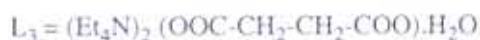


II - PARTIE EXPERIMENTALE

La neutralisation totale des acides : oxalique $(\text{COOH})_2$, malonique $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ succinique $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, maléique $(\text{CHCOOH})_2$ (cis) par une solution aqueuse à 25% de Et_4NOH (produit Merck) nous avons obtenu les sels :



Les solutions obtenues sont agitées pendant une journée, puis chauffées légèrement (environ 50°C). Les cristaux blancs obtenus sont recristallisés dans l'éthanol. Enfin, une fois rincés avec l'éther éthylique, les cristaux sont séchés dans un dessiccateur sous P_2O_5 pendant plusieurs semaines. Les complexes sont obtenus en faisant réagir les acides de Lewis qui sont ici des composés organostanniques avec les bases de Lewis qui sont les différents ligands (dans le rapport 2/1). Les mélanges sont agités légèrement. Les précipités obtenus sont lavés à l'éther, puis placés dans un dessiccateur sous P_2O_5 . Les mélanges qui ne précipitent pas sont laissés à l'évaporation lente. Les cristaux obtenus dans ce cas sont recristallisés dans l'éthanol. Les résultats des analyses élémentaires (C,H,N,Sn), portés sur le tableau I, ont permis de confirmer les formules des ligands et des complexes ci-dessous.

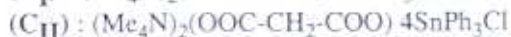


TABLEAU 1 : Résultats des analyses élémentaires des ligands et des complexes synthétisés : trouvés (calculés)

Ligand	%C	%H	%N	Complexes	%C	%H	%N	%Sn
L1	44.25 (44.11)	10.52 (10.29)	10.68 (10.29)	C ₄	54.35 (55.33)	5.24 (4.72)	2.01 (1.7)	26.54 (26.94)
L2	44.03 (43.42)	10.28 (10.52)	9.05 (9.23)	C ₁₀	55.86 (54.92)	4.83 (4.79)	1.88 (1.56)	26.53 (26.73)
L3	48.25 (48.00)	9.27 (9.33)	9.46 (9.33)	C ₁₈	55.88 (54.47)	4.79 (4.87)	1.69 (1.55)	26.46 (26.52)
L4	51.27 (51.42)	9.55 (9.28)	9.86 (10.00)	C ₁₉	55.70 (54.43)	4.49 (4.71)	1.52 (1.55)	26.12 (26.55)

III – INSTRUMENTATION

Les analyses ont été effectuées au Service Central d'Analyses du C.N.R.S à Vernaison en France et au laboratoire de microanalyse de l'Université de Padova. Les spectres infrarouge ont été enregistrés à température ambiante sous forme de pastille KBr ou en suspension dans le nujol avec un spectrophotomètre Jasco FT/IR 5300 (4000-400 cm^{-1} résolution 4 :100 cm^{-1}) et un spectrophotomètre Nicolet pour les basses fréquences (600-50 cm^{-1} résolution : 10 cm^{-1}). Les faces utilisées sont en iodure de césium ou en polyéthylène pour les basses fréquences. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés dans un cryostat à azote liquide à la température de 80,0K. La source $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ est maintenue à température ambiante et à une accélération constante. Un logiciel adéquat a été utilisé pour affiner les spectres (Université Catholique de Louvain Belgique).

IV - RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 - Spectroscopie IR

SCOTT et al.^[7] avaient tenté dans la série des oxalatocobaltamines une corrélation entre le nombre de bandes νCOO et le type de coordination de l'oxalate. En effet, les vibrations de valence de l'ion oxalate sont au nombre de quatre et sont classées en deux catégories :

- Deux vibrations d'espèce **u**
- Deux vibrations d'espèce **g**

Dans le cas d'une complexation, la symétrie de l'ion oxalate peut être D_{2h} , C_{2v} , C_s ou C_1 . Lorsque les atomes d'oxygène sont perturbés de la même façon, l'oxalate est plan et centrosymétrique, de symétrie D_{2h} . On assiste à une activité sélective Infrarouge-Raman: seules les vibrations d'espèce **u** sont actives en infrarouge. Deux bandes apparaissent dans la zone de valence. Lorsque les atomes d'oxygènes sont perturbés de la même façon, deux à deux, l'oxalate est de symétrie C_{2v} . Il est C_s ou C_1 si au maximum deux oxygènes sont perturbés de la même façon. Dans ces deux cas, toutes les vibrations sont actives en infrarouge. Quatre bandes sont présentes dans la zone de valence, comme dans $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{COO})_2 \cdot \text{SnCl}_4$ ^[5]. Dans le cas d'un effet de cristal, on peut s'attendre à des éclatements, ce qui augmente le nombre de bandes. Dans le cas des autres oxoanions dicarboxylato comme le malonato, le maléato et le succinato, l'allongement de la chaîne carbonée rend impossible l'utilisation de la théorie des groupes pour établir une corrélation entre le nombre de bandes et la symétrie de l'oxoanion.

