SOMMAIRE

GLOS	SAIRE	
	ODUCTION GENERALE	
<u>1^{ere} P</u>	ARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE	
	I Préparation des sels7	
	II Synthèse des complexes7	
<u>2éme</u>	<u>partie</u> : techniques experimentales et methodes11 spectroscopiques	
3 ^{ème} P	artie : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET	
	DETERMINATION DES STRUCTURES	
	Composés dicarboxylato16	
A	$HO_2CCH_2CHNH_2CO_2H.2SnMe_3Cl.3H_2O.$	
В	$O_2 C C_6 H_4 C_6 H_4 C O_2 .2 S n P h_3 .3 H_2 O 19$	ł
С	$HO_2CC_6H_4C_6H_4CO_2SnBu_2Cl$	
	Composés nitrato23	
D	$TENNO_3 SnPh_2Cl_2.H_2O25$	
E	$Cy_2NH_2NO_3 SnBu_2Cl_2.H_2O27$	
\mathbf{F}	$Cy_2NH_2NO_3 \cdot 2 (SnPh_2Cl_2) H_2O$	
G	NO_3SnPh_3	
	Composés benzoato31	
Н	$CyNH_3PhCO_2 .2SnBu_2Cl_2$	
Ι	$PhCO_2.SnPh_2Cl.1/2(CyNH_3Cl)$	
J	$Ph_3CCOOSnPh_3 Ph_3PO$	
	Composés de la diéthylénetriamine	
K	$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2(SnMe_3Cl)_3.3H_2O$	
L	$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2.4(SnBu_2Cl_2)41$	
CON	CLUSION	
BIBL	IOGRAPHIE44	

GLOSSAIRE

Ph	= Phényl
Me	= Méthyl
Су	= Cyclohexyl
TEN	= Tétraéthylammonium
$vs ou v_1$	= vibration de valence symétrique
vas ou v_3	= vibration de valence antisymétrique
$\delta s \ ou \ v_2$	= vibration de déformation symétrique
$\delta as ou v_4$	= vibration de déformation antisymétrique
IR	= infrarouge
F	= Forte
TF	= Très forte
f	= faible
Tf	= Très faible
m	= moyenne
ép	= épaulement

INTRODUCTION GENERALE

Au sein du laboratoire, notre principal axe de recherche depuis quelques années est la synthèse suivie de la caractérisation par différentes méthodes physiques de complexes obtenus à partir de dérivés de l'étain IV avec des oxoanions tétraédriques, pyramidaux ou plans, substitués ou non.

C'est ainsi que les ions sulfate, molybdate, séléniate, nitrate etc ont été étudiés en utilisant leurs sels de tetra-alkylammonuim ou plus récemment des contre anions non symétriques tels que les ions cyclohexylammonium, dicyclohexylammonium, etc.....

Ceci a permis de synthétiser plusieurs centaines de nouveaux composés [1-38].

Ces oxoanions, bases conjuguées d'acides minéraux, ont montré un pouvoir coordinant remarquable et leurs sels d'ammonium quaternaire sont généralement solubles dans les solvants organiques.

Notre intérêt manifeste pour les composés de l'étain IV est double parce qu'étant d'une part, des composés à multiples applications biologiques [39-45] et ayant d'autre part, un comportement coordinant pluriel donnant lieu à des variétés structurales intéressantes. Il est aujourd'hui connu que le complexe cis- $[PtCl_2 (NH_3)_2]$ est la molécule la plus utilisée en thérapie contre le cancer et que certains composés de l'étain ont une activité biologique comparable à celle du cis- $[PtCl_2 (NH_3)_2]$.Nous soulignerons le cas du dihydroxybenzoate de triphenylétain. C'est cela qui explique la grande ruée des chercheurs sur les composés de l'étain.

Dans le cadre de nos activités de recherche sur les composés organostanniques, nous présentons ici l'étude par spectroscopie infrarouge de nouveaux dérivés organostanniques contenant des ions carboxylato, dicarboxylate, nitrate, benzoate et de la diéthylénetriamine en utilisant dans la plupart des cas, des cations antagonistes non symétriques, dans le but entre autres, de comparer nos résultats à ceux obtenus avec des cations symétriques et de voir l'influence des liaisons-hydrogéne du type NH""""O ou NH"""""Cl sur les nouvelles entités obtenues

1^{ére} PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

I) SYNTHESE DES LIGANDS

Le sel CyNH₃PhCO₂ (L₁) est obtenu en mélangeant une solution alcoolique d'acide benzoïque PhCO₂H, (produit Aldrich) avec une solution aque use de c yclohexylamine CyNH₂, (produit Aldrich) dans le rapport 1/1.

Le mélange est porté à reflux pendant 2 heures puis filtré ; le filtrat, mis en l'évaporation lente donne au bout de quelques jours une poudre blanche brillante.

Le sel TENNO₃ (L₂) est obtenu en mélangeant une solution aqueuse de AgNO₃ avec une solution aqueuse de TENCl.H₂O dans le rapport 1/1.

Le mélange est agité pendant 2 heures, la solution violette obtenue après l'agitation est filtrée ; le filtrat est mis en évaporation dans l'étuve à 60°C ; au bout de quelques jours des cristaux sont obtenus.

Le ligand $Cy_2NH_2NO_3$ (L₃) est obtenu en neutralisant une solution d'acide nitrique HNO₃ par une solution aqueuse de dicyclohexylamine Cy_2NH ; la solution ainsi obtenue est agitée environ 2 heures puis filtrée.

