16—C11—C12	119.6 (3)
H4A—C4—H4B	109.5	C16—C11—S2	119.9 (2)
C3—C4—H4C	109.5	C12—C11—S2	120.5 (2)
H4A—C4—H4C	109.5	C13—C12—C11	120.2 (3)
H4B—C4—H4C	109.5	C13—C12—H12	119.9
O2—S1—O1	112.42 (14)	C11—C12—H12	119.9
O2—S1—O3	112.94 (15)	C12—C13—C14	120.2 (3)
O1—S1—O3	112.55 (13)	C12—C13—H13	119.9
O2—S1—C5	105.94 (14)	C14—C13—H13	119.9
O1—S1—C5	106.42 (13)	C15—C14—C13	119.1 (3)
O3—S1—C5	105.88 (14)	C15—C14—N3	120.4 (3)
C8—N2—H2NA	110.7 (18)	C13—C14—N3	120.5 (3)
C8—N2—H2NB	109 (2)	C16—C15—C14	120.6 (3)
H2NA—N2—H2NB	105 (3)	C16—C15—H15	119.7
C8—N2—H2NC	110 (2)	C14—C15—H15	119.7
H2NA—N2—H2NC	113 (3)	C15—C16—C11	120.2 (3)
H2NB—N2—H2NC	109 (3)	C15—C16—H16	119.9
C10—C5—C6	120.3 (3)	C11—C16—H16	119.9
C10—C5—S1	118.9 (2)		
C3—N1—C2—C1	177.1 (3)	S1—C5—C10—C9	178.9 (2)
C2—N1—C3—C4	-178.4 (3)	O4—S2—C11—C16	47.7 (3)
O2—S1—C5—C10	-165.1 (2)	O6—S2—C11—C16	-73.4 (3)
O1—S1—C5—C10	75.1 (3)	O5—S2—C11—C16	167.2 (2)
O3—S1—C5—C10	-44.9 (3)	O4—S2—C11—C12	-132.1 (3)
O2—S1—C5—C6	16.1 (3)	O6—S2—C11—C12	106.9 (3)
O1—S1—C5—C6	-103.7 (3)	O5—S2—C11—C12	-12.5 (3)
O3—S1—C5—C6	136.3 (2)	C16—C11—C12—C13	1.0 (4)
C10—C5—C6—C7	2.2 (4)	S2—C11—C12—C13	-179.3 (2)
S1—C5—C6—C7	-179.0 (2)	C11—C12—C13—C14	0.8 (4)
C5—C6—C7—C8	-0.4 (4)	C12—C13—C14—C15	-2.3 (4)
C6—C7—C8—C9	-1.4 (5)	C12—C13—C14—N3	-178.8 (3)
C6—C7—C8—N2	178.0 (3)	C13—C14—C15—C16	2.0 (4)
C7—C8—C9—C10	1.4 (4)	N3—C14—C15—C16	178.5 (3)
N2—C8—C9—C10	-178.0 (3)	C14—C15—C16—C11	-0.2 (5)
C8—C9—C10—C5	0.5 (4)	C12—C11—C16—C15	-1.3 (4)
C6—C5—C10—C9	-2.3 (4)	S2—C11—C16—C15	179.0 (2)

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1NA \cdots O2	0.96 (3)	1.79 (4)	2.748 (4)	175 (3)

N1—H1NB···O5	0.90 (3)	2.45 (3)	3.019 (4)	122 (3)
N1—H1NB···O6	0.90 (3)	2.03 (4)	2.920 (4)	173 (3)
N2—H2NA···O4 ⁱ	0.94 (2)	1.88 (2)	2.794 (4)	165 (3)
N2—H2NB···O5 ⁱⁱ	0.94 (2)	1.85 (2)	2.778 (3)	171 (3)
N2—H2NC···N3 ⁱⁱⁱ	0.97 (2)	1.85 (2)	2.812 (4)	178 (4)
N3—H3NA···O1 ^{iv}	0.83 (4)	2.21 (4)	2.998 (4)	157 (3)
N3—H3NB···O3 ^v	0.79 (3)	2.23 (3)	2.997 (4)	164 (3)
C3—H3A···O3 ^{vi}	0.99	2.48	3.338 (4)	145
C6—H6···O3 ^{vi}	0.95	2.65	3.507 (4)	151
C9—H9···O1 ^{vii}	0.95	2.59	3.517 (4)	165

Symmetry codes: (i) $-x+1, y-1/2, -z+1$; (ii) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (iii) $x-1, y, z-1$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+2$; (v) $-x+1, y-1/2, -z+2$; (vi) $x, y-1, z$; (vii) $-x, y+1/2, -z+1$.

Ethylammonium hydrogen oxalate–oxalic acid (2/1)

Assane Toure,^a Cheikh Abdoul Khadir Diop,^a Libasse Diop,^{a*} Laurent Plasseraud^b and Hélène Cattey^b^aLaboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA), Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Senegal, and ^bICMUB UMR 6302, Université de Bourgogne, Faculté des Sciences, 9 avenue Alain Savary, 21000 DIJON, France. *Correspondence e-mail: dlibasse@gmail.com

Received 30 March 2019

Accepted 4 May 2019

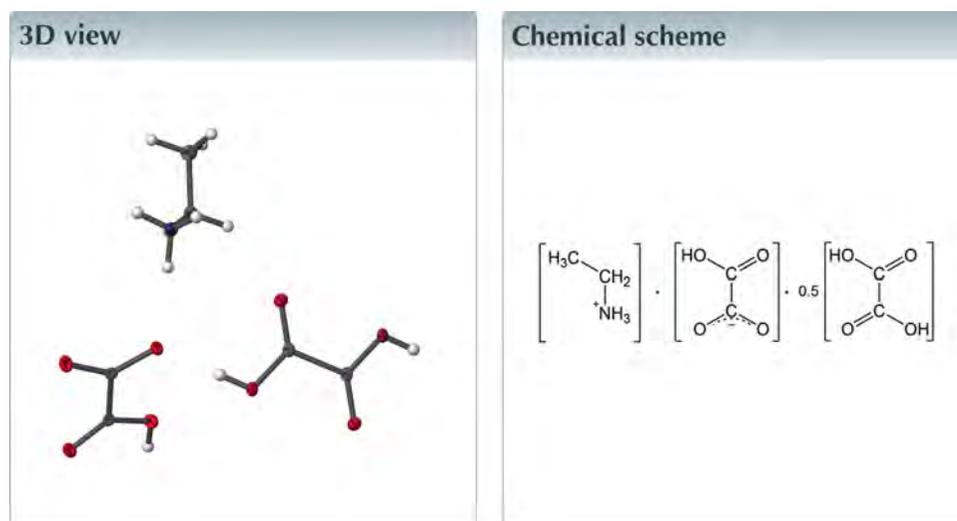
Edited by R. J. Butcher, Howard University, USA

Keywords: crystal structure; ammonium carboxylate salt; hydrogen bonding; hydrogen oxalate; oxalic acid.

CCDC reference: 1914197

Structural data: full structural data are available from iucrdata.iucr.org

The reaction between ethylamine and oxalic acid in water in a 1:1 molar ratio afforded the title salt, $C_2H_8N^+ \cdot C_2HO_4^- \cdot 0.5C_2H_2O_4$. The hydrogen oxalate anions interact through hydrogen bonding and are organized into a chains propagating along the *c*-axis direction. The chains are connected to the neighbouring cations and oxalic acid molecules by $N-H \cdots O$ and $O-H \cdots O$ hydrogen bonds and $N \cdots O$ dipole–dipole contacts, leading to a supramolecular three-dimensional network.



Structure description

Ammonium carboxylate networks obtained by mixing dicarboxylic acids with amines is of interest in the field of crystal engineering (Ballabh *et al.* 2002; Haynes & Pietersen, 2008; Dziuk *et al.* 2014*a*). These compounds exhibit a variety of structures that can lead, through non-covalent interactions (hydrogen bonding, π – π stacking, van der Waals and $C-H \cdots \pi$ contacts), to a large diversity of architectures and topologies. Dicarboxylic acids can act as polydirectional synthons, and amines, *via* the formation of ammonium, greatly increase the possible of linkages and interactions (Ivasenko & Perepichka, 2011; Yuge *et al.*, 2008; Lemmerer, 2011). To date, many examples of such crystalline networks from oxalic acid and hydrogen oxalate have been described, see for example: Dziuk *et al.* (2014*b,c*); Braga *et al.* (2013); Ejsmont (2006, 2007); Ejsmont & Zaleski (2006*a,b*); MacDonald *et al.* (2001). Our group has also contributed to this area by reporting recently two new structures of such compounds (Diallo *et al.*, 2015; Diop *et al.*, 2016). In a continuation of this work, we describe herein the synthesis and structure of the title salt **I**, isolated from an equimolar mixture of oxalic acid and ethylamine.

Compound **I** crystallizes in the monoclinic $C2/c$ space group with the asymmetric unit comprising of one ethylammonium cation ($C_2H_8N^+$), one hydrogen oxalate anion

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$O2-H2\cdots O3^i$	0.84	1.74	2.5717 (9)	173
$N-HA\cdots O4$	0.91	1.94	2.8472 (11)	177
$N-HB\cdots O1^{ii}$	0.91	2.04	2.9409 (11)	172
$N-HC\cdots O6^{iii}$	0.91	2.16	3.0400 (10)	163
$O5-H5\cdots O4$	0.84	1.68	2.5139 (10)	173

Symmetry codes: (i) $x, -y, z + \frac{1}{2}$; (ii) $-x + \frac{3}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (iii) $-x + 1, y, -z + \frac{1}{2}$.

($C_2HO_4^-$) and a half-molecule of oxalic acid ($C_2H_2O_4$). The three components are linked together by several intermolecular interactions (Table 1 and Fig. 1). The interatomic distances and angles of the ethylammonium cation are in the range of those previously measured for comparable salts (Ejsmont & Zaleski, 2006a; Ejsmont, 2006). Each $C_2H_8N^+$ cation is involved in $N-H\cdots O$ hydrogen bonding with two distinct $C_2HO_4^-$ anions [$N-HA\cdots O4 = 2.8472$ (11) and $N-HB\cdots O1 = 2.9409$ (11) Å] and also with one neutral $C_2H_2O_4$ molecule [$N-HC\cdots O6 = 3.0400$ (10) Å]. These interactions are reinforced by van der Waals contacts involving $C_2H_8N^+$, and $C_2HO_4^-$ and $C_2H_2O_4$, respectively [$N\cdots O3 = 2.8960$ (11) and $N\cdots O5 = 2.9423$ (11) Å]. The hydrogen oxalate anion is twisted with an $O3-C2-C1-O2$ torsion angle of 168.94 (8)°. The C–C and C–O bond distances [$C1-C2 = 1.5570$ (13), $C1-O1 = 1.2141$ (12), $C1-O2 = 1.3090$ (11), $C2-O3 = 1.2415$ (11), $C2-O4 = 1.2565$ (12) Å] are similar to those observed in the literature for other organic salts containing this anion (Barnes, 2003; Essid *et al.*, 2013).

The hydrogen oxalate anions in **I** are linked into chains running parallel to the c axis by $O2-H2\cdots O3$ hydrogen bonds [2.5717 (9) Å]. Adjacent chains are bridged by neutral

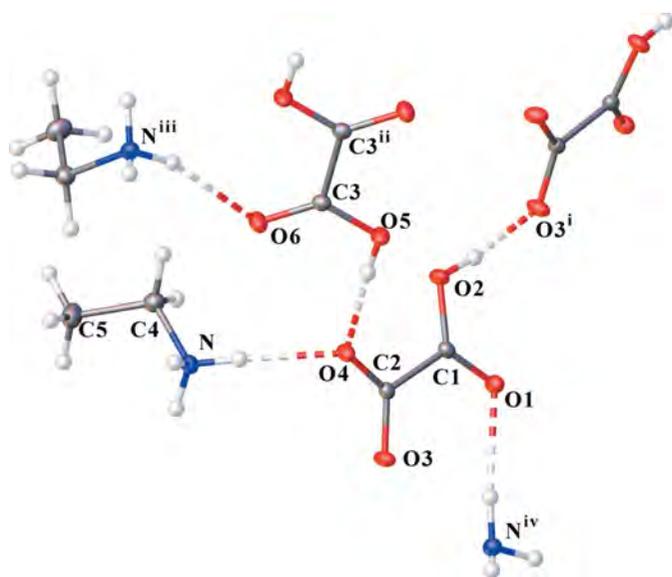


Figure 1
View of the title salt showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Hydrogen bonds are shown as dotted lines [symmetry codes: (i) $x, -y, \frac{1}{2} + z$; (ii) $1 - x, -y, 1 - z$; (iii) $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$; (iv): $\frac{3}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$].

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$C_2H_8N^+ \cdot C_2HO_4^- \cdot 0.5C_2H_2O_4$
M_r	360.28
Crystal system, space group	Monoclinic, $C2/c$
Temperature (K)	100
a, b, c (Å)	21.1667 (8), 6.6243 (3), 11.3247 (4)
β (°)	91.509 (2)
V (Å ³)	1587.34 (11)
Z	4
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.14
Crystal size (mm)	$0.47 \times 0.3 \times 0.17$
Data collection	
Diffractometer	Bruker D8 Venture triumph Mo
Absorption correction	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2014)
T_{min}, T_{max}	0.712, 0.746
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	14201, 1829, 1624
R_{int}	0.027
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.650
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.028, 0.075, 1.03
No. of reflections	1829
No. of parameters	113
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.50, -0.20

Computer programs: APEX3 and SAINT (Bruker, 2014), SHELXT (Sheldrick, 2015a), SHELXL (Sheldrick, 2015b) and OLEX2 (Dolomanov *et al.*, 2009).

oxalic acid molecules whose two OH groups participate in hydrogen-bonding interactions with two distinct hydrogen oxalate anions [$O5-H5\cdots O4 = 2.5139$ (10) Å], resulting in the formation of sheets. These sheets are stacked along the b axis with the ethylammonium cations intercalated between the sheets, generating a three-dimensional network (Fig. 2).

A search on the online portal of the Cambridge Structural Database (WebCSD; Thomas *et al.*, 2010) yielded 188 hits for ethylammonium salts and 25 hits for the hydrogen oxalate–oxalic acid combination.

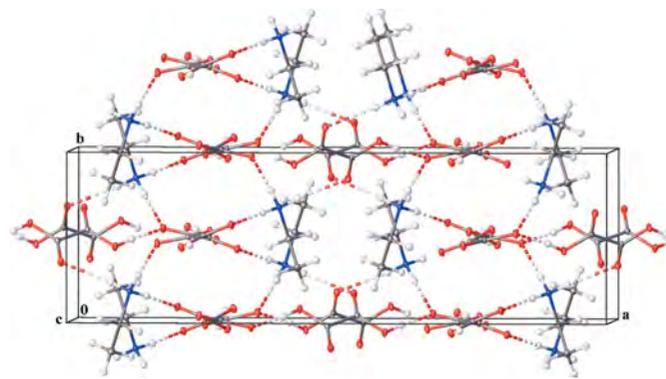


Figure 2
The packing, viewed along the c axis, showing the intermolecular hydrogen-bonding scheme (dashed lines) [colour code: C dark grey, H white, O red, N blue].