Les attributions des spectres infrarouge des complexes ci-dessus sont reportées sur le tableau(II). $\nu(\text{C}=\text{O})$ est absente sur les spectres infrarouge des complexes; ce qui indique des ligands avec tous les oxygènes liés. Dans le cas du complexe oxalato (C_1), le nombre de bandes dans la zone de valence de l'ion oxalate permet de conclure à un anion de symétrie D_{2h} . La vibration de valence νSnC_3 est bien pointée entre 217 et 220 cm^{-1} sur tous les spectres infrarouge conformé-

ment aux attributions de Wharf et coll.^[8] qui ont localisé la bande νSnC_3 , dans leurs travaux, vers 213 cm^{-1} . L'apparition de cette bande permet d'envisager un groupement SnC_3 non plan de symétrie C_{3v} . νasSnC_3 est localisée à 271 cm^{-1} sous la forme d'une bande très forte.

TABLEAU II : Fréquences en cm^{-1} des principales bandes IR des complexes

Attributions	Fréquences (cm^{-1})			
	(C _I)	(C _{II})	(C _{III})	(C _{IV})
$\nu\text{as}(\text{COO}^-)$	1608F	1635m 1572f 1543m 1340m	1626m 1572f 1531F 1429m	1630m 1573m 1480F
$\nu\text{s}(\text{COO}^-)$	1462F			
$\nu(\text{C}=\text{C})$				1650m
$\nu(\text{C}-\text{C})$	820f	813Tf	820m	810F
$\delta(\text{COO}^-)$	748m	731F 698f 626f	731m 698f 661m	755F 617f 570m
$\rho(\text{COO}^-)$	690f			
$\omega(\text{COO}^-)$	580f			
νasSnC_3	271F	271F	271F	271F
νsSnC_3	218F	220m	220m	217F
$\nu\text{Sn-O} + \nu\text{Sn-Cl}$	239ep	240ep	240ep	237ep

TF = très forte F = forte ; Tf = très faible ; f = faible ;

m = moyenne ; ep = épaulement.

ν = Vibration de valence ; ρ (rocking) = vibration de balancement dans le plan ; ω (wagging) = vibration de balancement hors du plan ; δ = vibration de déformation

4.2 - Spectroscopie Mössbauer

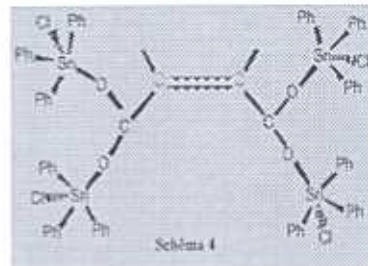
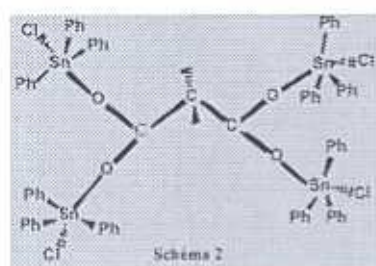
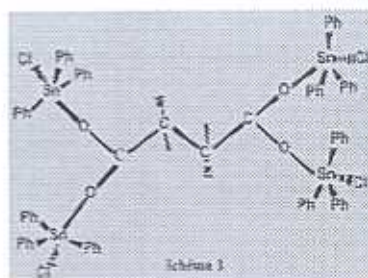
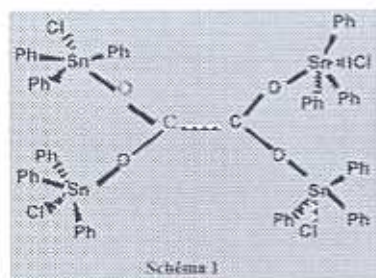
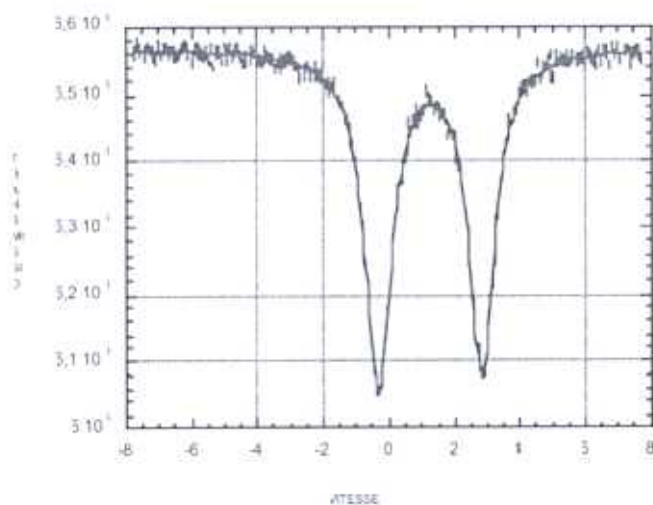
Un spectre de rayonnement Γ fournit deux paramètres : le déplacement isomérique δ et l'éclatement quadripolaire ΔE . L'utilisation des deux paramètres ci-dessus permet de déterminer l'environnement autour de l'étain [9-13].