Le produit obtenu est récupéré, lavé à l'éthanol puis séché dans l'étuve à 60°C

II) PREPARATION DES COMPLEXES

Tous les composés sont obtenus en faisant réagir à température ambiante

les sels (L₁), (L₂), (L₃), ou les produits commerciaux $H_2OCC_6H_4C_6H_4CO_2H$, $H_2OCCH_2CH(NH_2)CO_2H_1H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$ dissous dans l'éthanol avec des composés organostanniques du type SnR₂Cl₂, SnR₃Cl (R=Me, Bu, Ph).

Les solutions limpides sont mises en évaporation lente et les solutions troubles sont filtrées, le précipité est mis dans l'étuve à 60°C et le filtrat en évaporation lente.

Les poudres obtenues sont lavées à l'éthanol et séchées sous P2O5



HO₂CCH₂CHNH₂CO₂H.2SnMe₃Cl. 3H₂O A

Réactifs	Quantité (mmoles)	Solvants	Point de fusion (°C)	Nature	Analyses Elémentaires
HO ₂ CCH ₂ CHNH ₂ CO ₂ H SnMe ₃ Cl	0,1 0,2	Ethanol Ethanol	> 260	Poudre blanche	%C : 19,7 (20,49) %H : 4,54 (3,58) %N : 3,94 (2,39)

$O_2CC_6H_4C_6H_4CO_2.(SnPh_3)_2.4H_2O$ **B**

Réactifs	Quantité (mmoles)	Solvants	Point de fusion (°C)	Nature	Analyses Elémentaires			
HO ₂ CC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ CO ₂ H SnPh ₃ OH	1,03 2,06	Ethanol Ethanol	218	Cristaux verts	% C=59,4 (59,27) % H = 3,79 (4,54)			

HO₂CC₆H₄C₆H₄CO₂SnBu₂Cl C

Réactifs	Quantité (mmoles)	Solvants	Point de fusion (°C)	Nature	Analyses élémentaires
$\frac{HO_2CC_6H_4C_6H_4CO_2H}{SnBu_2Cl_2}$	0,1 0,2	Ethanol Ethanol	240	Poudre blanche	%C : 56,1(55,8) %H : 4,59 (5,5)

TENNO₃ (SnPh₂Cl₂).H₂O <u>D</u>

Réactifs	Quantité (mmoles)	Solvants	Point de fusion (°C)	Nature	Analyses Elémentaires
$\frac{\text{TENNO}_3}{\text{Ph}_2\text{SnCl}_2}$	1,04 1,04	Ethanol Ethanol	106	Poudre blanche	%C = 43,9 (43,33) %H = 5,72 (5,8) % N = 5,77 (5,05)

$Cy_2NH_2NO_3$. $SnBu_2Cl_2H_2O$ <u>E</u>

Réactifs	Quantité (mmoles)	Solvants	Point de fusion (°C)	Nature	Analyses Elémentaires
$\begin{array}{c} Cy_2NH_2NO_3\\ SnBu_2Cl_2 \end{array}$	1,02 1,02	Ethanol Ethanol	90	Poudre blanche	% C = 43,8 (43,6) % H = 7,83 (7,63) % N = 5,01 (5,09)

$V_{21}ND_{31}(S_{11}D_{12}U_{12})_2 = \underline{\Gamma}$								
Réactifs	Quantité (mmoles)	Solvants	Point de fusion (°C)	Nature	Analyses Elémentaires			
$\begin{array}{l} Cy_2NH_2NO_3\\ SnPh_2Cl_2 \end{array}$	1,02 1,02	Ethanol Ethanol	102	Cristaux blancs	% C = 46,0 (46,37) % H = 5,79 (4,72) % N = 4,65 (3,0)			

 $Cy_2NH_2NO_3$. $(SnPh_2Cl_2)_2$ **<u>F</u>**

NO₃SnPh₃ <u>G</u>

Réactifs	Quantité (mmoles)	Solvants	Point de fusion (°C)	Nature	Analyses Elémentaires
Cy ₂ NH ₂ NO ₃	1,02	Ethanol	102	Cristaux	% C = 51,0 (51,18)
SnPh ₃ Cl	3,06	Ethanol		blancs	% H = 4,01 (3,5)

CyNH₃PhCO₂.2SnBu₂Cl₂.3H₂O <u>H</u>

Réactifs	Quantité (mmoles)	Solvants	Point de fusion (°C)	Nature	Analyses élémentaires
CyNH ₃ PhCO ₂ SnBu ₂ Cl ₂	2,26 2,26	Ethanol Ethanol	94	Poudre blanche	%C : 38,2 (39,42) %H : 6,7 (6,34) %N : 0,77 (1,5)

(PhCO₂ SnPh₂Cl) 1/2 (CyNH₃Cl) <u>I</u>

Réactifs	Quantité (mmoles)	Solvants	Point de fusion (°C)	Nature	Analyses élémentaires
CyNH ₃ PhCO ₂ SnPh ₃ Cl	1,13 1,13	Ethanol Ethanol	>260	Poudre blanche	%C : 53,7 (53,11) %H : 4,84 (4,43) %N : 1,3 (1,4)

$Ph_3CCOOSnPh_3Ph_3PO$ <u>J</u>

Réactifs	Quantité (mmoles)	Solvants	Point de fusion (°C)	Nature	Analyses élémentaires
Ph ₃ CCOOSnPh ₃	0,62	Ethanol	194	Poudre	%C : 72,02 (71,72)
Ph ₃ PO	0,62	Ethanol		blanche	%H : 4,79 (5,12)