Synthesis and crystallization

All the chemicals were purchased from Aldrich (Germany) and used without further purification. The title compound was obtained by reacting equimolar amounts of oxalic acid (1.26 g, 0.02 mol) and ethylamine (50% in water, 2.6 ml, 0.02 mol), in 25 ml of water at 298 K. The resulting solution was allowed to evaporate at 338 K, leading after few days to colourless prismatic suitable for X-ray analysis.

Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Cheikh Anta Diop University of Dakar (Senegal), the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, France) and the University of Bourgogne Franche-Comté (Dijon, France) for support.

References

- Ballabh, A., Trivedi, D. D., Dastidar, P. & Suresh, E. (2002). *CrystEngComm*, **4**, 135–142.
- Barnes, J. C. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o931–o933.
- Braga, D., Chelazzi, L., Ciabatti, I. & Grepionoi, F. (2013). *New J. Chem.* **37**, 97–104.
- Bruker (2014). *APEX3, SADABS and SAINT*. Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA.
- Diallo, W., Gueye, N., Crochet, A., Plasseraud, L. & Cattey, H. (2015). *Acta Cryst.* **E71**, 473–475.
- Diop, M. B., Diop, L., Plasseraud, L. & Cattey, H. (2016). *Acta Cryst.* **E72**, 1113–1115.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. (2009). *J. Appl. Cryst.* **42**, 339–341.
- Dziuk, B., Ejsmont, K. & Zaleski, J. (2014a). *CHEMIK*, **68**, 391–395.
- Dziuk, B., Zarychta, B. & Ejsmont, K. (2014b). *Acta Cryst.* **E70**, o852.
- Dziuk, B., Zarychta, B. & Ejsmont, K. (2014c). *Acta Cryst.* **E70**, o917–o918.
- Ejsmont, K. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, o5852–o5854.
- Ejsmont, K. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, o107–o109.
- Ejsmont, K. & Zaleski, J. (2006a). *Acta Cryst.* **E62**, o3879–o3880.
- Ejsmont, K. & Zaleski, J. (2006b). *Acta Cryst.* **E62**, o2512–o2513.
- Essid, M., Marouani, H., Al-Deyab, S. S. & Rzaigui, M. (2013). *Acta Cryst.* **E69**, o1279.
- Haynes, D. A. & Pietersen, L. K. (2008). *CrystEngComm*, **10**, 518–524.
- Ivasenko, O. & Perepichka, D. F. (2011). *Chem. Soc. Rev.* **40**, 191–206.
- Lemmerer, A. (2011). *Cryst. Growth Des.* **11**, 583–593.
- MacDonald, J. C., Dorrestein, P. C. & Pilley, M. M. (2001). *Cryst. Growth Des.* **1**, 29–38.
- Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Thomas, I. R., Bruno, I. J., Cole, J. C., Macrae, C. F., Pidcock, E. & Wood, P. A. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 362–366.
- Yuge, T., Sakai, T., Kai, N., Hisaki, I., Miyata, M. & Tohnai, N. (2008). *Chem. Eur. J.* **14**, 2984–2993.

full crystallographic data

IUCrData (2019). 4, x190635 [https://doi.org/10.1107/S2414314619006357]

Ethylammonium hydrogen oxalate–oxalic acid (2/1)

Assane Toure, Cheikh Abdoul Khadir Diop, Libasse Diop, Laurent Plasseraud and Hélène Cattey

Ethylammonium hydrogen oxalate–oxalic acid (2/1)

Crystal data

$C_2H_5N^+ \cdot C_2HO_4^- \cdot 0.5C_2H_2O_4$

$M_r = 360.28$

Monoclinic, $C2/c$

$a = 21.1667$ (8) Å

$b = 6.6243$ (3) Å

$c = 11.3247$ (4) Å

$\beta = 91.509$ (2)°

$V = 1587.34$ (11) Å³

$Z = 4$

$F(000) = 760$

$D_x = 1.508$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å

Cell parameters from 7758 reflections

$\theta = 3.2$ – 27.5 °

$\mu = 0.14$ mm⁻¹

$T = 100$ K

Prism, colourless

$0.47 \times 0.3 \times 0.17$ mm

Data collection

Bruker D8 Venture triumph Mo
diffractometer

Radiation source: X-ray tube, Siemens KFF Mo
2K-90C

TRIUMPH curved crystal monochromator

Detector resolution: 1024 x 1024 pixels mm⁻¹

φ and ω scans

Absorption correction: multi-scan
(SADABS; Bruker, 2014)

$T_{\min} = 0.712$, $T_{\max} = 0.746$

14201 measured reflections

1829 independent reflections

1624 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.027$

$\theta_{\max} = 27.5$ °, $\theta_{\min} = 3.2$ °

$h = -27 \rightarrow 27$

$k = -8 \rightarrow 8$

$l = -14 \rightarrow 13$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.028$

$wR(F^2) = 0.075$

$S = 1.03$

1829 reflections

113 parameters

0 restraints

Hydrogen site location: inferred from
neighbouring sites

H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0383P)^2 + 1.1891P]$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$

$\Delta\rho_{\max} = 0.50$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\min} = -0.20$ e Å⁻³

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Refinement. H atoms were placed in geometrically idealized positions and constrained to ride on their parent atoms, with C—H = 0.99 Å (ethyl group) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ or O—H = 0.84 Å (hydroxyl), N—H = 0.91 Å (ammonium) and C—H = 0.98 Å (methyl group) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O or N or C})$.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.75227 (4)	-0.01386 (14)	0.48767 (8)	0.01041 (19)
O1	0.80530 (3)	-0.07888 (11)	0.50554 (6)	0.01374 (16)
C2	0.72301 (4)	-0.00320 (14)	0.36024 (8)	0.01042 (19)
O2	0.71415 (3)	0.05216 (11)	0.56824 (6)	0.01410 (17)
H2	0.731311	0.037617	0.635430	0.021*
O3	0.76073 (3)	-0.03334 (11)	0.28000 (6)	0.01506 (17)
O4	0.66506 (3)	0.03493 (11)	0.34790 (6)	0.01416 (17)
N	0.61063 (4)	0.32342 (12)	0.18905 (7)	0.01222 (18)
HA	0.626827	0.230748	0.240865	0.018*
HB	0.639850	0.352637	0.134066	0.018*
HC	0.575304	0.272353	0.152545	0.018*
C4	0.59405 (5)	0.51142 (15)	0.25420 (9)	0.0146 (2)
H4A	0.630646	0.555335	0.304026	0.018*
H4B	0.558307	0.484025	0.306532	0.018*
C5	0.57599 (5)	0.67710 (16)	0.16787 (10)	0.0199 (2)
H5A	0.612135	0.708562	0.118768	0.030*
H5B	0.563719	0.798067	0.211491	0.030*
H5C	0.540406	0.632035	0.117391	0.030*
C3	0.52681 (4)	0.03067 (14)	0.45853 (8)	0.0111 (2)
O5	0.57859 (3)	-0.06835 (11)	0.48337 (6)	0.01553 (17)
H5	0.607761	-0.025239	0.441275	0.023*
O6	0.51865 (3)	0.15638 (11)	0.38186 (6)	0.01596 (17)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0115 (4)	0.0107 (4)	0.0091 (4)	-0.0012 (3)	0.0008 (3)	0.0006 (3)
O1	0.0110 (3)	0.0190 (4)	0.0111 (3)	0.0022 (3)	-0.0007 (2)	0.0001 (3)
C2	0.0111 (4)	0.0109 (4)	0.0092 (4)	0.0000 (3)	-0.0002 (3)	0.0009 (3)
O2	0.0135 (3)	0.0212 (4)	0.0076 (3)	0.0033 (3)	0.0003 (3)	-0.0010 (3)
O3	0.0112 (3)	0.0251 (4)	0.0090 (3)	0.0026 (3)	0.0014 (2)	-0.0004 (3)
O4	0.0094 (3)	0.0218 (4)	0.0113 (3)	0.0026 (3)	0.0007 (2)	0.0037 (3)
N	0.0109 (4)	0.0143 (4)	0.0114 (4)	-0.0009 (3)	-0.0008 (3)	0.0014 (3)
C4	0.0131 (5)	0.0162 (5)	0.0145 (5)	0.0005 (4)	0.0012 (4)	-0.0009 (4)
C5	0.0187 (5)	0.0164 (5)	0.0247 (5)	0.0010 (4)	0.0022 (4)	0.0048 (4)
C3	0.0102 (4)	0.0130 (4)	0.0100 (4)	-0.0011 (3)	0.0003 (3)	-0.0016 (3)
O5	0.0095 (3)	0.0216 (4)	0.0157 (4)	0.0027 (3)	0.0040 (3)	0.0060 (3)
O6	0.0126 (3)	0.0202 (4)	0.0152 (4)	0.0001 (3)	0.0012 (3)	0.0064 (3)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

C1—O1	1.2141 (12)	C4—H4A	0.9900
C1—C2	1.5570 (13)	C4—H4B	0.9900
C1—O2	1.3090 (11)	C4—C5	1.5122 (14)
C2—O3	1.2415 (11)	C5—H5A	0.9800

C2—O4	1.2565 (12)	C5—H5B	0.9800
O2—H2	0.8400	C5—H5C	0.9800
N—HA	0.9100	C3—C3 ⁱ	1.5467 (18)
N—HB	0.9100	C3—O5	1.3016 (12)
N—HC	0.9100	C3—O6	1.2121 (12)
N—C4	1.4940 (12)	O5—H5	0.8400
O1—C1—C2	120.93 (8)	N—C4—C5	110.14 (8)
O1—C1—O2	125.90 (9)	H4A—C4—H4B	108.1
O2—C1—C2	113.17 (8)	C5—C4—H4A	109.6
O3—C2—C1	115.04 (8)	C5—C4—H4B	109.6
O3—C2—O4	126.56 (9)	C4—C5—H5A	109.5
O4—C2—C1	118.40 (8)	C4—C5—H5B	109.5
C1—O2—H2	109.5	C4—C5—H5C	109.5
HA—N—HB	109.5	H5A—C5—H5B	109.5
HA—N—HC	109.5	H5A—C5—H5C	109.5
HB—N—HC	109.5	H5B—C5—H5C	109.5
C4—N—HA	109.5	O5—C3—C3 ⁱ	111.32 (10)
C4—N—HB	109.5	O6—C3—C3 ⁱ	121.50 (11)
C4—N—HC	109.5	O6—C3—O5	127.18 (9)
N—C4—H4A	109.6	C3—O5—H5	109.5
N—C4—H4B	109.6		
O1—C1—C2—O3	-11.28 (13)	O2—C1—C2—O3	168.94 (8)
O1—C1—C2—O4	169.03 (9)	O2—C1—C2—O4	-10.75 (12)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y, -z+1$.

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O2—H2 \cdots O3 ⁱⁱ	0.84	1.74	2.5717 (9)	173
N—HA \cdots O4	0.91	1.94	2.8472 (11)	177
N—HB \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0.91	2.04	2.9409 (11)	172
N—HC \cdots O6 ^{iv}	0.91	2.16	3.0400 (10)	163
O5—H5 \cdots O4	0.84	1.68	2.5139 (10)	173

Symmetry codes: (ii) $x, -y, z+1/2$; (iii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $-x+1, y, -z+1/2$.

NEW MX_2 AND $\text{M}'\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{M}' = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Pr}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) MALEATO COMPLEXES AND TETRAPHENYLANTIMONY FORMIATE ADDUCT: SYNTHESIS AND INFRARED STUDY

DAME SEYE^{*1}, CHEIKH ABDOUL KHADIR DIOP¹, ASSANE TOURE¹,
LIBASSE DIOP¹

¹Universite Cheikh Anta Diop, Faculte des Sciences et Techniques, Departement de Chimie, Laboratoire de Chimie Minerale et Analytique, Dakar, Senegal

Abstract: Eleven complexes and adduct have been synthesized and studied by infrared. The suggested structures are discrete with tetrahedral, trigonal bipyramidal, square planar or octahedral environments around Zn, Ni, Hg and Cu centres – the coordination number is eight in the yttrium compound and ten in the dysprosium one-. The maleate anion behaves as a bidentate, a monochelating, a bichelating or a tetradentate ligand while the formiate anion behaves as a monodentate ligand. For compounds containing a protonated amine or a methanol molecule, when hydrogen bonds are considered a supramolecular architecture may be obtained.

Keywords: bidentate, bichelating, discrete structure, supramolecular architecture

1. INTRODUCTION

Maleic ammonium salts led to the formation of many complexes with metals such as, platine, copper, silver [1-4]. Organometallic compounds arouse a great interest because of the numerous applications found in various fields [5-10]. In the dynamic of our seeking new maleato organometallic compounds, we have initiated the interactions between $(\text{CyNH}_3)_2\text{O}_2\text{C}(\text{CH})_2\text{CO}_2$ or $(\text{iPr}_2\text{NH}_2)_2\text{O}_2\text{C}(\text{CH})_2\text{CO}_2$ and MX_2 or $\text{M}'\text{X}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Ni}$; $\text{M}' = \text{Dy}, \text{Y}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). This has yielded eleven new compounds which infrared study are carried out then structures suggested on the basis of infrared data.

2. EXPERIMENTAL SETUP

$(\text{CyNH}_3)_2\text{O}_2\text{C}(\text{CH})_2\text{CO}_2$ (**L**₁) and $(\text{iPr}_2\text{NH}_2)_2\text{O}_2\text{C}(\text{CH})_2\text{CO}_2$ (**L**₂) have been obtained as white powders on allowing monocyclohexylamine (CyNH_2) and diisopropylamine (iPr_2NH) to react in water with maleic acid in 1:1 ratio respectively. Compounds **A**, **B**, **D**, **F**, **G** and **J** were obtained as white powders after a slow solvent evaporation at room temperature, on allowing **L**₁ to react in methanol with, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in a 1:2 ratio (**A**) or in a 1:2 ratio (**F**), ZnCl_2 in a 1:2 ratio (**B**), CuBr_2 in a 1:2 ratio (**D**), HgCl_2 in a 1:2 ratio (**G**) and DyCl_3 in a 1:1 ratio (**J**). Compounds **C**, **E**, **H**, **I** and **K** were obtained on allowing **L**₂ to react in methanol with NiCl_2 in a 1:2 ratio (**C**), ZnCl_2 in a 1:2 ratio (**E**), HgCl_2 in a 1:2 ratio (**H**), YCl_3 in a 1:1 ratio (**I**), and SbPh_3 in a 1:1 ratio (**K**). All the solutions were stirred around two hours before being submitted to a slow solvent evaporation.

The analytical data [% calculated (% found)], have allowed to suggest the following formulae (Table 1).