Le spectre Mössbauer du complexe C_{II} est représenté sur la figure 1. Les valeurs des paramètres Mössbauer des complexes sont reportées sur le tableau III. Les valeurs de l'éclatement quadripolaire, $Q.S$ supérieures à celle de $SnPh_3Cl$ qui est de 2.48mm.s^{-1} , sont caractéristiques d'un $SnPh_3Cl$ coordonné comme l'ont montré G.M.BRAMCOFT et coll. [14] dans leurs travaux. Les déplacements isomériques, $I.S$ indiquent l'existence d'un seul type de Sn (IV) organométallique. Les structures découlant de ces données spectrales sont discrètes avec des dicarboxylates tétra-unidentates, l'environnement autour de l'étain est bipyramidal trigonal schémas 1, 2, 3 et 4 respectivement.

TABLEAU III : *Données Mössbauer (Q.S et I.S) des complexes*

Paramètres Mössbauer des complexes	C_I	C_{II}	C_{III}	C_{IV}
$Q.S(\text{mm.s}^{-1})$	3.02	3.17	3.18	3.02
$I.S(\text{mm.s}^{-1})$	1.27	1.26	1.29	1.30

Figure 1 : Spectre Mössbauer du complexe C_{II}



V - CONCLUSION

Ce travail nous a permis, avec la synthèse et la caractérisation par spectroscopies Infrarouge, et Mössbauer de nouveaux complexes dicarboxylato, de confirmer le caractère coordinant de ces oxoanions. Les ligands dicarboxylato ayant comme cation stabilisateur le tétraméthylammonium Me_4N^+ donnent avec l'acide de Lewis SnPh_3Cl des composés d'addition. Ces complexes du type $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{CH}_n)_x(\text{COO})_2 \cdot 4\text{SnPh}_3\text{Cl}$ ont des structures discrètes avec des ligands dicarboxylates tétra-unidentates et un seul type d'étain (IV) à environnement bipyramidal trigonal. Notons que malgré l'existence de la double liaison dans la chaîne carbonée du complexe maléato, qui introduit une rigidité et augmente les gênes stériques, nous obtenons un dicarboxylate tétra-unidentate.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - A.C.SKAPSKI, J.E.GUERCHAIS et J.Y.CALVES, *C.R.Acad.Sci* (1974), 78, 1377
- [2] - F.LE FLOCH, J.SALA-PALA et J.E. GUERCHAIS, *Bull.Soc.Chim*, (1975) 120,12
- [3] - J.E. GUERCHAIS, and *al.* *C.R. Acad.Sci.* (1974) 278c , 1377
- [4] - O. GUEYE, Thèse de doctorat d'Etat és-Sciences, (1988), UCAD, Dakar
- [5] - O. GUEYE, H.QAMAR, L. DIOP, C.A. DIOP et U. RUSSO *Polyhedron*, (1993) 12, 1245
- [6] - E.R.T. TIEKINK, G.K. SANDHU and S.P. VERMA, *Acta . Crystallogr. C* (1989) 45, 1810
- [7] - K.L. SCOTT, K. WIEGHARDT and A.G. SYKES, *Inorg. Chem.*, (1973), 12, 655

[8] - I. WHARF, J.Z. LOBOS and M. ONYSZCHUK, *CAN. J. Chem.*, (1990) vol 48 2787

[9] - A. GLOWACKI, F. HUBER and H. PREUT, *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas* (1988) 365, 207

[10] - M. GIELEN and *al.*, *Main Group Metal Chemistry*, (1987) Vol.10, N°3

[11] - M. GIELEN, A. ELKLOUFI, M. BIESMANS, A. BOUHDID, D. DEVOS, B. MAHIEU and R. WILLEM, *Metal Based Drugs* (1994) Vol.1, N°4

[12] - M. GIELEN, M. ACHEDDAD, B. MAHIEU and R. WILLEM, *Main Group Metal Chemistry*, (1991) Vol.14, N°2

[13] - F.S. ROXANA, M. PEREC, R. CALVOL, LEZAMA, M. INSAUSTI, T. ROJO and B.M. FOXMAN, *Inorg. Chem. Acta* (2000) vol 310 , 81-88

[14]-G. MBRANCOFT et R. H.PLATT «Mössbauer spectra of inorganic compounds : Structure and bonding» in «*Advanced Inorganic Chemistry*», vol 15, Academic Press, New York (1992), 110