H₂N (CH₂)₂NH (CH₂)₂NH₂.3SnMe₃Cl.3H₂0 <u>K</u>

Réactifs	Quantité (mmoles)	Solvants	Point de fusion (°C)	Nature	Analyses Elémentaires
H ₂ N(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ NH ₂ SnMe ₃ Cl	1,74 1,74	Ethanol Ethanol	124	Cristaux blancs	%C=20,8 (20,68) % H =6,07 (6,14) % N = 2,14(5,57)

H₂N (CH₂)₂NH (CH₂)₂NH₂.6SnBu₂Cl₂ <u>L</u>

Réactifs	Quantité (mmoles)	Solvants	Point de fusion (°C)	Nature	Analyses Elémentaires
H ₂ N(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ NH ₂ SnBu ₂ Cl ₂	2,65 2,65	Ethanol Ethanol	110	Cristaux blancs	% C=31,5 (32, 39) % H = 6,96 (6,28) % N = 2,57(2,18)

* % Trouvé (calculé)

2^{éme} PARTIE : THEORIE DES GROUPES APPLIQUEE A LA SPECTROSCOPIQUE INFRAROUGE

Spectroscopie de l'anion XO₄ⁿ⁻

L'anion XO_4^{n} libre appartient au groupe ponctuel T_d et possède quatre vibrations fondamentales dont deux de valence (v_1, v_3) et deux de déformations $(v_2 \text{ et } v_4)$. Suivant le mode de coordination l'anion peut avoir une symétrie T_d , C_{3V} , C_{2V} , C_S ou C_1 .Si l'anion est de symétrie T_d seul les vibrations fondamentales v_3 et v_4 d'espèces T_2 sont actives en infrarouge, tandis qu'en Raman toutes les vibrations sont actives.

Dans le cas d'un abaissement de symétrie par complexation, les vibrations v_1 et v_2 apparaissent en infrarouge. Selon le mode de coordination, le nombre de bandes obtenues en infrarouge permet de définir la symétrie de l'anion

Composantes des vibrations fondamentales								
Symétrie	$\upsilon_2 \text{ et } \upsilon_4$	υ_2	υ_1	nombre de				
				bandes				
C _{2V}	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_1 + A_2$	A_1	8				
	(IR,R)(IR,R)(IR,R)	(IR,R)(R)	(IR,R)					
Td	T_2 (IR, R)	E(R)	$A_1(R)$	2				
C_{3V}	$E(IR,R)+A_1(IR,R)$	E(IR,R)	$A_1(IR,R)$	6				
C_S ou C_1	2A' + A''	A'+ A''	A'	9				
	(IR,R) (IR,R)	(IR,R) (IR,R)	(IR,R)					
(IR, R)=a	(IR, R)= actives en infrarouge et en Raman							
(R)= activ	ve en Raman							

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

De symétrie Td

 v_3 et v_4 , d'espèce T₂, apparaissent chacun sous forme d'une seule bande, c'est le cas ou l'anion est tétra-unidentate.

De symétrie C_{3V}

 v_3 et v_4 , éclatent chacune en deux composantes d'espèce E et A actives en infrarouge. Dans ce c as l'oxoanion est monodentate, tri-unidentate ou tétra-unidentate avec un oxygène différent des trois autres équivalents.

De symétrie C_{2V}

 v_3 et v_4 éclatent chacune en trois composantes d'espèce A₁, B₁ et B₂ actives en ir, l'oxoanion peut être bi-unidentate, tétra-unidentate ou monochélatant les oxygènes sont deux à deux. identiques

De symétrie C_s ou C₁

Dans ce cas l'oxoanion peut être bi-unidentate, tridentate ou tétradentate avec au moins deux des quatre oxygènes perturbés différemment $.v_2$ apparaît sous forme de deux bandes sur le spectre infrarouge. La spectroscopie infrarouge ne permet pas de faire la distinction entre une symétrie C_s et une symétrie C_1 .

Du point de vue spectroscopique la différence entre une symétrie C_{2V} et une symétrie C_S ou C_1 est le nombre de composantes de v_2 actives en ir, une dans le premier cas et deux dans les autres.

Ainsi le nombre de bandes que nous observons sur le spectre permet de déduire la symétrie de l'anion et partant de là son mode de coordination.

Spectroscopie de l'anion : AO₃^{m-}

L'anion AO_3^{m} libre appartient au groupe C_{3V} et possède quatre vibrations v_3 , v_4 , v_2 et v_1 dont les deux premières sont d'espèces E et les deux dernières d'espèces A_1 . Suivant le mode de coordination l'anion peut avoir une symétrie C_{3V} , C_8 ou C_1 .

Sur le tableau B, nous reportons l'activité infrarouge et Raman de ces différentes vibrations suivant la symétrie de l'anion.

<u>Tableau B</u>

Vibrations \rightarrow	v_3	v_1	v_4	υ_2	Nbre de
Symétrie de					Bandes en
l'anion ↓					i.r
C _{3V}	E (IR, R)	$\mathbf{A}_1(\mathbf{IR},\mathbf{R})$	E (IR, R)	E (IR, R)	4
C_{2V} ou C_1	A' (IR, R)	A' (IR, R)	A' (IR, R)	A' (IR, R)	6
	A"(IR, R)		A"(IR, R)		

A partir de la spectroscopie infrarouge, il est possible sur la base du nombre de bandes de différencier la symétrie C_{3V} , des symétries C_S ou C_1

➢ Groupements SnC₂, SnC₃

-Groupement SnC₂

Le squelette SnC_2 peut être linéaire ou coudé. Si us apparaît le groupement SnC_2 est coudé, son absence entraîne un groupement linéaire

-Groupement SnC₃

Le groupement SnC_3 peut être soit pyramidal (symétrie C_{3V}) soit plan (symétrie D_{3h}). L'apparition de vs de entraîne un groupement SnC_3 pyramidal et son absence un groupement plan.