* Corresponding author, email: maviemama2010@yahoo.fr
© 2018 Alma Mater Publishing House

Table 1. Results of the elemental analyses of compounds A-H.

Compound	Chemical formula	Elemental analysis [%]					
		C		H		N	
		calc.	found	calc.	Found	calc.	Found
A	(CyNH ₃) ₂ O ₂ C(CH) ₂ CO ₂ CuCl	38.34	38.32	5.15	5.33	4.47	4.44
B	(CyNH ₃) ₂ O ₂ C(CH) ₂ CO ₂ ZnCl	38.12	38.53	5.12	5.16	4.45	4.65
C	(iPr ₂ NH ₂) ₂ O ₂ C(CH) ₂ CO ₂ NiCl	38.69	38.11	5.85	5.40	4.51	4.80
D	(CyNH ₃) ₂ O ₂ C(CH) ₂ CO ₂ CuBr	33.58	34.04	4.51	5.36	3.92	4.06
E	(iPr ₂ NH ₂) ₂ O ₂ C(CH) ₂ CO ₂ ZnCl	37.88	38.03	5.72	6.33	4.42	5.38
F	(iPr ₂ NH ₂ Cl)CuC ₂ H ₂ (CO ₂) ₂ H ₂ O	36.04	37.62	6.05	6.52	4.20	4.46
G	(CyNH ₃) ₂ O ₂ C(CH) ₂ CO ₂ .HgO ₂ C(CH) ₂ CO ₂	38.31	37.37	4.82	5.19	4.47	4.78
H	(iPrNH ₂) ₂ O ₂ C(CH) ₂ CO ₂ .HgO ₂ C(CH) ₂ CO ₂	37.94	38.34	5.73	6.20	4.44	5.13
I	[Y ₂ (O ₂ C(CH) ₂ CO ₂) ₃].4MeOH	28.79	29.04	2.42	3.56	0	0
J	[(CyNH ₃) ₂ O ₂ C(CH) ₂ CO ₂] ₃ [Dy(O ₂ C(CH) ₂ CO ₂)Cl.DyCl ₃] ₂	37.05	37.80	4.89	4.68	4.63	4.78
K	SbPh ₄ CO ₃ H	61.13	60.90	4.60	4.56	0	0

Infrared spectra were recorded on a Bruker Vector 22 spectrometer equipped with a Specac Golden Gate™ ATR device. Infrared data are given in cm⁻¹ [IR abbreviations: (vs) very strong, (s) strong, (m) medium]. Elemental analyses were performed at the “Institut de Chimie Moléculaire”, University of Bourgundy, Dijon-France. All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany and used without any further purification.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Compounds obtained with MCl₂ moiety

Let us consider the main IR data in cm⁻¹ of the studied compounds (Table 2).

Table 2. Main IR data of compounds A-K.

Complexes	vasCOO ⁻	vsCOO ⁻	δCOO ⁻	v(NH ₂)	vas(NH ₂)
A	1548(m) 1576(m)	1318(m)	835(m)	3251(m) 3385(m)	1619(s) 1648(m)
B	1543(m) 1583(m)	1375(m)	795(m)	2937(m) 2860(m)	1628(s) 1660(s)
C	1440(m) 1531(m)	1325(m)	685(s)	3218(m)	1602(m) 1620(m)
D	1543(m) 1516(m)	1398(m)	767(s)	2934(m)	1625(m) 1684(m)
E	1537(m)	1221(m)	863(s)	3029(m)	1630(s) 1689(m)
F	1572(m)	1425(m)	878(s)	2861(m) 2939(m)	1639(m)
G	1566(m)	1382(m)	785(s)	2985(m)	--
H	1474(m) 1584(m)	1381(m)	872(m)	2782(m) 2867(m) 2947(m)	--
I	1520(m)	1316(m)	864(s)	3239(m)	1615(m) 1620(s)
J	1569(m) 1457(m)	1391(m)	778(s)	2897 (m)	1612(s) 1618(m)
K	<i>v(OH)</i> 2900 (m)	<i>v(COH)</i> 1063 (m)		<i>v(CO₃)</i> 1427 (m) 1500 (m)	

From these infrared data we have suggested:

- For A, B, C, D and E, while considering the complex-anion, a dimeric structure with two external maleato anions behaving as monochelating ligands and two bridging halogen atoms, the environment

around the metallic centre being square planar in the cases of Cu and Ni (Figure 1a) or tetrahedral in the case of Zn (Figure 1b).

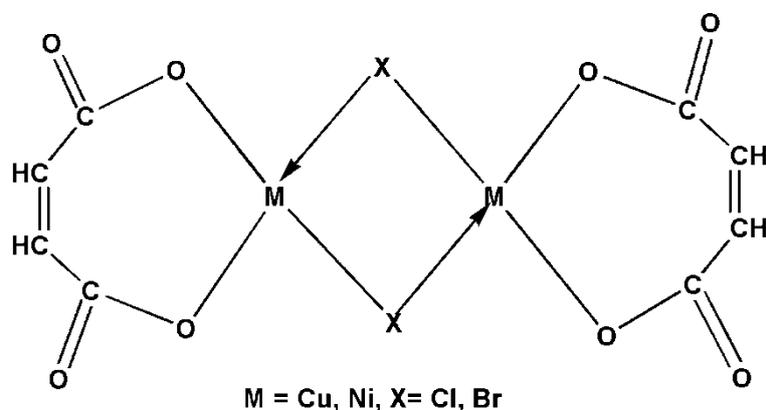


Fig. 1a. Proposed structure for compounds **A**, **C** and **D**.

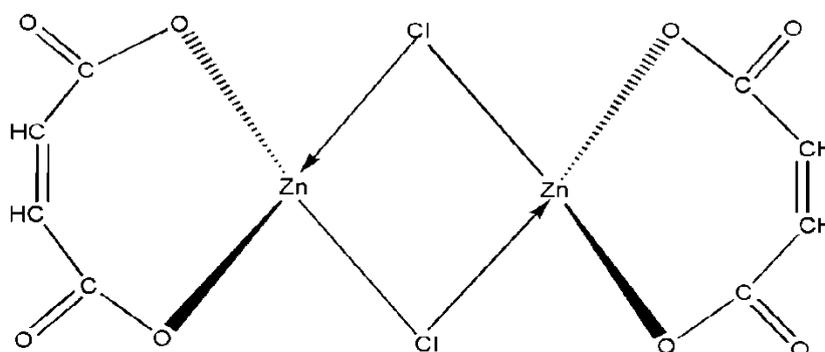


Fig. 1b. Proposed structure for compounds **B** and **E**.

- For **F**, a dimer similar to the one suggested in the previous zinc compound by replacing the bridging chlorides by bridging water molecules (Figure 2).

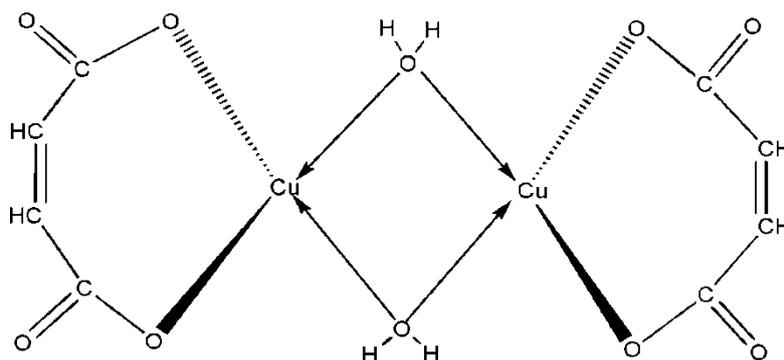
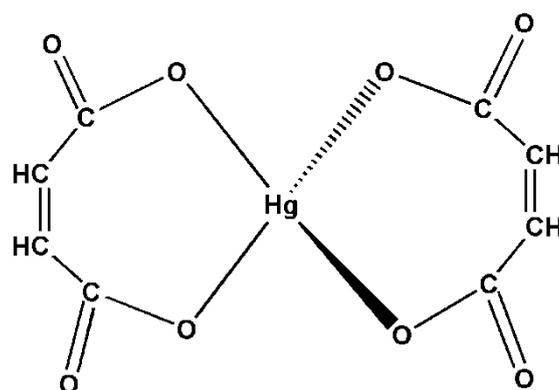
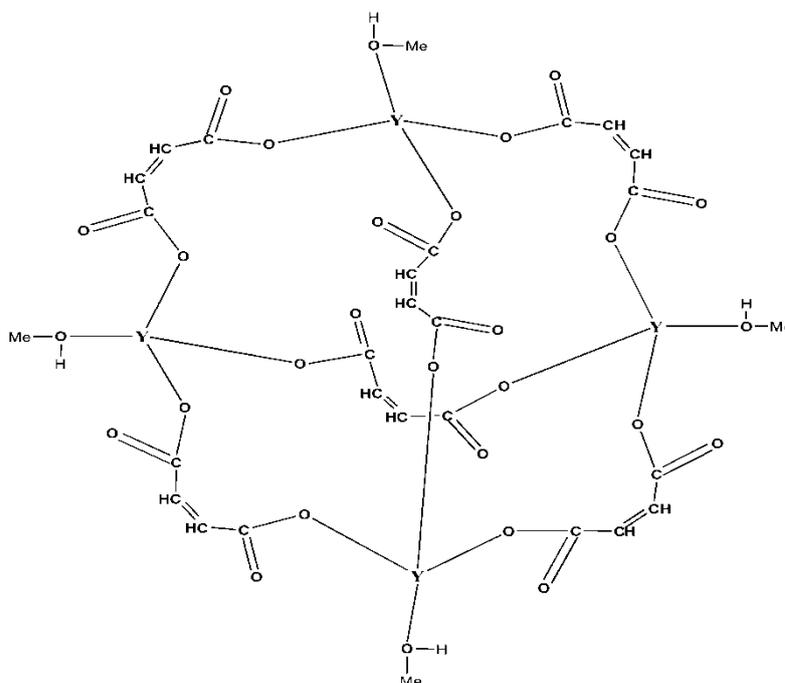


Fig. 2. Proposed structure for the compound **F**.

- For **G** and **H**, while considering the complex-anion $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH})_2\text{CO}_2)_2]^{2-}$, a discrete structure in which the maleate dianion behaves as a monochelating ligand, the environment around the mercury centre being tetrahedral (Figure 3).

Fig. 3. Proposed structure for compounds **G** and **H**.

- For **I**, by dimerizing, a discrete structure containing four metallic centres distributed in a tetrahedron manner, the metallic centres being linked by bidentate maleate anions leading to a P_4O_6 structure type. Each yttrium centre is then coordinated by a methanol molecule giving finally a P_4O_{10} structure type, the remaining methanol molecules being lattice (Figure 4).

Fig. 4. Proposed structure for the compound **I**.

- For **J**, while considering the complex-anion, after a dimerization followed by a rearrangement, two structures:
 - ✓ A first discrete one in which the four metal centres distributed in a square manner are connected to each other *via* bidentate maleate anions, each dysprosium centre being then bonded to two chlorine atoms (Figure 5a). The coordination number of each metal centre is seven (7), very common in rare earths chemistry.
 - ✓ A second two components one, the first component being a dysprosium centre monochelated by the five maleates, the second component consisting of three $[DyCl_2]^+$ moieties linked by pair through a bridging chlorine atom, and two chloride ions both coordinating the three dysprosium centres (Figure 5b).

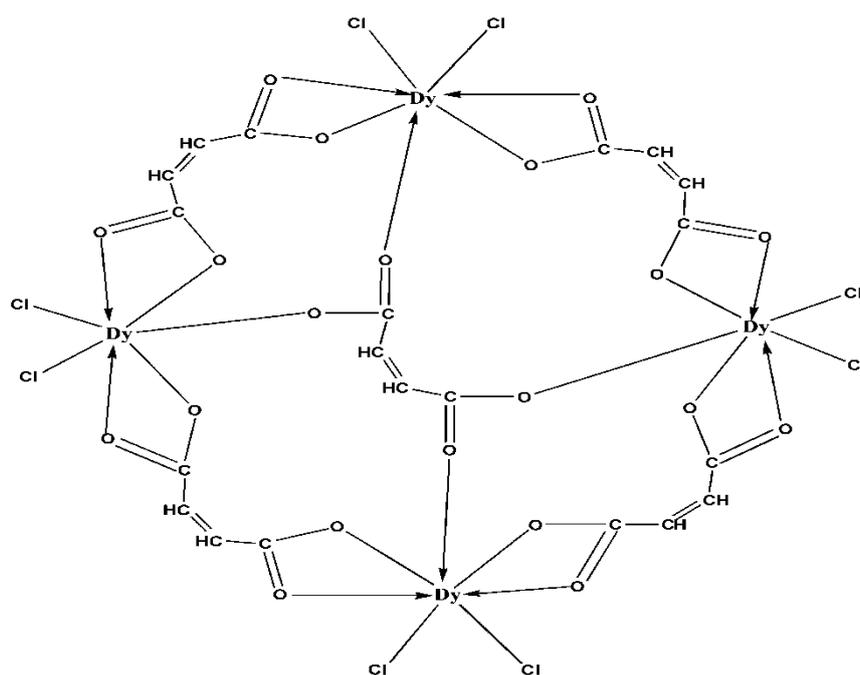


Fig. 5a. Proposed structure for the compound J.

