

## **SYNTHESE ET CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET MÖSSBAUER DE NOUVEAUX COMPLEXES MOLYBDATO DE L' ETAIN(IV)**

Ibrahima Cissé , Omar Gueye et Libasse Diop

Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA), Département de Chimie ,  
Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Dakar-SENEGAL

**RESUME:-** Six nouveaux complexes Molybdato de  $SnX_4$  ainsi que des composés organométalliques de l'étain(IV) ont été synthétisés et caractérisés .L' étude de leurs spectres Infrarouge et Mössbauer a permis de mettre en évidence des structures discrètes avec un ligand Molybdato polydentate ou l' existence dans quelques cas de deux types de ligands polydentates mais avec des symétries différentes

**MOTS - CLES:** Structures, Ligand, Molybdato, Infrarouge, Mössbauer, Spectroscopie

**ABSTRACT:-** About six new Molybdato adducts of tin tetrahalide and tin(IV) organometallics have been synthesized and characterized. Their infrared and Mössbauer study allow us to suggest discrete structures with only one polydentate ligand or two types of ligands of different symmetries in the same adduct.

**KEY- WORDS:** Structure, Ligand, Molybdato, Infrared, Mossbauer, Spectroscopy

### **INTRODUCTION**

L' étude du pouvoir coordiant des oxoanions tétraédriques non substitués  $AO_4^{2-}$  ( A= S; Se; As; W; Mo) a conduit à la synthèse de plusieurs nouveaux complexes contenant des oxoanions [1]. Dans notre laboratoire, l' étude des interactions de l'ion molybdato et des acides organostanniques au sens de Lewis tels que  $SnR_aX_{4-a}$  ( a =1; 2; 3; 4 X=Cl; Br et R= Me; Bu; Ph) a été initiée depuis quelques années [2-11]. Le but de ce travail est de mieux appréhender les divers types structuraux dans les complexes formés en utilisant en plus de l' infrarouge une autre technique telle que le mössbauer. Dans le cas des complexes formés à partir du molybdato ( $MoO_4^{2-}$ ) et des organostanniques ( $SnX_4$  avec X= Cl et Br), la spectroscopie de vibration infrarouge ( surtout pour la détermination de la symétrie de l' oxoanion) est très utile, mais en complément la spectroscopie Mössbauer semble plus indiquée pour déterminer la nature cis ou trans de la coordination de l' étain.

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

Les réactifs utilisés sont des produits Aldrich et les solvants des produits Panerac.

L' acide  $H_2MoO_4$  est obtenu par dissolution de  $MoO_3$  dans de l' eau distillée.

La neutralisation totale de cet acide, par des solutions aqueuses de  $Me_4NOH$  à 10% et  $Et_4NOH$  à 20%, nous a permis d'obtenir respectivement les sels  $(Me_4N)_2MoO_4 \cdot 5H_2O$  (I) et  $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 6H_2O$  (II). Les solutions obtenues dans tous les cas sont agitées pendant une demi-journée puis chauffées légèrement à environ  $70^\circ C$  en tirant sous vide. La poudre blanche obtenue est recristallisée dans l' éthanol puis séchée dans un dessiccateur sous  $P_2O_5$  pendant plusieurs jours. Pour la synthèse des complexes, nous avons fait réagir les

réagir les ligands  $(Me_4N)_2MoO_4 \cdot 5H_2O$  ou  $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 6H_2O$  et les organostanniques préalablement dissous dans l'éthanol. Dans le cas de  $SnX_4$  ( $X = Cl, Br$ ) le solvant utilisé est le benzène. Le rapport sel/acide de Lewis pour les différents mélanges est rapporté sur le tableau I

Tableau I: Stœchiométries des complexes obtenus

Réactifs →	Ligand (I)	Ligand (II)	SnPh <sub>3</sub> Cl	SnPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SnX <sub>4</sub>
Compl ↓					
III	-	3		-	1
IV	-	1	3	-	-
V	-	2	-	1	-
VI	-	1	-	-	1
VII	-	1	-	-	1
VIII	2	-	-	-	1

FORMULES DES COMPLEXES:

- III -  $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 2Sn(MoO_4)$
- IV -  $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 3MoO_4(SnPh_3)_2$
- V -  $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 2MoO_4SnPh_2$
- VI -  $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 2MoO_4SnCl_2$
- VII -  $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 2MoO_4SnBr_2$
- VIII -  $(Me_4N)_2MoO_4 \cdot 2MoO_4SnCl_2$

Les précipités obtenus sont agités pendant plusieurs heures puis rincés à l'éthanol et séchés dans un dessiccateur sous  $P_2O_5$ .