L'apparition ou l'absence de $\upsilon sSnC_2$ ou $\upsilon sSnC_3$ permet de déterminer le groupe ponctuel du groupement SnC₂ ou SnC₃.

3^{ème} Partie :

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET DETERMINATION DE STRUCTURES

COMPOSES DICARBOXYLATO

L'étude du pouvoir coordinant des ions dicarboxylate tels que l'oxalate a conduit à la synthèse de nouveaux complexes [5]

Dans notre laboratoire l'étude des interactions entre des ions dicarboxylate et des acides de Lewis de type organostannique tels que SnR_aX_{4-a} (a=2,3,4, X=Cl,Br et R=Me,Bu,Ph) a été initiée depuis quelques années par Cissé [18] en utilisant des cations stabilisateurs comme les ions tétraméthylammonuim et tétraéthylammonuim.

Nous avons pris l'initiative de poursuivre cette étude des acides carboxyliques et nous avons pu obtenir les composés ci-dessous

- A $HO_2CCH_2CHNH_2CO_2H.2SnMe_3Cl.3H_2O$
- **B** $O_2CC_6H_4C_6H_4CO_2.2SnPh_3.4H_2O$
- C $HO_2CC_6H_4C_6H_4CO_2SnBu_2Cl$

Sur les figures 1, 2 et 3 nous représentons les spectres infrarouge des complexes A, B et C ; les attributions des principales bandes de ces spectres infrarouge sont reportées sur les tableaux 1, 2, 3

HO₂CCHNH₂CH₂CO₂H.2SnMe₃Cl .3H₂O A



Figure 1: Spectre infrarouge de A

Tableau 1 : Attribution des principales bandes du spectre infrarouge de A

Attribution	υ(OH) +	$\delta(\rm NH_2)$	vasCOO	υs COO⁻	vasSnC ₃	vsSnC ₃
	$v(NH_2)$					
Α	3437	1568m	1620F	1238m	548m	512f
	3125					

La bande due à vasCOO⁻ apparaît à 1620 cm⁻¹ et celle due à vsCOO⁻ est à 1238 cm⁻¹. En outre la présence d'une bande faible due à vsSnC₃ à 512 cm⁻¹ sur le spectre infrarouge du complexe A montre que le groupement SnC₃ est presque plan.

L'absorption large s'étalant de 3500 à 2800 c m⁻¹ indique la présence de liaisons hydrogène. La présence de l'épaulement à la bande intense à 1620 c m⁻¹ attribuable à $\delta(H_2O)$ indique la présence de la molécule d'eau.

Compte tenu de ces données spectroscopiques nous proposons une structure constituée d'un dimére dont les deux monoméres sont reliées par des ions hydroxonuim, les autres

molécules d'eau n'intervenant pas dans la formation d'ion hydronium sont raccrochées au reste de la molécule par liaison hydrogène faisant intervenir les atomes d'hydrogène des ions hydronium ou les atomes d'hydrogéne des groupements NH_2 , structure dans laquelle l'étain est transcoordiné avec un environnement bipyramidal trigonal, proche de à celle de $[NH_3(CH_2)_2NH_3(HC_2O_4)_2]2SnMe_3Cl$ [46] déterminée par Boye (schéma1)



Schéma 1

 $O_2C_6H_4C_6H_4CO_2.2SnPh_3.4H_2O$ B



Figure 3 : Spectre infrarouge de B

Tableau 3 : Attribution des principales bandes du spectre infrarouge de B

Attribution	vasCOO	υsCOO ⁻	$vasSnC_2$	$\upsilon sSnC_2$
В	1542F	1296ép		

Sur le spectre IR nous avons deux bandes à 1552 et 1296 cm⁻¹ attribuables à vasCOO⁻ et à vsCOO⁻. En l'absence du spectre dans la région basses fréquences nous proposons pour ce composé une structure semblable à celle proposée par Sidibé dans le cas de $(SnMe_3)_2$ C₂O₄.2H₂O [14] mais qui s'en différencie par le nombre de molécules d'eau. Si la molécule d'eau liée au groupement SnPh₃ l'est par liaison dative le deuxième type de molécule d'eau est liée aux molécules du premier type par liaissions hydrogène donnant lieu à une structure tridimensionnelle avec un environnement bipyramidal trigonal autour de l'étain, l'ion dicarboxylate étant tétra-unidentate, les deux groupements n'étant pas coplanaires (schéma 2).



Schéma 2

 $HO_2CC_6H_4C_6H_4CO_2SnBu_2Cl$ C



Figure 2: Spectre infrarouge de C

Tableau 2 : Attribution	des	principale	s bandes	du s	pectre II	R de C
-------------------------	-----	------------	----------	------	-----------	--------

Attribution	vas COO ⁻	υsCOO	vasSnC ₂	$vSnC_2$
С	1685F	1299F	667	600tf

La présence d'une bande très faible à 600 cm⁻¹ attribuée à $vs SnC_2$ permet de dire que le groupement SnC_2 est linéaire . $vasSnC_2$ est pointé à 667 cm⁻¹.

Les bandes qui apparaissent à 1685 et 1596 cm⁻¹ sont dues à vasCOO⁻ et celle à 1299 cm^{-1} à vsCOO⁻.