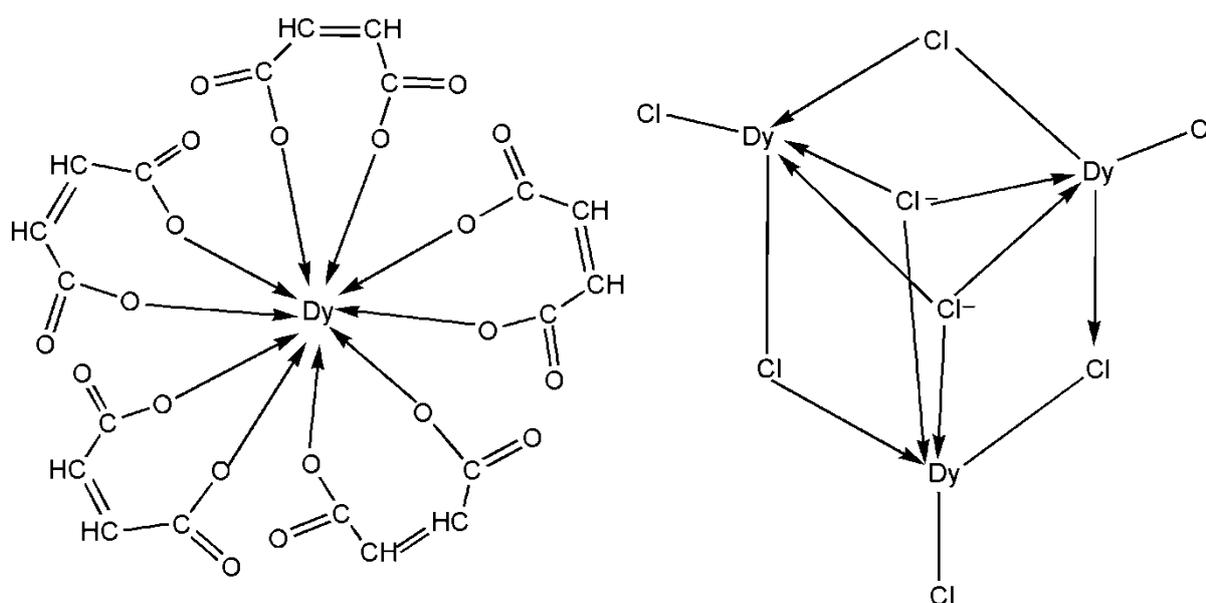
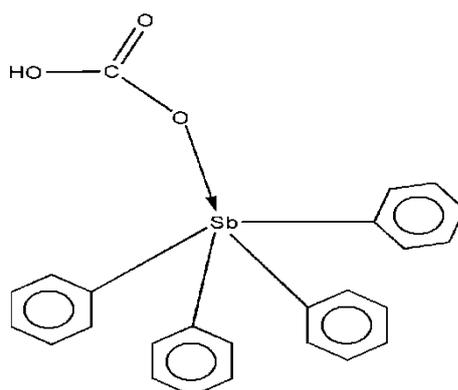
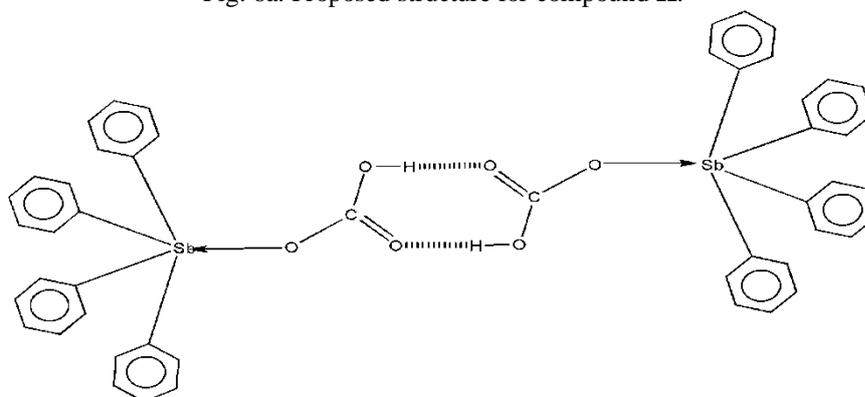


Fig. 5b. Proposed structure for the compound J.

- For **K**, a first discrete structure with a monodentate formate coordinating the SbPh_4 residue, the environment around the Sb centre being pentagonal (Figure 6a) and a second dimer one, the dimerization being ensured by O-H...O hydrogen bonds (Figure 6b).

In all the structures except for **F** and **K**, the cations interact with complex-anions *via* hydrogen bonds. While considering intermolecular hydrogen bonds supramolecular architectures may be obtained in all the suggested structures.

Fig. 6a. Proposed structure for compound **K**.Fig. 6b. Proposed structure for the compound **K**.

4. CONCLUSION

The studied complexes and adduct have discrete structures, the maleate behaving as a monochelating, a bichelating, a bidentate or a tetradentate ligand whereas the formiate behaves as a monodentate ligand. The environment around the transitional metal centres is tetrahedral or square planar. The rare earth yttrium centre is four coordinated while the dysprosium centre is five, seven and ten coordinated. In all the proposed structures, while considering extra hydrogen bonding interactions, supramolecular architectures may be obtained.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Dr. Laurent Plasseraud (University of Burgundy-Dijon-France) for equipment support.

REFERENCES

- [1] Manzano, H., Esnal, I., Marques-Matesanz, T., Banuelos, J., Lopez-Arbeloa, I., Ortiz, M.J., Cerdan, L., Costela, A., Garcia-Moreno, I., Chiara, J.L., Unprecedented J-aggregated dyes in our organic solvents, *Advanced Functional Materials*, vol. 26, 2016, p. 2756-2769.
- [2] Delgado, F.S., Lorenzo-Luis, P., Pasan, J., Canadillas-Delgado, L., Fabelo, O., Hernandez-Molina, M., Lozano-Gorriñ, A.D., Lloret, F., Julve, M., Ruiz-Perez, C., Crystal growth and structural remarks on malonate-based lanthanide coordination polymers, *Crystal Engineering Communication*, vol. 18, 2016, p. 7831-7842.
- [3] Pollak, D., Goddard, R., Synthesis and structures oxabispidine analogues of cisplatin, carboplatin, and oxaloplatin, *Inorganic Chemistry*, vol. 55, 2016, p. 9424-9435.
- [4] Esteves, C.V., Mateus, P., Andre, V., Bandeira, N.A.G., Calhorda, M.J., Ferreira, L.P., Delgado, R., Divergent trinuclear copper(II) cryptate for the uptake of dicarboxylate anions. *Inorganic Chemistry*, vol. 55, 2016, p. 7051-7060.

- [5] Farnum, G.A., La Duca, R.L., Catena - Poly[[[dimethylmalonato- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$](perchlorato- κO)copper(II)- μ -bis(3-pyridylmethyl)piperazinediium- $\kappa^2\text{N}^{1'}:\text{N}^{4'}$] perchlorate dihydrate], *Acta Crystallographica Section E*, vol. 64, 2008, p. 1524-1537.
- [6] Gkioni, C., Boudalis, A.K., Sanakis, Y., Leondiadis, L., Psycharis, V., Raptopoulou, C.P., A systematic investigation of the $\text{CuCl}_2/\text{H}_2\text{mal}/\text{phen}$ reaction system (H_2mal = malonic acid): Solution and solid state studies of its products, *Polyhedron*, vol. 27, 2008, p. 2315-2326.
- [7] Zhu, M.C., Dai, L., Gao, E.J., Lin, L., Wang, B., Liu, L., Synthesis, characterization and cytotoxicity of a carboxylic ligand 2,2- bis(3-phenylpropyl) malonic acid and a corresponding Mn(II) complex, *Dalton Transaction*, vol. 41, 2012, p. 13352-13358.
- [8] Chattopadhyay, D., Chattopadhyay, S.K., Lowe, P R., Schwalbe, C.H., Mazumder, S.K., Rana, A., Ghosh, S., Synthesis and structural studies of tetraaquacopper (II) diaquabis(malonato) cuprate (II), *Journal of Chemical Society, Dalton Transaction*, vol. 6, 1993, p. 913-916.
- [9] Hemamalini, M., Muthiah, P.T., Butcher, R.J., Lynch, D.E., The interplay of hydrogen-bonding and metal-coordination motifs in the formation of supramolecular pattern: Copper/zinc malonates-aminopyrimidine complexes, *Inorganic Chemistry Communication*, vol. 9, 2006, p. 1155-1160.
- [10] Ruiz-Perez, C., Sanchiz, J., Hernandez Molina, M., Lloret, F., Julve, M., Ferromagnetism in malonato-bridged copper (II) complexes. Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of $\{\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ and $\{\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]\}[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\{\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\}[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$ (H_2mal = malonic Acid), *Inorganic Chemistry*, vol. 39, 2000, p. 1363-1370.



Journal Homepage: -www.journalijar.com
**INTERNATIONAL JOURNAL OF
 ADVANCED RESEARCH (IJAR)**

Article DOI: 10.21474/IJAR01/6460
 DOI URL: <http://dx.doi.org/10.21474/IJAR01/6460>



RESEARCH ARTICLE

SOME NEW OXALATO AND SULFATO SnR_3 (R=Me, Ph) AND $\text{SnR}'_2\text{Cl}$ (R'=Ph, Bu) RESIDUES CONTAINING DERIVATIVES AND COMPLEXES: SYNTHESIS, INFRARED, NMR AND MÖSSBAUER STUDIES.

Waly Diallo¹, Assane Touré², Cheikh A. Khadir Diop¹ and Mamadou Sidibe¹.

1. Université Cheikh Anta Diop, Faculté des Sciences et Techniques, Département de Chimie, Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique, Dakar, Sénégal.
2. Université Cheikh Anta Diop, Faculté des Sciences et Technologies de l'Éducation et de la Formation (FASTEF), Département de Physique-Chimie.

Manuscript Info

Manuscript History

Received: 11 December 2017
 Final Accepted: 13 January 2018
 Published: February 2018

Keywords:-

Oxalate and sulfato compounds;
 Monochelating and bidentate ligands;
 Trans trigonal bipyramidal or octahedral environment; Supramolecular architectures,

Abstract

Ten new oxalato and sulfato complexes and derivatives containing SnR_3 or SnR_2 (R=Ph, Me, Bu) have been synthesized and studied by infrared, NMR and Mossbauer spectroscopies. The suggested structures are discrete, infinite or oligomers. The environments around the tin centre are trigonal bipyramidal or octahedral, the oxalate and sulfate anions behave as monochelating and bidentate ligands. When cations are involved, supramolecular architectures are obtained.

Copy Right, IJAR, 2018.. All rights reserved.

Introduction:-

The large field of applications (medicine, agriculture, wood preservation and PVC production) for many organotin (IV) molecules family is the pretext of the focus of several research groups in this field until nowadays (Davis and al., 1982; Davis and al., 1997; Evans, 1985; Xuan, 2016).

The coordination between oxyanions and organotin (IV) compounds has been studied since many years (Sougoule and al., 2015; Basu Baul and al., 2015; Yang and al., 2016).

Several structures in particular oxalate and sulfate adducts and complexes have been isolated (Smith and al., 2017; Grzeskowiak and al., 2017; Rathod and al., 2017; Döring and al., 2017).

In our laboratory, many X ray structures of complexes and derivatives containing oxalate or sulfate anions has been published (Gueye and al., 2014; Diop and al., 2015; Diallo and al., 2015).

1. The structure of bis(cyclohexylammonium) tetrachlorido(oxalato)stannate(IV) anion is a 3D supramolecular structure with a distorted octahedral coordination sphere around the Sn(IV) centre. Cations and anions are linked through N-H...O and N-H...Cl interactions into a layered arrangement parallel (Sarr and al., 2013).
2. The structure $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_6\text{Cl}(\text{SO}_4)]$ is a polymer, the two independent Sn(IV) atoms are coordinated in a trigonal-bipyramidal geometry by three methyl groups in the equatorial plane and in the axial positions by either two O atoms of bridging SO_4^{2-} anions or by a Cl atom and one O atom of a bridging SO_4^{2-} anion, respectively (Diop and al., 2013).

Corresponding Author:- Waly Diallo.

Address:- Université Cheikh Anta Diop, Faculté des Sciences et Techniques, Département de Chimie, Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique, Dakar, Sénégal.

In the framework of our research on the coordinating ability of oxyanions within organotin (IV) chemistry, we have synthesized and isolated ten new oxalate and sulfate complexes and derivatives. These compounds were characterized by infrared and NMR or Mossbauer spectroscopies and structures have been suggested.

Experimental section:-

H₂C₂O₄ and H₂SO₄ (98%) were purchased from Merck Chemicals, Hohenbrunn bei München, Germany while CyNH₂, Cy₂NH, *n*-Bu₂NH, SnR₃Cl, SnR₂Cl₂ (R=Ph, Me, Bu), were acquired from Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany and used without any further purification.

Infrared spectra were recorded on a Bruker Vector 22 spectrometer equipped with a Specac Golden Gate™ ATR device (Infrared data are given in cm⁻¹) [IR abbreviations: (vs) very strong, (s) strong, (m) medium, (w) weak, (vw) very weak].

¹¹⁹Sn NMR spectrum was recorded on a Bruker Avance 400 MHz spectrometer with a wide band sensor BBFO. Spectra are reported downfield from Me₄Sn, as the internal standard and chemical shifts (□ □ □ are given in ppm.

¹¹⁹Sn Mössbauer spectra were collected at 80 K as reported in (Gueye and al, 1993).

Elemental analyses were performed at the "Institut de Chimie Moléculaire", University of Burgundy, Dijon-France.

Procedure for synthesis of (CyNH₃)[C₂O₄SnMe₃]:-

An ethanolic solution (25 ml) containing (1.500mmol; 0.148g) of CyNH₂, (1.500mmol; 0.135g) of H₂C₂O₄, (1.500mmol; 0.3g) of SnMe₃Cl was stirred up at room temperature for more than two hours. Slow solvent evaporation gives white a powder after one week (A). The white powder thus formed was washed with hot ethanol and dried in.

Spectroscopic data:-

1. IR data (cm⁻¹): ν_{as}COO= (1627vs,1556vs); ν_sCOO= (1340s, 1298s); ν_{NH₃}= (3070vs, 2925vs, 2853vs); δ_{NH₃}= (1981m); ν_{as}SnC₃= 549m, ν_sSnC₃= 517vw
2. ¹¹⁹Sn NMR data (CDCl₃): δ=-198 ppm

Elemental Analysis:-

for C₁₁H₂₃NO₄Sn-% found (% calculated) : C=37.48 (37.53) H=6.37 (6.59) N=4.01 (3.98); yield: 78.21%

Procedure for synthesis of (CyNH₃)[C₂O₄SnPh₂Cl]:-

A methanolic solution (20 ml) containing (0.3g; 3.027 mmol) of CyNH₂, (0.272g; 3.027 mmol) of H₂C₂O₄ and (6.05 mmol; 2.082g) of SnPh₂Cl₂ was stirred up at room temperature for more than two hours. The white precipitate thus formed (B) was filtered, washed with hot methanol and dried in an oven at 60° C.

Spectroscopic data:-

1. IR data (cm⁻¹): ν_{as}COO=(1619vs, 580vs); ν_sCOO=(1297vs, 1270s); ν_{NH₃}= (2931vs-2857vs), δ_{NH₃}=1504s
2. ¹¹⁹Sn NMR data (CDCl₃): δ=-278 ppm

Elemental Analysis:-

for C₂₀H₂₄ClNO₄Sn- % found (% calculated) : C=48.21 (48.37) H=4.75 (4.87) N=3.04 (2.82) yield: 35.14%

Procedure for synthesis of (Bu₂NH₂)[C₂O₄SnBu₂Cl]:-

An ethanolic solution (20 ml) containing (0.987mmol; 0.344g) of (Bu₂NH₂)₂C₂O₄ (obtained from an aqueous mixture of Bu₂NH and H₂C₂O₄ in 1 : 1 ratio) and (0.987mmol; 0.3g) of SnBu₂Cl₂ was stirred up at room temperature for more than two hours. Slow solvent evaporation gives white a powder after one week (C). The white powder thus formed was washed with hot ethanol and dried in an oven at 60° C.