### INSTRUMENTATION

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sous forme de pastille KBr ou en suspension dans le nujol avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 580B (4000-400  $cm^{-1}$ ) et un spectrophotomètre Nicolet pour les basses fréquences (600-50  $cm^{-1}$ ). Les faces utilisées sont en iode 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  $Ca^{119}SnO_3$  est maintenue à température ambiante et à une accélération constante. Un logiciel adéquat a été utilisé pour affiner les spectres (Université de Padova-Italie). Les analyses ont été effectuées au Service Central d' Analyses du C.N.R.S à Vernaison-France et au laboratoire de microanalyse de l'Université de Padova; les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.

Tableau II: Resultats des analyses elementaires

COMPL	% C calculé (trouvé)	% H calculé (trouvé)	% N calculé (trouvé)	% Cl ou Br calculé (trouvé)	% Sn calculé (trouvé)
I	24,12 (24,25)	8,53 (8,54)	7,03 (7,34)	----- -----	----- -----
II	36,34 (36,62)	9,81 (10,21)	5,30 (5,29)	----- -----	----- -----
III	14,75 (13,49)	3,07 (3,22)	2,15 (2,12)	----- -----	----- -----
IV	49,63 (49,48)	4,33 (4,32)	0,98 (1,08)	----- -----	23,75 (23,65)
V	37,34 (38,00)	4,66 (4,48)	2,19 (2,32)	----- -----	----- -----
VI	17,11 (17,22)	3,56 (4,00)	2,49 (2,47)	12,65 (13,09)	----- -----
VII	14,77 (13,52)	3,07 (2,97)	2,15 (1,83)	24,66 (24,46)	----- -----
VIII	9,52 (10,01)	2,39 (2,19)	2,77 (3,02)	14,09 (13,98)	----- -----

### RESULTATS ET DISCUSSION

Sur le tableau III nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales des spectres infrarouge des complexes. Il faut noter que quand l' ion libre  $MoO_4^{2-}$  a une symétrie Td, seules les vibrations fondamentales  $\nu_3$  et  $\nu_4$  d' espèce T<sub>2</sub> sont actives en infrarouge. Dans le cas d'un abaissement de symétrie par complexation les vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_2$  apparaissent en infrarouge. Suivant le mode de coordination l' ion peut être de symétrie Td,  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_1$  ou  $C_s$ ; le nombre de bandes qui apparaissent en infrarouge permet de définir la symétrie de l' anion. La spectroscopie infrarouge nous informe aussi sur la symétrie des groupements  $SnC_2$  et  $SnC_3$ . Dans le cas de  $SnC_2$ , l' apparition de  $\nu_{SnC_2}$  entraîne un groupement  $SnC_2$  coudé et son absence ou sa présence sous forme de trace, un  $SnC_2$  linéaire. Le groupement  $SnC_3$  peut être de symétrie  $C_{3v}$  ou  $D_{3h}$ . L' apparition de  $\nu_{SnC_3}$  permet de conclure à un groupement  $SnC_3$  pyramidal et de symétrie  $C_{3v}$ ; l' absence de cette bande entraîne un groupement  $SnC_3$  plan, avec une symétrie  $D_{3h}$ . Parmi les nombreuses méthodes utilisées pour étudier la structure

des composés de l'étain, on peut citer la spectroscopie mössbauer. Un spectre de rayonnement G fournit deux paramètres: le déplacement isomérique  $d$  et l'éclatement quadripolaire  $\Delta E$ . L'utilisation des deux paramètres ci-dessus permet de déterminer

l'environnement autour de l'étain.