Sur la base de ces données nous proposons une structure identique à celle de $SnBu_2Cl(O_2AsMe_2)$ [47] (schéma 4).Cette structure est un tétramère et les chlores jouent le rôle de pont entre les deux monomères, l'environnement autour de l'atome d'étain est octaédrique avec des groupements SnC_2 linéaires.



Schéma 3

COMPOSES NITRATO

De nombreuses études ont été faites sur les complexes organostanniques contenant l'ion nitrate, mais la plupart ont conduit à des composés de substitution comme SnMe(NO₃)(OH) [50] MeSn(NO₃)₃ [51] Ph₃Sn(NO₃) [52] et Me_xSn(NO₃)_{4-x}(x= 0,1,2,3) [53] ; le seul composé d'addition isolé connu jusque là est TENNO₃. 3SnPh₃Cl synthétisé par SALL [54-61].

Dans notre travail sur les nitrates nous avons isolé les complexes d'addition du type $TENNO_3nSnPh_2Cl_2H_2O$ (n= 1, 2) et $Cy_2NH_2NO_3SnR_2X_2(R=Bu, Ph et X=Cl)$ reportés ci-dessus :

- **D** $TENNO_3 SnPh_2Cl_2 \cdot H_2O$
- $E \quad Cy_2 NH_2 NO_3 \ SnBu_2 Cl_2.H_2 O$
- **F** $Cy_2NH_2NO_3 2(SnPh_2Cl_2)$
- G NO₃SnPh₃.

Sur les figures 4, 5, 6, 7 et 8 nous représentons les spectres infrarouge, les attributions des principales bandes des spectres infrarouge étant reportées sur les tableaux 4, 5, 6, 7, 8





Figure 9 : Spectre infrarouge de D

Tableau 9 : Attribution des principales bandes du spectre infrarouge de D

Attribution	v(OH)	δ(OH)	υ_1	υ_2	υ_3	υ_4
D	3400	1650	1000F	785	1325m	
					1290F	

La présence de deux bandes attribuées à v_3 permet de conclure à un nitrate de symétrie C_{2V} ou Cs. Sur la base de ces données spectroscopiques, nous proposons deux types de structures. Une structure discrète (schéma 4a) avec un nitrate chélatant et une autre en chaîne infinie reliée par liaison hydrogène (schéma 4b) contenant des nitrates bi- unidentate. Dans les deux cas l'environnement autour de l'étain est octaédrique



Schéma 4a



Schéma 4b

 $Cy_2NH_2NO_3.SnBu_2Cl_2 H_2O E$



Figure 6 : Spectre infrarouge de E

Tableau 0. Attribution des principales bandes du spectre infratouge de	Attribution des principales bandes du spectre infrarouge de	: E
--	---	-----

Attribution	$\upsilon(\mathrm{NH_2})$	$\delta(\rm NH_2)$	υ_1	υ_2	υ_3	υ_4	vasSnC ₂	$\upsilon sSnC_2$
Ε	3200	1650	1034F		1325 1275ép	591 610		

On note sur le spectre infrarouge l'éclatement de v_3 en deux bandes ce qui indique un nitrate de symétrie C_{2V} ou Cs .

Les vibrations relatives à $\upsilon sSnC_2$ dans le cas du composé avec le butyl apparaissent en général dans la zone 620-590 cm⁻¹.

Cette zone est aussi la zone où on attend les vibrations de déformation antisymétrique v_4 de l'ion nitrate.

Sur la base des données spectroscopiques nous proposons la structure discrète suivante (schéma 5) dans lesquelles l'environnement autour de l'étain est octaédrique et les deux cations $Cy_2NH_2^+$ joue le rôle de pont entre les deux groupements $[NO_3(SnBu_2Cl_2)H_2O]^-$ via les liaisons hydrogènes NH^{mmm}O. La présence de la bande à 3600cm⁻¹ et à 1600cm⁻¹ confirme la liaison hydrogène.



Schéma 5

 $Cy_2NH_2NO_3.2(SnPh_2Cl_2)$ F



Figure 7 : Spectre infrarouge de F

Tableau 7 : Attribution des principales bandes du spectre infrarouge de F

Attribution	υ(NH2)	$\delta(NH2)$	υ_1	υ_2	υ_3	υ_4
F	3400	1578	1032F		1306F	
					1294	

La bande forte à 1032 cm⁻¹ indique que le nitrate est C_{2v} .

La structure (schéma 7) proposée est un dimère et le cation $Cy_2NH_2^+$ joue le rôle de pont entre les deux monomères et l'environnement autour de l'atome d'étain est bipyramidal trigonal.









Figure 8 : Spectre infrarouge de G

Tableau 8 : Attribution des principales bandes du spectre infrarouge de G

Attribution	υ_1	υ_2	υ_3	υ_4
G	1030f		1323F	
			1302m	

L'éclatement de v_3 en deux bandes indique un nitrate C_{2V} ou C_S .

Compte tenu de ces données spectroscopiques nous proposons une structure en chaîne infinie (schéma 8) avec un ni trate bi- unidentate et un environnement bipyramidal trigonal autour de l'étain



Schéma 8

Conclusion

L'utilisation de cation antagoniste non symétrique a permis par exemple dans le cas de l'addition simple de SnR_2X_2 (X= Bu, Ph) sur Cy₂NH₂NO₃ de provoquer un réarrangement conduisant à la formation de structure discrète ou de chaîne infinie de l'anion NO₃(SnR₂X₂)⁻ relié par des ponts dicyclohexylammonium par des liaisons hydrogéne. Le rôle des interactions sous forme de liaisons hydrogène introduites dans les composés nitrato par les cations non symétriques est déterminant dans le type de composés obtenus.