Spectroscopic data:-

IR data (cm⁻¹): ν_{NH₂}= (2959vs, 2877vs); ν_{as}COO = (1682s, 1606s); ν_{as}SnC₂=636vs; ν_sSnC₂= 583m ν_sCOO =(1482vs, 1462s),

Elemental Analysis:-

for $C_{18}H_{38}ClNO_4Sn$: % found (%calculated): C=44.36 (44.42) H=8.02 (7.87) N= 2.75 (2.88) ; yield : 71.54%

Procedure for synthesis of $HC_2O_4SnPh_2Cl$:-

An ethanolic solution (20 ml) containing (0.987mmol; 0.284g) of $(CyNH_3)_2C_2O_4$ (obtained from an aqueous mixture of $CyNH_2$ and $H_2C_2O_4$ in 1 : 1 ratio) and of (0.987mmol; 0.339g) $SnPh_2Cl_2$ was stirred up at 60°C for more than two hours. The white precipitate thus formed (**D**) was filtered, washed with hot ethanol and dried in an oven at 60° C.

Spectroscopic data:-

1. IR data (cm^{-1}) : $\nu_{as}COO = (1625vs, 1585vs)$; $\nu_{s}COO = (1360s, 1270s)$; $\nu_{OH} = 3720s$; $\delta_{OH} = 1590s$
2. ^{119}Sn NMR data($CDCl_3$) : $\delta = -277$ ppm;

Elemental Analysis:-

for $C_{14}H_{11}ClO_4Sn$ - % found (% calculated) : C= 42.78 (42.31) H= 2.84 (2.79); yield: 58.47%

Procedure for synthesis of $HC_2O_4SnBu_2Cl$ (E):-

An ethanolic solution (15 ml) containing (0.987mmol; 0.284g) of $(CyNH_3)_2C_2O_4$ (obtained from an aqueous mixture of $CyNH_2$ and $H_2C_2O_4$ in 1 : 1 ratio) and (0.987mmol; 0.3g) of $SnBu_2Cl_2$ was stirred up at 60°C for more than two hours. Slow solvent evaporation gives white a powder after one week (**E**). The white powder thus formed was washed with hot ethanol and dried in an oven at 60° C.

Spectroscopic data:-

1. IR data (cm^{-1}) : $\nu_{as}COO = (1681vs, 1603vs)$; $\nu_{s}COO = (1348s, 1307s)$; $\nu_{OH} = 3432s$; $\delta_{OH} = 1600s$; $\nu_{as}SnC_2 = 645s$; $\nu_{s}SnC_2 = 580m$
2. ^{119}Sn NMR data ($CDCl_3$) : $\delta = -260$ ppm

Elemental Analysis:-

for $C_{10}H_{19}ClO_4Sn$: % found (% calculated) : C=33.39(33.60) H=5.36(5.96) ; yield : 54.65%

Procedure for synthesis of $(CyNH_3)[SO_4SnPh_2Cl]$ (F):-

An ethanolic solution (20 ml) containing (8.723mmol; 0.256g) of $(CyNH_3)_2SO_4$ (obtained from an aqueous mixture of $CyNH_2$ and H_2SO_4 in 1 : 2 ratio) and (8.723mmol; 0.3g) of $SnPh_2Cl_2$ was stirred up at 60°C for more than two hours. The white precipitate thus formed (**F**) was filtered, washed with hot methanol and dried in an oven at 60° C.

Spectroscopic data:-

1. IR data (cm^{-1}) : $\nu_{as}SO_4 = (985s, 1025vs, 1041vs)$; $\nu_{s}SO_4 = (1143s, 1062vs)$; $\nu_{NH_3} = (3245, 3035, 2995)L$; $\delta_{NH_3} = 1599m$
2. ^{119}Sn NMR data ($CDCl_3$): $\delta = -183$ ppm

Elemental Analysis:-

for $C_{18}H_{24}ClNO_4SSn$ - % found (% calculated) : C=42.84(42.84) H=4.79(4.79) N=2.78(2.78)

Procedure for synthesis of $(CyNH_3)[SO_4SnPh_3SnPh_3Cl]$ (G):-

An ethanolic solution (20 ml) containing (0.388mmol; 0.115g) of $(CyNH_3)_2SO_4$ (obtained from an aqueous mixture of $CyNH_2$ and H_2SO_4 in 1 : 2 ratio) and (0.777mmol; 0.3g) of $SnPh_3Cl$ was stirred up at 60°C for more than two hours. The white precipitate thus formed (**G**) was filtered, washed with hot methanol and dried in an oven at 60° C.

Spectroscopic data:-

1. IR data (cm^{-1}) : $\nu_{as}SO_4 = (990s, 1035vs, 1052vs)$; $\nu_{s}SO_4 = (1147s, 1061vs)$; $\nu_{NH_3} = (3080, 2996, 2857)L$; $\delta_{NH_3} = 1537m$
2. ^{119}Sn NMR data ($CDCl_3$) : $\delta = -247$ ppm and -260 ppm

Elemental Analysis:-

for $C_{42}H_{44}ClNO_4SSn_2$: % found (% calculated) : C=54.22(54.14) H=4.53(4.76) N=1.55(1.50)

Procedure for synthesis of $(C_2NH_2)[SO_4SnMe_3]$ (H):-

A methanolic solution (20 ml) containing (1.500mmol; 0.445g) of $C_2NH_2HSO_4 \cdot H_2O$ (–obtained as a powder on neutralizing SO_4H_2 with C_2NH in water- in 1 : 1 ratio) and (1.500mmol; 0.3g) of $SnMe_3Cl$ was stirred up at room temperature for more than two hours. Slow solvent evaporation gives white a powder after one week (H). The white powder thus formed was washed with hot methanol and dried in an oven at 60° C.

Spectroscopic data:-

1. IR data (cm^{-1}) : $\nu_{as}SO_4^{2-}$ = (906s-1045s) ; $\nu_sSO_4^{2-}$ = (1100s-1150s), $\nu_{as}SnC_3$ = 520s, ν_sSnC_3 = 505vw ; νNH_2 (3258s, 3055s, 2876s); δNH_2 = 1560m
2. Mössbauer data ($mm \cdot s^{-1}$) : δ = 1.30 QS = 3.67 Γ = 0.91

Elemental Analysis:-

for $C_{15}H_{33}NO_4SSn$: % found (% calculated) : C=39.15 (39.45) H=7.67 (7.03) N=2.90 (3.04); yield: 55.21%

Procedure for synthesis of $(C_2NH_2)[SO_4SnPh_3]$ (I):-

A methanolic solution (20 ml) containing (0.815mmol; 0.0.242g) of $C_2NH_2HSO_4 \cdot H_2O$ (–obtained as a powder on neutralizing SO_4H_2 with C_2NH in water in 1 : 1 ratio-) and (0.815mmol; 0.3g) of $SnPh_3OH$ was stirred up at room temperature for more than two hours. The white precipitate thus formed (I) was filtered, washed with hot methanol and dried in an oven at 60° C.

Spectroscopic data:-

IR data (cm^{-1}) : $\nu_{as}SO_4^{2-}$ = (971s, 1035vs) ; $\nu_sSO_4^{2-}$ = (1080vs, 1120vs) ; νNH_2 (3648, 3045, 2856)L; δNH_2 = 1594m

Elemental Analysis:-

for $C_{30}H_{39}NO_4SSn$: % found (% calculated): C= 57.20 (57.34) H= 6.56 (6.26) N= 2.49 (2.23); yield: 45.56%

Procedure for synthesis of $(C_2NH_2)_2(HSO_4)_4SnBu_2$ (J):-

A methanolic solution (20 ml) containing (0.987mmol; 0.1788g) of C_2NH_2 ; (0.4935mmol; 0.048g) of H_2SO_4 and (0.987mmol; 0.3g) of $SnBu_2Cl_2$ was stirred up at room temperature for more than two hours. Slow solvent evaporation gives white a powder after one week (J). The white powder thus formed was washed with hot ethanol and dried in an oven at 60° C.

Spectroscopic data:-

1. IR (cm^{-1}) : $\nu_{as}SO_4^{2-}$ = (980s-1020vs) ; $\nu_{as}SO_4^{2-}$ = (1070vs-1120vs) $\nu_{as}SnC_2$ = 690s; ν_sSnC_2 = 590m; νNH_2 = (2960s-2920s- 2840s); δNH_2 = (1560s)
2. Mossbauer data ($mm \cdot s^{-1}$): δ = 1.574 QS = 3.82 Γ = 1.05

Elemental Analysis:-

for $C_{30}H_{39}NO_4SSn$: %found (%calculated) : C= 38.45 (38.99) H= 7.32 (7.16) N= 2.67 (2.84); yield: 74%

Results and discussion:- **$CyNH_3C_2O_4SnMe_3$ complex (A)**

The presence of strong bands at 1627vs, 1556 cm^{-1} in one case and 1340, 1298 in another case due to the oxalate anion- ν_{as} and ν_s - respectively, in the infrared spectrum of $CyNH_3C_2O_4SnMe_3$ (A) indicates its involvement in the bonding within structures. The apparition of ν_sSnMe_3 as a very weak band at 517 cm^{-1} is indicative of the presence of an almost planar $SnMe_3$ residue allowing to consider the environment around the $SnMe_3$ residue being as trans trigonal bipyramidal.

The value of the ^{119}Sn chemical shift – 198 ppm (\approx 200 ppm) is consistent with the presence of a trans pentacoordinated $SnMe_3$ residue (Wrackmeyer, 1999).

The shape of NH_3 group bands urges us to conclude to a presence of hydrogen bands of types $\text{NH}\cdots\text{O}$. Indeed, this series of three bands can be explained by the resulting Fermi resonances between νNH and the overtones $2\delta\text{NH}$ and $2\gamma\text{NH}$ (Diallo and al., 2014).

The suggested structure is similar of the crystallographic structure of $(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{SnPh}_3$ reported by Ng and Rae. The structure is dimeric, the $[\text{C}_2\text{O}_4\text{SnMe}_3]^{2-}$ are linked by CyNH_3^+ via $\text{NH}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds. The oxalate anion is monochelated and the SnMe_3 is cis coordinated (Ng and al., 2000) (Figure 1).

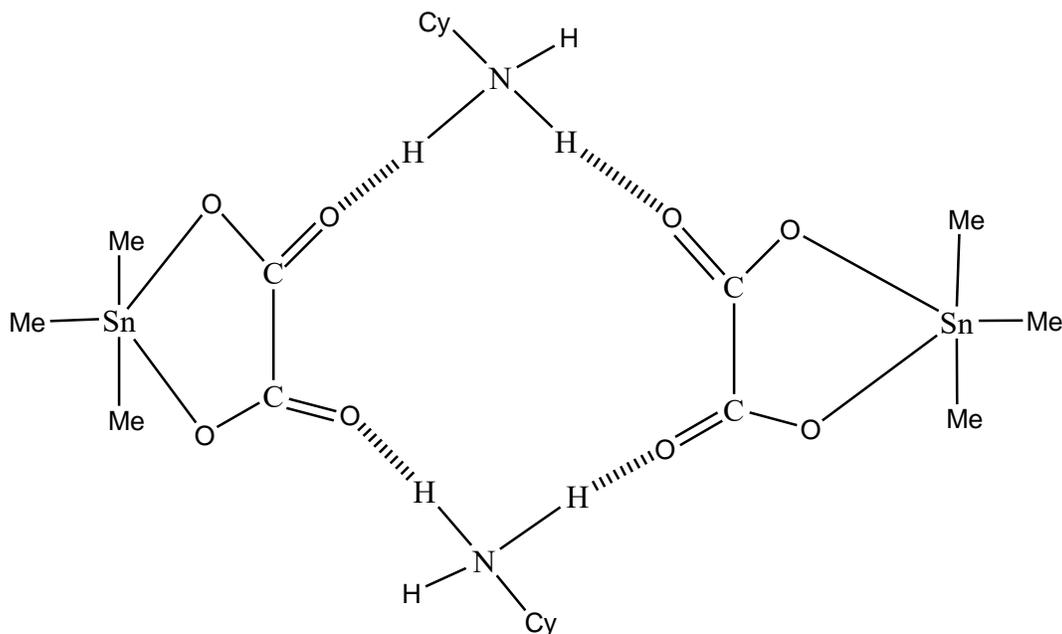


Figure 1:- dimeric structure of of $\text{CyNH}_3\text{C}_2\text{O}_4\text{SnMe}_3$

$\text{CyNH}_3\text{C}_2\text{O}_4\text{SnR}_2\text{Cl}$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{Bu}$) complexes (**B**), (**C**)

The infrared spectra of **B** and **C** revealed in particular the presence of strong absorption bands (at 1619 and 1580 for **B**; 1616 and 1682 cm^{-1} for **C** due to the splitting of νasCOO^- ; 1297 and 1270 cm^{-1} for **B**; 1482 and 1462 cm^{-1} for **C**) due to the splitting of νsCOO^- is showing that the oxalate anion is not centrosymmetry (Nakamoto, 1997).

In the IR spectrum of **C**, the presence of νsSnBu_2 as medium band shows that the SnBu_2 residu is slightly bend. This value of the ^{119}Sn chemical shift in CDCl_3 (-278 ppm) shows a trans pentacoordinated tin (IV) central according to (Holecek and al., 1996-1990).

The suggested structure is discrete, the oxalate anion being bi-unidentate and the environment around the tin (IV) centre is trans trigonal bipyramidal (Figure 2).

When hydrogen bonds are involved by cations a supramolecular architecture may be obtained.

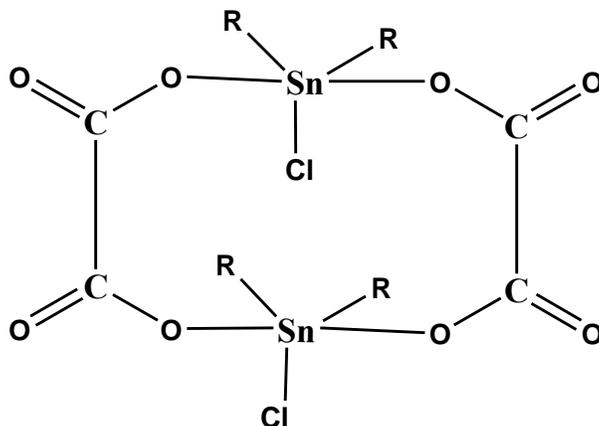


Figure 2 :- Dimeric Structure Of $\text{CyNH}_3\text{C}_2\text{O}_4\text{SnR}_2\text{Cl}$ (R=Ph, Bu)

$\text{HC}_2\text{O}_4\text{SnR}_2\text{Cl}$ (R=Ph, Bu) derivatives (**D**), (**E**)

The infrared spectra of $\text{HC}_2\text{O}_4\text{SnPh}_2\text{Cl}$ **D** and $\text{HC}_2\text{O}_4\text{SnBu}_2\text{Cl}$ **E** exhibit characteristic absorptions of hydrogenoxalate anion (at 1625 and 1585 cm^{-1} for **D**; 1681 and 1603 cm^{-1} for **E**, 1360 and 1270 cm^{-1} for **D**; 1348 and 1307 cm^{-1} for **E**). In the ir spectrum of **E**, appears ν_{SnC_2} at 580 cm^{-1} as weak band, showing that the SnBu_2 residue being not linear.