COMPOSES BENZOATO

Le comportement en tant que ligand de l'ion benzoate $C_6H_5CO_2$ a fait l'objet de plusieurs travaux notamment cristallographiques [62-66]. Dans la recherche de nouveaux composés organostanniques vu l eur potentielle activité biologique [67,68-69] nous reportons dans ce travail la synthèse de nouveaux complexes benzoato obtenus par interactions entre le benzoate et des organo-étains afin d'étudier le rôle des liaisons hydrogène dans les composés obtenus .

Ainsi nous avons pu isoler trois composés reportés ci- dessus.

- H $CyNH_3PhCO_2.2SnBu_2Cl_2$
- I $PhCO_2.SnPh_2Cl.1/2(CyNH_3Cl)$
- J Ph₃CCOOSnPh₃ Ph₃PO

Sur les figures 9, 10 et 11 nous représentons les spectres infrarouge et les attributions des principales bandes des spectres infrarouge sont reportés sur les tableaux 9,10 et 11





Figure 9 : Spectre infrarouge de H

Tableau 9 : Attribution des principales bandes du spectre IR de H

Attribution	$v(NH_3)$	$\delta(\rm NH_3)$	vasCOO	vsCOO	vasSnC ₂	$\upsilon sSnC_2$
Н	3427	1698	1605 1571	1289m	686	602

Les bandes dues à vasCOO⁻ apparaissent à 1605 cm⁻¹ et à 1571 cm⁻¹ et celle due à vsCOO⁻ à 1289cm⁻¹; vsSnC₂ est pointée à 602 cm⁻¹. La structure de ce complexe est un pol ymère avec des anions $[PhCO_2(SnBu_2Cl_2)_2]^-$ liés par le cation dissymétrique $(CyNH_3)^+$ par l'intermédiaire de liaison hydrogène dans laquelle les groupements SnC₂ sont coudés (schéma 9).



Schéma 9





Figure 10 : Spectre infrarouge de I

Tableau 10 : Attribution des principales bandes du spectre infrarouge de I

Attribution	υ(NH ₂)	δ(NH ₂)	vasCOO ⁻	usCOO ⁻
Ι	3400	1600	1596f	1303m

La bande à 1596cm⁻¹ est attribuable à vasCOO⁻ et celle à 1303cm⁻¹ à vsCOO⁻. Ce complexe peut être considéré comme quatre groupements $PhCO_2SnPh_2Cl$ dont leur structure est semblable à celle de $Et_2NCS_2SnPh_2Cl$ proposé par OKIO, [70-72] reliés deux à deux par l'atome de c hlore donnant ainsi deux autre groupements [PhCO_2SnPh_2Cl (PhCO_2SnPh_2Cl_2)]⁻ reliés d'une part par une liaisons hydrogène de type O^{mm}H d'autre part par une liaison hydrogène bifurquée faisant intervenir l'ion cyclohexylammonium CyNH₃⁺. La structure est un oligomére cyclique avec des liaisons hydrogène O^{mm}H normales et bifurquées et l'environnement autour de l'étain est bipyramidal trigonal (schéma10).



Schéma 10

Ph₃CCOOSnPh₃.Ph₃PO J



Figure 11 : Spectre infrarouge de J

Tableau 11 : Attribution des principales bandes du spectre infrarouge de J

Attribution	vasCOO	vsCOO	vasSnC ₃	vsSnC ₃
J	1637 1591	1311		

Les attributions des bandes fondamentales en infrarouge sont reportées sur le tableau. La bande à 1162 cm^{-1} est due à la vibration (P=O) .La structure proposée (schéma 11) est discrète avec un atome d'étain à en vironnement bipyramidal trigonal, similaire à celle de C₆H₅COC₆H₄CO₂SnPh₃OPPh₃ dont la structure a été déterminée par diffraction aux rayons-x par Touré [37]





Schéma 11

COMPOSES DE LA DIETHYLENETRIAMINE

Les spectres infrarouge sont représentés sur les figures 12 et 13, et les attributions des principales bandes des spectres infrarouge sur les tableaux 12,13





Figure 12 : Spectre infrarouge de K

Tableau 12 :	Attribution des	principales bandes	s du spectre infrarous	ge de K

Attribution	$v(NH_2)$	$\delta(NH_2)$	vasSnC ₃	vsSnC ₃
	+	ou		
	υ(OH)	$\delta(OH)$		
K	3400	1600	543	_

La bandes intense à 543 cm⁻¹ est attribuable à vasSnC₃ et celles localisées respectivement à 3400 cm⁻¹ et à 1647 cm⁻¹ sont dues à v(NH₂), v(OH) et δ (NH₂). L'absence de vsSnC₃ attendu à 515 cm⁻¹ montre que ce groupement est plan.La structure proposée (schéma 12) est discrète et tridimensionnelle, et l'environnement autour de l'atome d'étain est bipyramidal trigonal.



Schéma 12

 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2.6SnBu_2Cl_2$ L



Figure 13 : Spectre infrarouge de L

Attribution	$\upsilon(\mathrm{NH}_2)$	$\delta(NH_2)$	vasSnC 3	vsSnC ₃
	2440	1500	(24	(00
	3449	1508	634	600

Tableau 11 : Attribution des principales bandes du spectre infrarouge de L

Le bande à 634 cm⁻¹ est due respectivement à v_{as} et celle à 600 cm⁻¹ sous forme de trace à $v_s SnC_2$; à 3449 cm⁻¹ nous avons $v(NH_2)$ et $\delta(NH_2)$ est pointée à 1508 cm⁻¹. Partant de ceci nous proposons la structure discrète suivante (schéma 13) dans laquelle nous avons deux types d'étain, un étain à environnement bipyramidal trigonal et un autre à environnement octaédrique dans le rapport 1/1 (schéma 13).



Schéma 13

CONCLUSION

Nous avons grâce à ce travail pu mettre en relief plusieurs aspects concernant la nature coordinante des anions étudiés.

Le comportement chélatant ou poly-unidentate des ions dicarboxylate a été retrouvé dans les structures proposées à partir de la spectroscopie infrarouge.

Ainsi on a pu obtenir et caractériser des complexes d'addition du nitrate rarement synthétisés jusqu'ici et dans lesquels le nitrate est mono ou poly-unidentate, mono et polychélatant.

L'utilisation de cations antagonistes non symétriques a permis par exemple dans le cas de l'addition simple de SnPh₃Cl, SnPh₂Cl₂, SnBu₂Cl₂, sur Cy₂NH₂NO₃ et CyNH₃PhCO₂ de provoquer un réarrangement conduisant à la formation de dimère ou de chaîne infinie de (NO₃SnR₂X₂)⁻, (PhCO₂SnR₂X₂)⁻ (R=Bu, Ph et X= Cl) reliés par des ponts tétra alkylammonium dissymétrique et par liaison hydrogène. Ces sels de tétra-alkylammonuim ainsi piégés constituent un résultat jamais rencontré jusqu'ici. Le rôle des interactions sous forme de liaisons hydrogène introduit par les cations non symétriques est déterminant dans le type de composés obtenus.

Deux composés d'addition de la diéthylénetriamine ont été obtenus et caractérisés par spectroscopie infrarouge montrant le caractère tri-unidentate de ce dernier.

Nous envisageons dans la suite de notre travail faire des études physiques complémentaires comme la spectroscopie Mössbauer, la RMN du proton et du carbone ¹³C, et éventuellement la diffraction aux rayons-x dans le cas où on obtiendrait des monocristaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] O.Sarr, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1983)
- [2] O .Guye, Thèse *de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1983)
- [3]– A.S.Sall, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1985)
- [4] O.Sarr, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Dakar (1988)
- [5] O .Guéye, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Dakar (1988)
- [6] H.Allouch, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1989)
- [7] M.Lahlou, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1989)
- [8] A.S.Sall, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Dakar (1989)
- [9] M.Sidibé, Thèse de Doctorat de Spécialité, Dakar (1992)
- [10] A.Diassé-Sarr, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1994)
- [11] C.A.K.Diop, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1995)
- [12] I. Cissé, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1995)
- [13] H.Qamar-Kane, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1997)
- [14] M.Sidibé, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Dakar (1998)
- [15]– C.A.K.Diop, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Dakar (1998)
- [16] A.Diassé-Sarr, *Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques*, Dakar (1998)
- [17] K.Okio, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1998)
- [18] I.Cissé, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Dakar (2002)
- [19] O.Sarr et L.Diop, Spectrochim.Acta, 43A, 8, 999 (1987
- [20]– O.Sarr et L.Diop, *Spectrochim.Acta*, **46A**, 8, 1239 (1990)
- [21] O.Sarr et L.Diop, Bull. Chem.Soc.Ethiop., 4(2), 137 (1990)
- [22] A.S.Sall et L.Diop, Inorg. Chem. Acta, 171, 53 (1990)
- [23] M.Lahlou et L.Diop, pectrochim.Acta, 47A, 12, 1775 (1991)
- [24] O .Guéye et L.Diop, Bull. Chem.Soc.Ethiop., 5(2), 103 (1991)
- [25] I. Cissé, O. Gueye et L. Diop, J. Soc. Ouest. Afr. Chim. (2003), 15,139
- [26] A. Diassé-Sarr, I. Cissé, D. De Barros et L. Diop J. Soc. Ouest Afr. Chim. (2004), 017, 105
- [27] A Diassé-Sarr, A.H.Barry, T.Jouini, L.Diop, B.Mahieu, M.F.Mahon ET K.C.Molloy, *J*.Organomet.Chem., (2004)689/12, 2087.
- [28] –.C. A. K. Diop, A. Touré, L Diop et R. Welter, Acta Cryst. (2006), Vol E62, m3338-m3340.
- [29] C. A. K. Diop, A. Touré, L Diop, B. Tinant^b et B. Mahieu, Acta Cryst. (2007), Vol E63, m91-m93.
- [30] C. A. K. Diop, A. Touré, L Diop, B. Tinant et B. Mahieu, Acta Cryst. (2007) Vol E63, p m258-m260.
- [31] A. Touré, A. Diop, C. A. K. Diop, S. Bassene, M. Sidibé, L. Diop, M.
- F. Mahon, K. C. Molloy et U. Russo.Comptes Rendus Chimie Paris (2007)
- [32] M. S. Boye, A. Diasse-Sarr, L. Diop, U. Russo, M. Biesemans et R. Willem, Comptes Rendus Chimie Paris (2007)
- [33] W. Diallo, C. A K Diop, L Diop, U. Russo, M Biesemans et R
 Willem.J. Organomet. Chem (2007)
 223 (1997)

[34] – E.H.A. Fall Thèse de Troisième Cycle ès Sciences Physique (2007)

[35] – D.O.Cruz De Barros Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physique, Dakar (2007)

[36] – M.Sembé. Boye Thèse de Troisième Cycle ès Sciences Physique (2007)

[37] – A.Touré Thèse de Troisième Cycle ès Sciences Physique (2007)

[38] – C.A.K.Diop, L.Diop et R.A.Toscano, Main Group Met.Chem., **25**, 5, 325 (2002)