The values of the ^{119}Sn chemical shift for **D** and **E** (-277 ppm and -260 ppm respectively) are consistent with a trans pentacoordinated tin (IV) central according to (Holecek and al., 1986- 1990)

The suggested structure is consistent of a dimer of $(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{SnR}_2\text{Cl})$. The SnR_2Cl residue is trans trigonal bipyramidal and the hydrogenoxalate is bidentate (Figure 3).

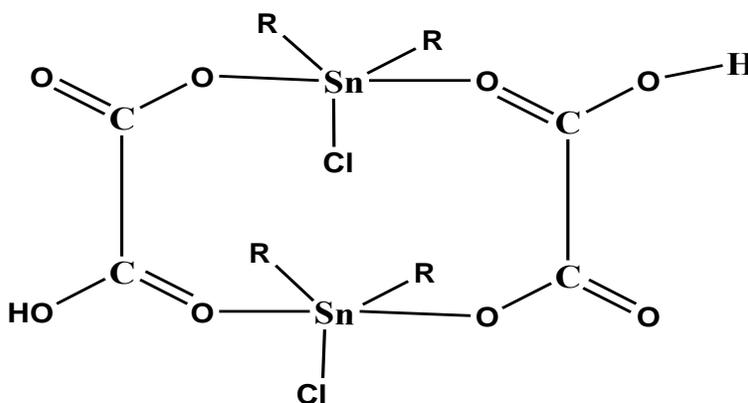


Figure 3:- Discrete Structure Of $\text{HC}_2\text{O}_4\text{SnR}_2\text{Cl}$ (R=Ph, Bu)

$\text{CyNH}_3\text{SO}_4\text{SnPh}_2\text{Cl}$ complex (**F**)

The infrared spectra $\text{CyNH}_3\text{SO}_4\text{SnPh}_2\text{Cl}$ (**F**) show strong characteristic bands of sulfate (at 985 , 1025 , 1041 cm^{-1} and 1062 , 1143 cm^{-1} due to ν_s and ν_{as} respectively) shows that SO_4^{2-} anion is not T_d symmetry (Nakamoto, 1997). The very wide absorption around 3000 cm^{-1} in the spectrum due to the cations involved through hydrogen bonds, and generated supramolecular structure.

The value of the ^{119}Sn chemical shift -183 ppm for SnPh_2Cl residue is consistent with the presence of a pentacoordinated tin (IV) centre according to (Holecek et al., 1990). The suggested structure is dimeric when $[\text{SO}_4\text{SnPh}_2\text{Cl}]^-$ anion is considered, the monomers are linked via $\text{NH}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds. The sulfate anions are nonchelated and the environment around tin (IV) centre is trigonal bipyramidal (Figure 4).

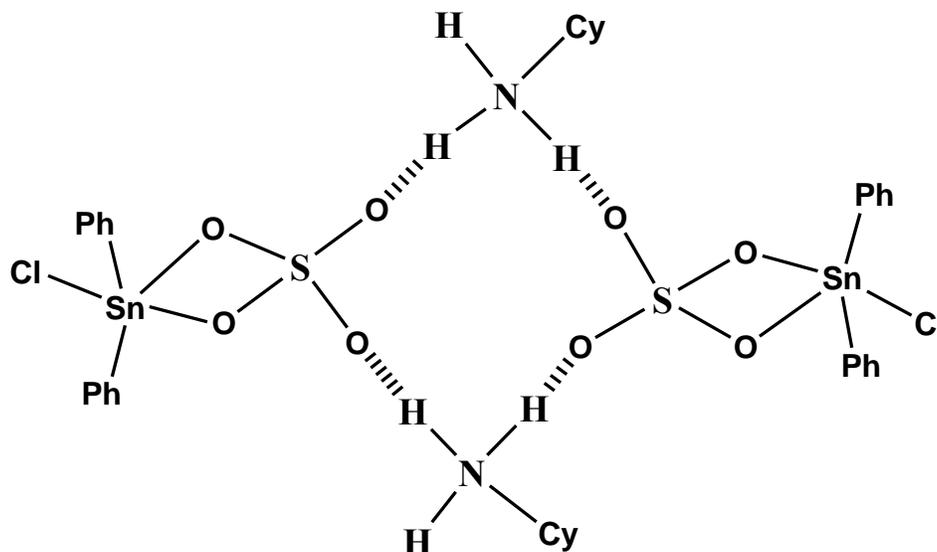


Figure 4:- Dimeric Structure Of $\text{CyNH}_3\text{SO}_4\text{SnPh}_2\text{Cl}$

$\text{CyNH}_3\text{SO}_4\text{SnPh}_3\text{SnPh}_3\text{Cl}$ (G)

The infrared spectrum of G exhibits characteristic absorptions of sulfate anion bands at 990 , 1035 , 1052 cm^{-1} and 1147 , 1061 cm^{-1} dues to ν_s and ν_{as} respectively showing that sulfate anion is not Td (Nakamoto, 1997)

The ^{119}Sn NMR in CDCl_3 shows two signals at -247 ppm et -260 ppm which consistent with a trans pentacoordinated tin (VI) centre (Bancroft and al., 1972; Parish and al., 1984) .

The suggested structure is an infinite chain. The SnPh_3 residues are trans trigonal bipyramidal and the sulfate anion is bi-unidentate coordinated (Figure 5).

NB: When hydrogen bonds are considered, supramolecular architecture is obtained.

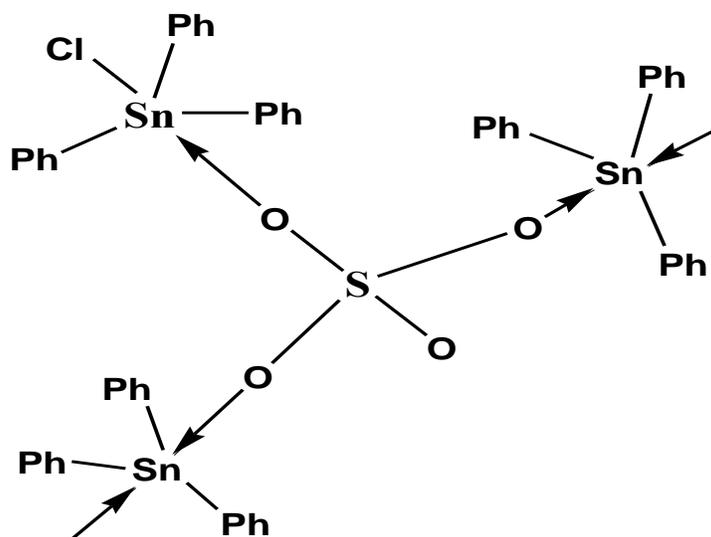


Figure 5:- Infinite Chain Of $\text{Cynh}_3\text{so}_4\text{snph}_3\text{snph}_3\text{cl}$

$Cy_2NH_2SO_4SnR_3$ (R=Me, Ph) complexes (**H**), (**I**)

The infrared spectra $Cy_2NH_2SO_4SnR_3$ (**H and I**) show characteristic bands of sulfate in valence areas. The $\nu_3 T_2$ specie splits into to three components (A_1 , B_1 et A_2 species) and the apparition of ν_1 (A_1 specie) is consistent with a SO_4^{2-} anion C_{2v} symetry (Nakamoto ; 1997).

Intense absorptions bands, observed around 3000 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} in many components indicate the presence of $NH\dots O$ hydrogen bonds.

In the $Cy_2NH_2SO_4SnMe_3$ infrared spectrum, the presence of ν_{SnC_3} as a very weak band is indicative of the presence of an almost planar SnC_3 skeleton.

The Mossbauer data of $Cy_2NH_2SO_4SnMe_3$ show that one type of tin (IV) central. The value of quadrupole splitting $3,67\text{ mm}^{-1}$ is consistent with a trans coordinated $SnMe_3$ residue (Bancroft and al., 1972 ; Parish and al., 1984).

The suggested structures are similar with those reported by (Ma and al, 2004 ; Gielen and al., 1995). Two sttructures : an infinite chain and oligomer, the sulfate anion is bi-unidentate and $SnMe_3$ transcoordiné (Figure 6a and b).

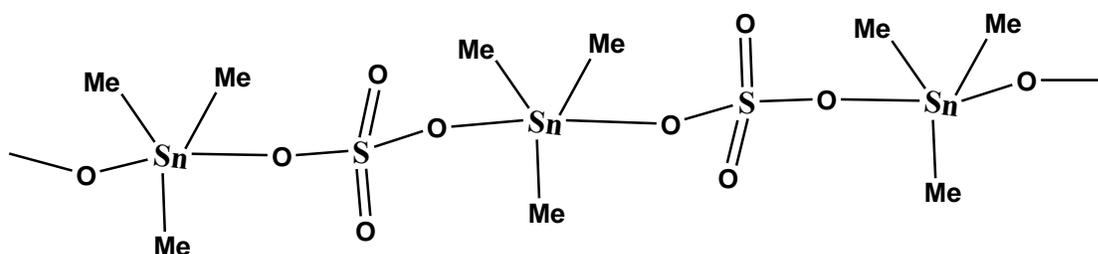


Figure 6a:- Infinite Chain Structure Of $Cy_2NH_2SO_4SnR_3$ (R=Me, Ph)

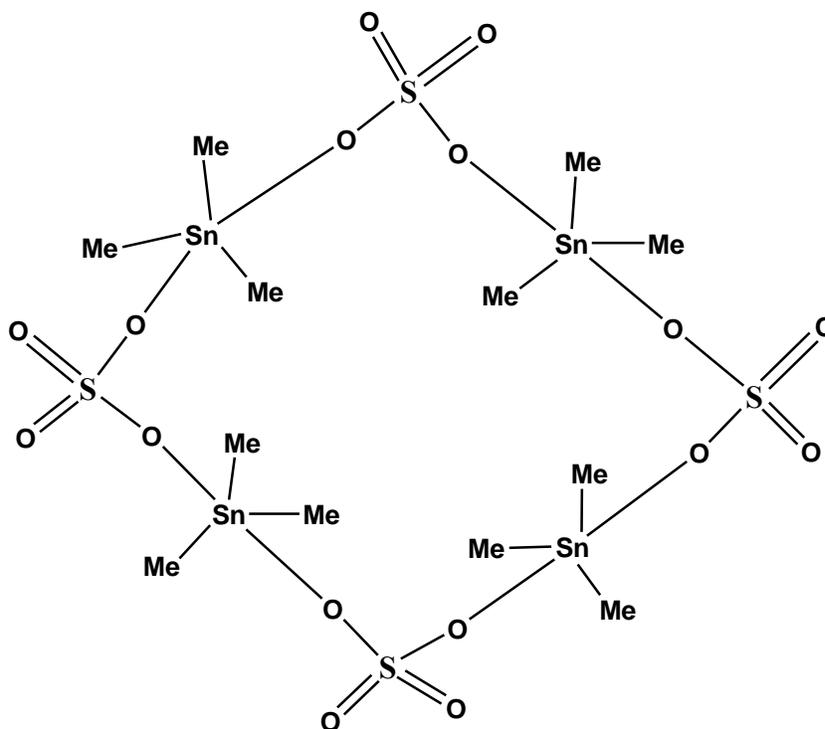


Figure 6b:- oligomer (arbitrary tetramer) structure of $Cy_2NH_2SO_4SnR_3$ (R=Me, Ph)

NB: When hydrogen bonds are considered, supramolecular architecture is obtained.

SnBu₂(HSO₄)₄(Cy₂NH₂)₂ complex (J)

The forms of characteristic absorption bands in the infrared spectrum of SnBu₂(HSO₄)₄(Cy₂NH₂)₂ (J) between 2800 and 3000 cm⁻¹ (νNH), around 1600 cm⁻¹ are showing the presence of NH---O hydrogen bonds. The presence of νSnC₂ at 590 cm⁻¹ as a medium band is showing that SnC₂ residue is slightly bend. The value of quadrupole splitting of Mossbauer spectrum (3.82 mm⁻¹) is indication a slight distorted octahedral geometry around the tin (IV) centre (Bancroft and al., 1972; Parish and al., 1984).

The suggested structure is discrete with a trans hexacoordinated tin (IV) central, the SnC₂ residue are occupied the trans position. The hydrogensulfate anions are monodentate and are linked via NH---O hydrogen bonds (Figure 7).

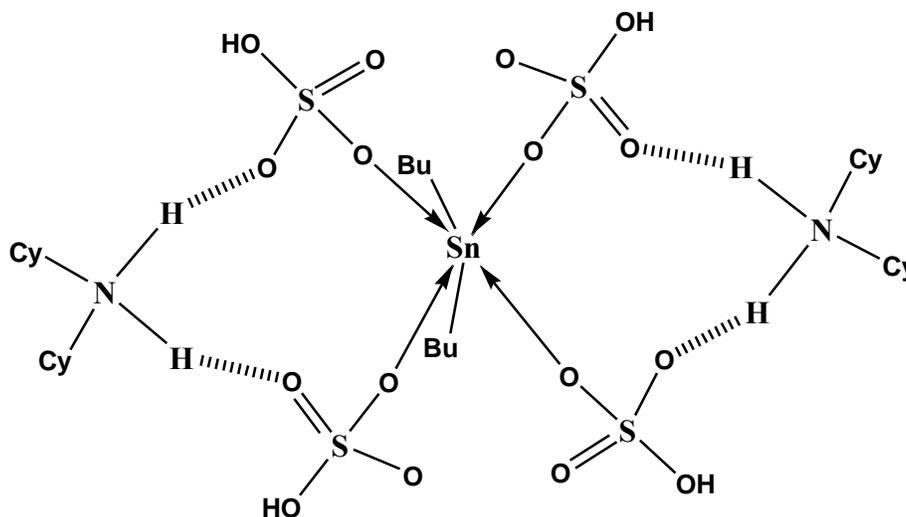


Figure 7:- Discrete Structure Of SnBu₂(HSO₄)₄(Cy₂NH₂)₂

Conclusion:-

The studied di- and triorganotin (IV) residues containing derivatives and complexes have discrete and dimeric structures when they contain oxalate anion and infinite chain or an oligomeric structure when they contain sulfate anion. The environment around the tin (IV) centre being cis or trans trigonal bipyramidal, the oxalate and sulfate ligands are bidentate or monochelated.

In SnBu₂(HSO₄)₄(Cy₂NH₂)₂, the anion is a monodentate ligand, the SnBu₂ residue being slightly bend. The environment around the tin (IV) centre is octahedral.

When the cations involved in hydrogen bonding are considered, supramolecular architectures may be obtained.

Acknowledgment:-

We thank Ph. D. L. Plasseraud (University of Burgundy-Dijon-France) for equipment support.

References:-

1. Bancroft, G.M., Platt, R.H. (1972): Mössbauer spectra of inorganic compounds: Bonding and structure, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 15(14), 59-258.
2. Basu Baul T. S., Linden A. (2015): Synthesis and Structural Facets of Dialkyltin(IV) Complexes Constructed from 2-(2-(3,5-Dimethyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1 ylidene)hydrazinyl)benzoate, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 641, 1581-1588
3. Brainard R. L.; Denbeaux G., Steven Grzeskowiak; Amrit Narasimhan; Michael Murphy; Lee Napolitano; Daniel A. Freedman (2017) : ,Reactivity of metal-oxalate EUV resists as a function of the central metal, 10146, 1014605

4. - Davies, A. G. and Smith, P. J. (1982): Tin in Comprehensive Organometallic chemistry- the Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic compounds (Pergamon Press, vol 2, *Ch11*), S. G. Wilkinson, F. G. A. Stones and E. W. Abel editors,
- Davies A. G. (1997): Organotin Chemistry, (VCH)
- Diallo W., Gueye N., Crochet A., Plasseraud L. and Cattey H. (2015) : Crystal structure of dimethylammonium hydrogenoxalate hemi(oxalic acid) *Acta Cryst. E71*, 473-475
5. Diallo W., Diop L., Plasseraud L. and Cattey H. (2014): [n-Bu₂NH₂]₃[SnPh₃(SeO₄)₂]: the first triorganotin(IV) complex with terminally coordinated selenato ligands, *Main Group Met. Chem.* 37(3-4): 107-112
6. Diop M. B., Diop L., Plasseraud L. and Maris T. (2015): Crystal structure of 2-methyl-1*H*-imidazol-3-ium aquatrichlorido(oxalato-κ²O,O')stannate(IV), *Acta Cryst. E71*, 520-522
7. Diop T., Lee A. van der and Sidibé M., (2013) : Poly[tetrabutylammonium [chloridohexamethyl-κ₃-sulfato-distannate(IV)]], *Acta Cryst. E69*, m406-m407
8. Döring C., Lueck J. F. D. and Jones P. G., (2017) : Crystal structure of the 1:2 adduct of bis(piperidinium) sulfate and 1,3-dimethylthiourea, *Acta Cryst. E73*, 651-653
9. Evans, C. J.; Karpel, S. (1985). *Organotin Compounds in Modern Technology* (J. Organomet. Chem. Library Vol. 16, pp. 1 – 279) ; Ed. Elsevier Science Ltd: Amsterdam,
10. Rathod K. T. and Patel I. B., (2017) : Spectroscopic study of gel grown L-Valine Zinc Glycine Thiourea Sulfate (VZGTS) crystal: A novel NLO crystal AIP Conference Proceedings 1837, 040057
11. Gielen, M., Bouhdid, A., Kayser, F., Biesemans, M., de Vos, D., Mahieu, B., Willem, R. (1995): Di(nbutyl)tin bis(dihydroxybenzoate)s: Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antitumour activity, *Applied Organometallic Chemistry*, 9(3), 251-257
12. Gueye N., Diop L. and Stoeckli-Evans H., (2014) : Tetrakis(dipropylammonium) tetrakis(oxalato-κ²O¹,O²)stannate(IV) monohydrate: a complex with an eight-coordinate Sn^{IV} atom, *Acta Cryst. E70*, m49-m50
13. - Guèye, O., Qamar, H., Diop, L., Diop, C.A., Russo, U. (1993): A new synthetic route for mono- and polytin (IV) oxalate adducts: IR and Mössbauer study, *Polyhedron*, 12(10), 1245-1249
14. Holeček, J., Lyčka, A., Handlíř, K. and Nádvořník M., (1990) : ¹³C and ¹¹⁹Sn NMR spectra of diphenyl- and dibenzyltin(IV) compounds and their complexes, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 55, 1193-1207
15. Holeček, J., Lyčka, A., Handlíř, K. and Nádvořník M., (1983) : ¹³C and ¹¹⁹Sn NMR Study of some four- and five-coordinate triphenyltin(IV) compounds, *J. of Organometallic Chem.* 241(2), 177-184
16. Holeček J., Nádvořník M., Handlíř K., A. Lyčka, *J. Organomet. Chem.*, (1986): ¹³C and ¹¹⁹Sn NMR spectra of Di-n-butyltin(IV) compounds, 315(3), 299-308
17. Ma C., Han Y., Zang R. and Wang D., (2004) : Self-assembly of diorganotin (IV) moieties and 2-pyrazinecarboxylic acid : synthesis, characterizations and crystal structures of monomeric, polymeric or polynuclear macrocyclic compounds, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1832-1840
18. Nakamoto K. : (1997): *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, 5th Edition,
19. Ng S. W. and Rae A. D., 2000 : The pseudo symmetric structure of bis(dicyclohexylammonium) bis(oxalatotriphenylstannate), *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 215(3), 199-204
20. Sarr M., Diasse-Sarr A., Diallo W., Plasseraud L. and Cattey H., (2013) : Bis(cyclohexylammonium) tetrachlorido(oxalato)stannate(IV) , *Acta Cryst.*, E69, m473-m474
21. Parish R. V., 1984: "Structure and bonding in tin compounds" dans "Mossbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry", G. L. Lond Ed., Plenum Press, New York, 1 p530
22. Smith G. and Wermuth U. D., (2017) : Unusual 4-arsonoanilinium cationic species in the hydrochloride salt of (4-aminophenyl)arsonic acid and formed in the reaction of the acid with copper(II) sulfate, copper(II) chloride and cadmium chloride, *Acta Cryst. C73*, 325-330
23. Sougoule A. S., Han X., Balde C. A., Sakho A. M., Zhu D., (2015): An Organotin(IV) Carboxylate Based on Amide Carboxylic Acid: Synthesis, Crystal Structure, and Characterizations, *Heteroat. Chem*, 26(4), 270-276
24. Xuan H.-Z. Zhang J.-H., Wang Y.-H. Fu C.-L. Zhang W., (2016) :
25. Anti-tumor activity evaluation of novel chrysin-organotin compound in MCF-7 cells
26. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 26(2), 570-574
27. Yang Y. g., Hong M., Xu L. d., Cui J. c., Chang G. l., Li D. c., Li C.-z., (2016) : Organotin(IV) complexes derived from Schiff base N'-[(1E)-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylidene]pyridine-3-carbohydrazone: Synthesis, in vitro cytotoxicities and DNA/BSA interaction, *J. of Organomet. Chem.*, 804, 48-58
28. Wrackmeyer B., (1999): Application 119Sn-NMR Parameters, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 38, 203-264

**NEW TIN (IV), MX_2 AND $\text{M}'\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{Zn, Hg}$; $\text{M}' = \text{Pr, Er}$)
ADDUCTS AND COMPLEXES OF
BIS(AMINOMETHYLBENZENE):
SYNTHESIS AND INFRARED STUDY**

Assane Touré, Libasse Diop*

*Université Cheikh Anta Diop, Faculté des Sciences et Techniques,
Département de Chimie, Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique,
Dakar, Sénégal*

*Corresponding author: dlibasse@gmail.com

Received: July, 02, 2015

Accepted: September, 11, 2015

Abstract: The new adducts and complexes obtained have discrete or dimeric structures; in these structures the diamine behaves as a monodentate and hydrogen bonds involved or bidentate ligand. In one rare earth halide adduct the high coordination number (7) proposed is common for this family. When extra intermolecular hydrogen bonds are taken into account, supramolecular architectures may be obtained.

Keywords: *bidentate monodentate and hydrogen bonding involved
diamine, discrete structures, supramolecular architectures*

INTRODUCTION

The amines act widely as ligands in their neutral form or as adverse cations in their protonated forms [1]. Our group as some other research groups has been focusing since decades in developing the synthesis of new compounds containing oxoacid salts with amines for studying the behavior of the oxyanions as ligands [2 – 12]. In this paper we initiate the study of the interactions of a diamine-1,3C₆H₄(CH₂NH₂)₂ with di- and trihalides to follow its behavior as ligand. The obtained compounds have been characterized by elemental analyses and infrared spectroscopies then their structures were proposed on the basis of the obtained data.

MATERIALS AND METHODS

The studied adducts have been obtained as white powders allowing 1,3C₆H₄(CH₂NH₂)₂ to react with SnCl₂·2H₂O, HgCl₂, PrCl₃, ErCl₃·H₂O and ZnX₂ (X= Cl, Br) in defined ratio. The compounds **A**, **C**, **D**, **E**, **F** and **G** were obtained by mixing ethanolic solutions of C₆H₄(CH₂NH₂)₂ with SnCl₂·2H₂O, HgCl₂, PrCl₃, ErCl₃·H₂O, ZnBr₂ or ZnCl₂ in 1/1 ratio whereas the compound **B** was obtained as a white powder by allowing an ethanolic solution of C₆H₄(CH₂NH₂)₂ to react with an ethanolic solution of SnCl₂·2H₂O in 1/2 ratio. All the mixtures were stirred around two hours before being submitted to a slow solvent evaporation.

The analytical data [% calculated (% found)], have allowed to suggest the following formulas:

A: 2C₆H₄(CH₂NH₂)₂·2H₂O·3SnCl₄; % C = 17.63 (17.34), % H = 2.59 (2.69), % N = 5.14 (5.07);

B: 3C₆H₄(CH₂NH₂)₂·2SnCl₄; % C = 31.01 (31.02), % H = 3.90 (3.63), % N = 9.04 (8.73);

C: 2C₆H₄(CH₂NH₂)₂·3HgCl₂·1/4C₆H₄(CH₂NH₂)₂·2H₂O; % C = 18.69 (19.13), % H = 2.70 (2.61), % N = 5.45 (5.41);

D: C₆H₄(CH₂NH₂)₂·ZnCl₂; % C = 35.26 (35.00), % H = 4.44 (4.50), % N = 10.28 (10.01);

E: C₆H₄(CH₂NH₂)₂·3ZnBr₂; % C = 11.84 (11.89), % H = 1.49 (1.50), % N = 3.45 (3.49);

F: 2C₆H₄(CH₂NH₂)₂·PrCl₃·3/2H₂O; % C = 35.15 (35.44), % H = 4.98 (5.02), % N = 10.25 (10.30);

G: C₆H₄(CH₂NH₂)₂·2ErCl₃·6H₂O; % C = 12.14 (11.71), % H = 3.06 (3.03), % N = 3.54 (3.46).

The elemental analyses were performed in “The Microanalyses Laboratory” from University of Burgundy-Dijon-France. The IR spectra were performed at the University of Burgundy-Dijon-France using a Bruker FTIR spectrometer. IR abbreviations: vs (very strong); s (strong); m (medium). The chemicals were purchased from Aldrich Company-Germany- without any further purification.

RESULTS AND DISCUSSION

Let us consider the main IR data in cm^{-1} of the tin (IV) adducts.

A: ν (NH) 3009 (s) 2906 (s), δ (NH) 1591 (s) 1473 (s) 1370 (s);

B: ν (NH) 2890 (s) 2681 (s) 2622 (s), δ (NH) 1596 (s) 1563 (m) 1513 (s) 1478 (s) 1374 (s).

It seems worthy to outline the oxidation of SnCl_2 into SnCl_4 in the two first adducts.

For **A** we suggest a discrete structure consisting of one internal SnCl_4 trans coordinated by the two amines and two external SnCl_4 being coordinated by one NH_2 group and one water molecule, the environment around the tin centres being octahedral (Figure 1).

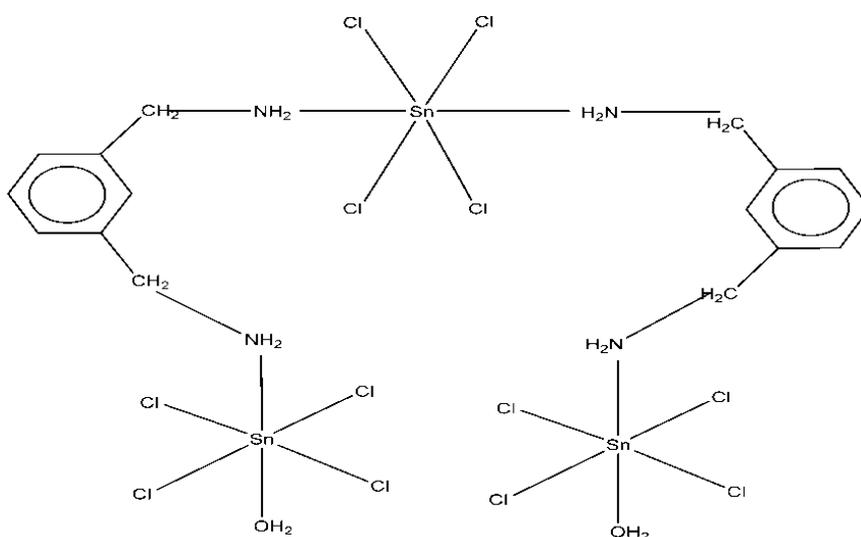


Figure 1. Proposed structure for **A**

The structure of **B** consists of a two metallic components one -with monodentate and hydrogen bonding involved amines- bridged by a bidentate amine, the environment around the tin atom being octahedral (Figure 2).

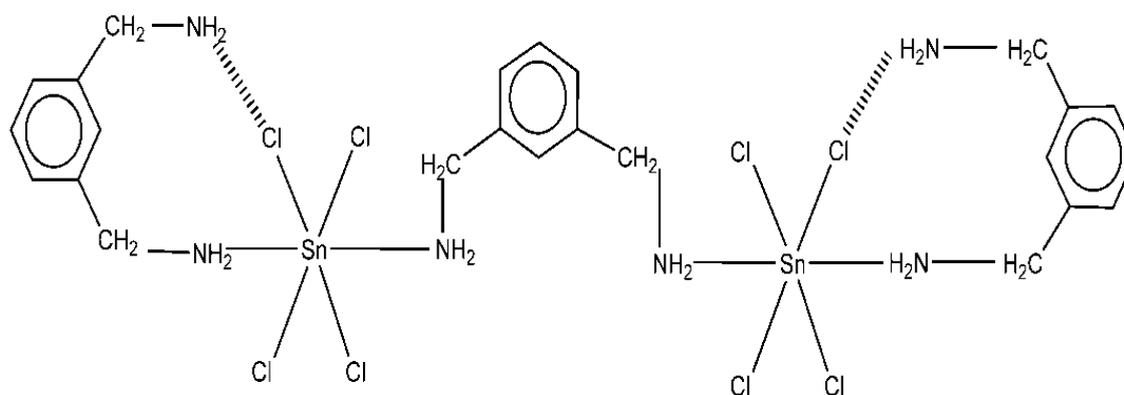


Figure 2. Proposed structure for **B**

Let us consider the main IR data of the three dihalides.

C: $\nu(\text{NH})$ 3248 (s) 3210 (s) 3129 (s), $\delta(\text{NH})$ 1563 (sh) 1494 (m) 1451 (s);

D: $\nu(\text{NH})$ 3284 (vs) 3237 (vs) 3130 (m) 3063 (m), $\delta(\text{NH})$ 1593 (vs) 1571 (vs) 1494 (vs) 1437 (s);

E: $\nu(\text{NH})$ 3548 (vs) 3435 (vs) 3282 (m) 3231 (m), $\delta(\text{NH})$ 1578 (m) 1490 (m) 1438 (m).