- [39] J.M.Tsangaris et D.R.Williamsn*Appl.Organomet.Chem.*, 6, 3 (1992)
- [40] –.G.Davies et P.J.Smith in « *Compréhensive Organometallic Chemistry* »,
- Vol.2, G.Wilkinson, F.G.A.Stone et E.W.Abel (Eds), Pergamon Press, Oxford, Chap. 11 (1982)
- [41]– S.J.Blunden, P.A.Cusack et R.Hill, *the Industrial Use of Tin Chemicals*, Royal Society of Chemistry, London (1985)

[42] – I.Omae, Organotin Chemistry, J.Organomet.Chem.Library, 21 Elsevier, Amsterdam (1989)

[43]– I.Haiduc et C.Silvestru, *Organometallics in Cancer Chemiotherapy*, Vol. 1, *Main Group Met. Compounds*, CRC Press, Boca Raton, Florida (1989)

[44]- J.C.Evans et S.Karpel, Organotin Compounds in Modern Technology,

J.Organomet.Chem.Library, Vol. 16, Elsevier, Amsterdam (1985)

[45]– M.Gielen, *Tin as a vital nutrient: implications in cancer prophylaxis and other physiological processes. Antitumor Active Organotin Compounds*.Chap.13, N.F.Cardelli (Ed), CRC press (1986)

[46] –S.Basséne, *Thèse de Doctorat 3éme Cycle*, U.C.A.D.Dakar (2004)

[47]– M.Sidibé, Lahlou, L.Diop et B.Mahieu, Group Met.Chem, 21,10.605 (1998)

[48] – R.Ramirez, M.Parez, V.U.Ahmad, J.Hussain et H.Hussain, Acta Cryt, vol 58,6 (2000)

- [49] A.G Davies and P.J.Smith, "*Comprehensive Organomettalic Chemistry*", eds G Wilkinson, F.G, Stone and E.W.Abel, Pergamon Press, Chap.**11**, 526 (1982)
- [50] K.Yasuda et R.Okawara, J.Organomet. Chem., 3, 76 (1965)
- [51] .J.R.Ferro, D. Potts et A. Walker, Can. J. Chem., 48, 711 (1970)
- [52] P.Shapiro et E.I.Becher, J. Org. Chem., 27, 4668 (1982)

[53] – D.Potts, .H.DSharma, A.J.Carty et A.Walker, *Inorg.Chem*, **13**, **5**, 1205 (1974)

- [54] A.Sall, Thèse de doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Dakar (1989)
- [55] M.Sidibé, Thèse de Doctorat de Spécialité, Dakar (1992)
- [56] A.Diassé-Sarr, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1994)
- [57] C.A.K.Diop, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1995)
- [58] I.Cissé, Thèse de Doctorat de Spécialité, Dakar (1995)
- [59]- H.Qamar-Kane, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Dakar (1997)
- [60]-M.Sidibé, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Dakar (1998)
- [61]– C.A.K.Diop, *Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques*, Dakar (1998)
- [62]–J.F.Volano, R.O.Day, V. Chandrasekhar et.R.R.Holmes, Inorganometallics,

(1984) 3, 750

[63]– R.G.Swisher, J.F.Volano, V.Chandrasehkar, R.O.Day et R.R Holmes, Inorg, Chem., (1984) 23, 3147.

[64]– J.F.Volano., R.O.Day, V. Chandrasekhar et.R.R.Holmes, Inorg. Chem., (1984), 23, 3153

[65]- R.R. Holmes, .R.O.Day, D.N, Rav V. Chandrasekhar et.J.F. Volano et J.M.Holmes, Inorg.Chem 25 (1986), 2490.

[66]–T.S.B.Baul, S.Dhar, S.M.Pyke, E.R.T.Tiekink, E.Rivarola et R.Butcher, J.Organomet.Chem., (2001), 633, 7.

[67]– R Willem, A Bouhdid, B Mahieu, L.Ghys, M.Biesemans, E.R.T.Tiekink, D. de Vos et M. Gielen, J.*Organomet. Chem.*, 1997, 531, 151

[68]– N.Voulvoulis, M.D.Scrimshaw e tJ.N.Lester, Appl.*Organomet.Chem*. (1999) 13, 135

[69]– A.J.Crow, *Tin Compounds and their Potential as Pharmaceutical Agents*, (1987) 12, 3

[70]– C.Preti, G. Tosi et P.Zannini, J.Inorg .Nucl.Chem.41, 485 (1979)

[71]– F.Bonati et R.Ugo, J.Organomet.Chem., **10**, 257 (1976)

[72]- a) D.C.Bradley et M.H.Gitlitz, J.*Chem.Soc.* (A), 1152 (1969)
b) M.Schimdt et H.Schumann, Z.Anorg.Allg.*Chem.*, 325, 130 (1963)

RESUME

Ce travail nous a permis de synthétiser une dizaine de nouveaux complexes et dérivés dicarboxylato, carboxylato, nitato et deux composés contenant la diéthylénetriamine associés à des cations tels que le tétraéthylammonium, le dicyclohexylammonuim et le cyclohexylammonuim.

L'étude infrarouge de ces composés a permis de mettre en évidence le caractére mono ou polydentate de ces oxoanions .

Certaines de ces structures sont discrètes (dimère, monomère) et d'autres infinies (chaîne, couche, tridimensionnelle)

Les interactions secondaires de type laissions hydrogène sont présentent dans l'essentiel des structures et jouent un rôle important dans l'agencement des structures.

Quelques composés d'addition du nitrate rarement obtenus dans le laboratoire ont pu être synthétisés