The suggested structure for **C** is discrete with two types of Hg metallic centers – one with a linear environment and two others in a tetrahedral one; the diamine behaves as a monocoordinating ligand involved in hydrogen bonding with chlorine atoms, these two centers being bridged by the third molecule of HgCl_2 (Figure 3).

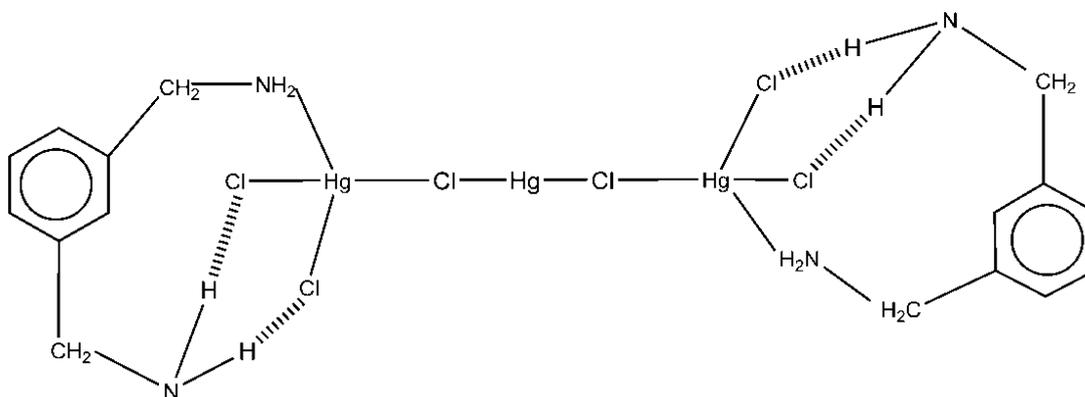


Figure 3. Proposed structure for **C**

For the zinc compounds we suggest:

- for the chlorine one a dimer with a bidentate amine coordinating two ZnCl_2 molecules leading to a tetrahedral environment around the zinc centers (Figure 4).

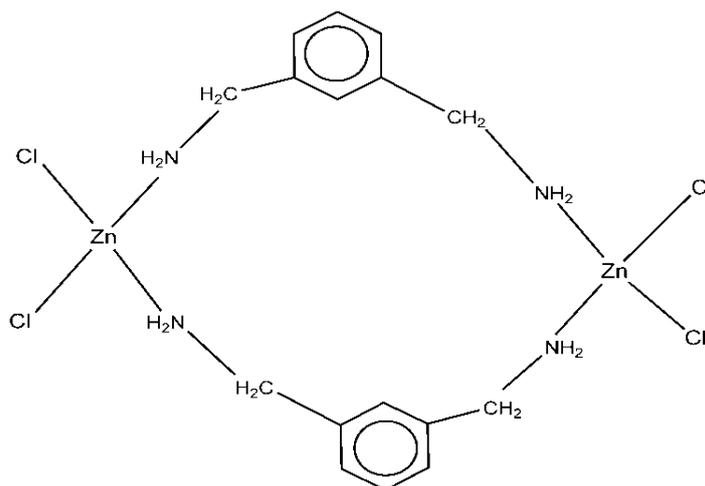


Figure 4. Proposed structure for **D**

- for the bromine one we suggest a discrete structure with a bidentate amine and Br bridges, the environment around the metallic centre being trigonal and tetrahedral (Figure 5).

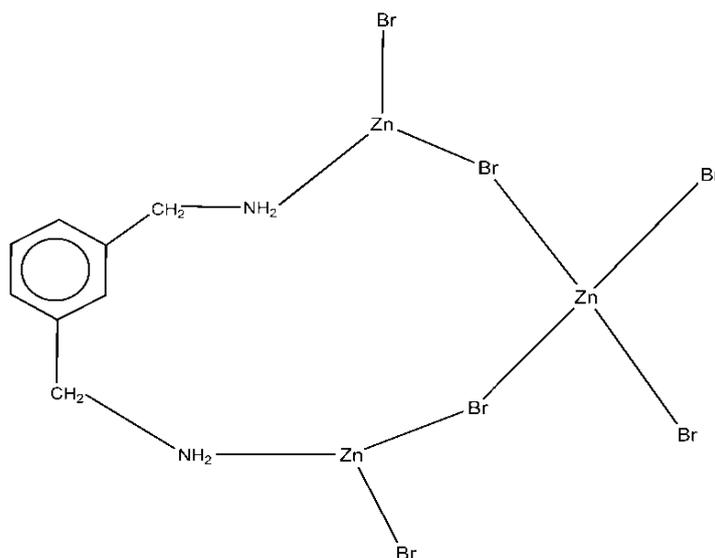


Figure 5. Proposed structure for *E*

Let us consider the main IR data of the rare earth metallic halides.

F: $\nu(NH)$ 3306 (s) 3267(m)3184 (m), $\delta(NH)$ 1627 (s) 1593 (s) 1515 (s) 1494 (s) 1442 (s);

G: $\nu(NH)$ 3331 (s), $\delta(NH)$ 1627 (m) 1497 (vs).

In the case of the $PrCl_3$ adduct we suggest a discrete structure in which the two amine molecules coordinate the Pr centre and are involved in hydrogen bonds with chlorine atoms, the water molecule being a coordinating one (Figure 6).

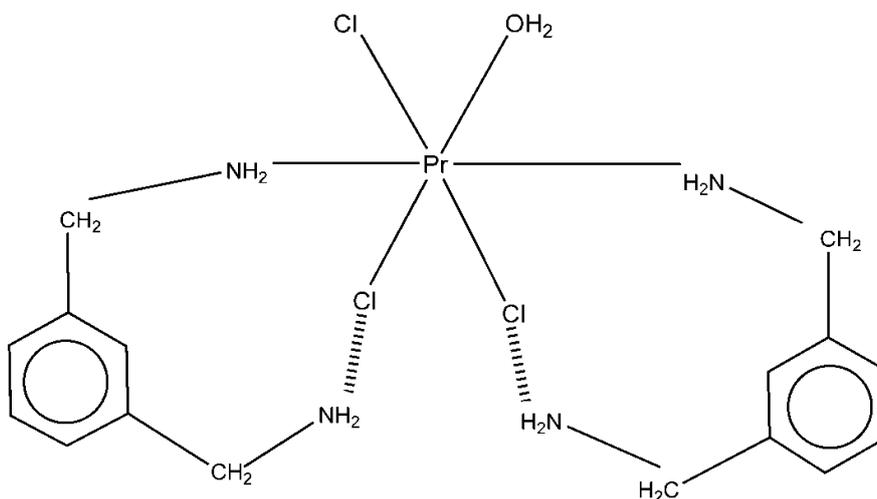


Figure 6. Proposed structure for *F*

In the case of $ErCl_3$ adduct the amine is a bidentate ligand coordinating the Er centers, the six water molecules are also coordinating ones – three water molecules coordinate each Er centre. The structure is discrete, the coordinating number around Er is 7 (Figure 7).

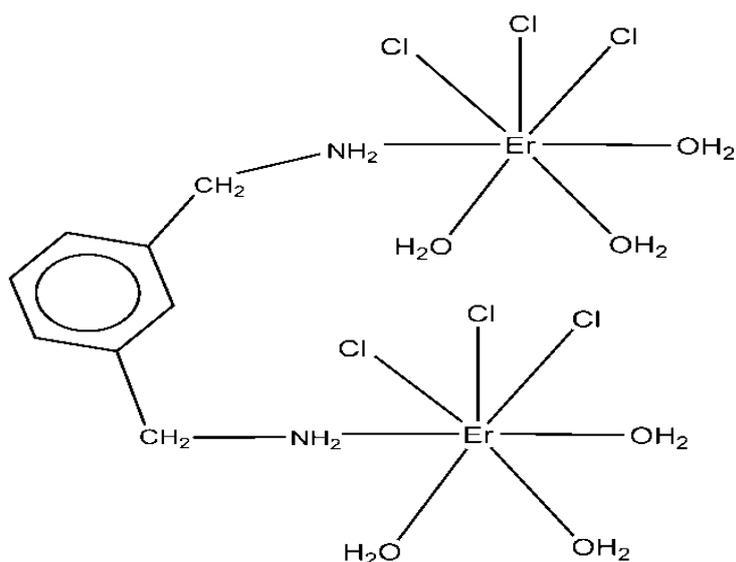


Figure 7. Proposed structure for **G**

This high coordination number is very common in rare earth elements chemistry [1]. In all the suggested structures when extra hydrogen bonds are considered, supramolecular architectures may be obtained.

CONCLUSION

The amine behaves a bidentate or a monodentate and hydrogen bonding involved ligand. The oxidation of SnCl₂ into SnCl₄ in the tin compounds is noteworthy. The suggested structures are discrete-monomeric or dimeric-. The high coordination number for one rare earth metallic halide adduct is common for these metallic centers. Supramolecular architectures may be obtained when extra inter molecular hydrogen bonds are considered.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Ph. D. L. Plasseraud (University of Burgundy-Dijon-France) for equipment support.

REFERENCES

1. Greenwood, N.N., Earnshaw, A.: *Chemistry of the Elements*, 1st edition, Pergamon Press Ltd, **1984**;
2. Sarr, M., Diasse-Sarr, A., Diallo, W., Plasseraud, L., Cattey, H.: Bis(cyclohexylammonium) tetrachlorido-(oxalato)stannate(IV), *Acta Crystallographica*, **2013**, **E69**(8), m473-m474;
3. Ng, S.W., Kumar Das, V.G., Gielen, M., Tiekink, E.R.T.: Structural chemistry of organotin carboxylates XV. Diorganostannate esters of dicyclohexylammonium hydrogen oxalate. Synthesis, crystal structure and *in vitro* antitumour activity of bis(dicyclohexyl-ammonium) bisoxalatodi-n-butylstannate and bis(dicyclohexylammonium) μ -oxalatobis(aquadi-n-butylloxalatostannate), *Applied Organometallic Chemistry*, **1992**, **6** (1), 19-25;

4. Ng, S.W., Hook, J. M.: Bis(diisopropylammonium)bis(oxalatotriphenyl stannate), *Acta Crystallographica*, **1999**, C55, 310-312;
5. Diop, M.B., Diop, L.: Phosphato and phosphonato adducts: Synthesis and spectroscopic study, *Scientific Study & Research-Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, **2014**, 15 (1), 75-79;
6. Gueye, N., Diop, L., Stoeckli-Evans, H.: Tetrakis (dipropylammonium) tetrakis(oxalato- $\kappa^2 O^1, O^2$) stannate(IV) monohydrate: a complex with an eight-coordinate Sn IV atom, *Acta Crystallographica*, **2014**, E70(2), m49-m50;
7. Gueye, N., Diop, L., Molloy, K.C., Kociok-Köhn, G.: Bis(dicyclohexylammonium) μ -oxalato- $\kappa^4 O^1, O^2: O^1, O^2$ -bis[aqua(oxalato- $\kappa^2 O^1, O^2$)diphenylstannate(IV)], *Acta Crystallographica*, **2010**, E66 (12), m1645-m1646;
8. Sow, Y., Diop, L., Ardisson, J.D.: Synthesis, infrared and Mossbauer studies of two new oxalate $SnPh_2Cl_2$ and $SnPh_2Cl(OH)$ adducts, *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, **2013**, 7 (5), 2133-2138;
9. Pouye, S.F., Cisse, I., Diop, L., Fall, D., Ciss, M.: Synthesis and infrared study of some hydrogenomolybdate and molybdate adducts of SbF_5 , $HgPh_2$ and MX_2 (M = Cd, Hg; X = Cl, Br), *Scientific Study & Research - Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, **2011**, 13 (1), 43-48;
10. Diop, M.B., Diop, L.: Some sulfato adducts and derivative: Synthesis and spectroscopic study, *Scientific Study & Research-Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, **2014**, 15 (3), 269-273.
11. Diop, C.A.K., Diop, L., Toscano, A.R.: Synthesis, characterization and X-ray structure of polymeric [triphenyltin(IV)][aquatriphenyltin(IV)] sulphate, $[(Ph_3Sn)(H_2OSnPh_3)SO_4]_n$, *Main Group Metal Chemistry*, **2002**, 25 (5), 327-328;
12. Diop, T., Diop, L., Diop, C.A.K., Molloy, K.C., Kociok-Kohn, G.: Dicyclohexylammonium trimethylbis(hydrogen phenylphosphonato)stannate(IV), *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2011**, E67 (12), m1872-m1873;

Nom et prénoms : TOURE Assane

Titre de la thèse Synthèse et caractérisation par spectroscopies Infrarouge, RMN, Mössbauer et par diffraction des rayons X sur monocristal de nouveaux complexes organostanniques et d'halogénures de métaux transitionnels ou non transitionnels avec des ligands carboxylato, nitrato, sulfato, séléniato, phénylesulfonato, p-aminophénylesulfonato et des composés organiques aminés.

Résumé : Au cours de ce travail, soixante-seize composés dont dix-sept ligands et cinquante-neuf nouveaux complexes de Sn (IV), Hg(II), Cu(II), Zn(II), Er(III), Pr(III) et Y(III) ont été synthétisés puis caractérisés par spectroscopies IR, Raman, Mössbauer et par la diffraction des rayons X. Les ligands utilisés sont des mono ou diamines de différentes classes ou les anions oxalato, nitrato, sulfato et paraaminosulfonato de leurs sels d'ammonium quaternaire obtenus par réactions de condensation avec des molécules d'acides carboxyliques ou d'oxoacides. Les études spectroscopiques des complexes organostanniques et des métaux transitionnels et non transitionnels ont permis de mettre en évidence des structures discrètes et en chaînes infinies. L'environnement autour des métaux est tétraédrique, plan carré, bipyramidal trigonal ou octaédrique sauf dans le cas des terres rares où la coordinance est parfois supérieure à six. Dans le cas des composés où l'amine utilisée est protonée, le cation résultant peut s'impliquer dans des liaisons hydrogènes conduisant à des architectures supramoléculaires. Les dérivés mononucléaires ou polynucléaires obtenus et utilisés comme acides de Lewis [$\text{PhCO}_2\text{SnMe}_3$, $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnPh}_3$, $\text{Cy}_2\text{CHCO}_2\text{SnMe}_3$, $\text{C}_4\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2\dots$] ont des structures discrètes, en chaînes infinies ou tridimensionnelles infinies. Leur interaction avec les bases de Lewis classiques ont abouti à des centres stanniques à environnement tétraédrique ou bipyramidal trigonal. Dans le cas des composés de SnX_4 , SnX_5^- et SnX_6^{2-} , les nouveaux complexes obtenus ont des structures discrètes ou polymériques. Dans ces structures, les diamines DABCO, Pipz et DAMB se comportent comme ligand bidentate ou monodentate et impliquées dans des liaisons hydrogène.

Mots clés: Complexes, Métal, DABCO, Pipz, DAMB, carboxylate, oxoanion, IR, RMN, Mössbauer, DRX.