**Exemple:** Pour Sn 119 par rapport à  $\text{CaSnO}_3$  pris comme source(17):

$\delta = 4,0 \text{ mm.s}^{-1}$  ----- Sn+2  
 $2,6 < \delta < 4,0 \text{ mm.s}^{-1}$  ----- Sn(II) covalent  
 $2,1 < \delta < 3,0 \text{ mm.s}^{-1}$  ----- Sn(II) organométallique  
 $1,2 < \delta < 1,6 \text{ mm.s}^{-1}$  ----- Sn métallique  
 $0,0 < \delta < 1,6 \text{ mm.s}^{-1}$  ----- Sn(IV) organométallique

**Tableau III: Fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des principales bandes IR des complexes de III à VIII**

COMP	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\sqrt{1}$	964TF	929m	931m	964TF	964TF	964TF
$\sqrt{3}$	910F 854m 806F	868f 849m 784F 737m	910F 840f 810f 786F	905ep 895ep 800F	905ep 897ep 798F	905ep 895ep 800F
$\sqrt{2}$	438F	435ep	575m	434m	434m	434m
$\sqrt{4}$	354m 318ep	395f	415m 373m 323F	356m 311ep	356m 315ep	356m 311ep
$\sqrt{\text{as SnC}_3}$		223F				
$\sqrt{\text{as SnC}_2}$		275TF	274TF			
$\sqrt{\text{SnC}_2}$			230m			
$\sqrt{\text{Sn-O}}$	296F	326F	328ep	295F	295F	295F
$\sqrt{\text{Sn-X}}$				222f	269f	256f
<b>Symétrie de l'anion</b>	Td+C2v	Td+C2v	Td+C2v	Td+C2v	Td+C2v	Td+C2v

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

#### $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{Sn}(\text{MoO}_4)$ (Composé III)

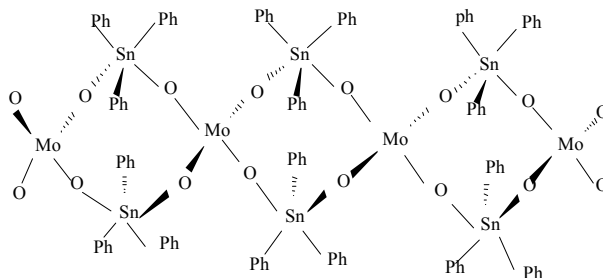
$\nu_1$  est localisée sur le spectre infrarouge à  $964 \text{ cm}^{-1}$ . L'éclatement de  $\nu_3$  et le nombre de bandes permettent de prévoir l'existence de deux types de molybdate: l'un de symétrie Td l'autre de symétrie  $C_{2v}$ . La valeur du déplacement isomérique  $d = 0,29 \text{ mm/s}$  et de l'éclatement quadripolaire  $\Delta E = 0,57 \text{ mm/s}$  permettent de

conclure à un seul site Sn (IV) covalent à environnement octaédrique. La structure proposée est représentée par le schéma 1.

#### $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{SnPh}_3)$ (Composé IV)

La vibration de valence symétrique  $\nu_1$  apparaît à  $929 \text{ cm}^{-1}$ . L'éclatement de  $\nu_3$  et le nombre de bandes permettent d'envisager l'existence de deux types de molybdate: l'un de symétrie  $C_{2v}$ , l'autre de symétrie Td. La bande à  $784 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence antisymétrique du molybdate de symétrie Td. La présence de la bande intense à  $223 \text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu_{\text{as}} \text{SnC}_3$  d'après WHARF et coll [13], confirmée par LAHLOU et DIOP [14] et la trace à  $213 \text{ cm}^{-1}$  normalement due à  $\nu_s \text{SnC}_3$  permettent de conclure à un groupement  $\text{SnC}_3$  de symétrie  $D_{3h}$ . Les valeurs du déplacement isomérique  $d = 1,43 \text{ mm/s}$  et de l'éclatement quadripolaire  $\Delta E = 3,27 \text{ mm/s}$  permettent de conclure à un seul site Sn (IV) organométallique transcodiné comme dans  $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SnPh}_3\text{Cl}$  [15]. La structure proposée est discrète (schéma 2)

Shéma 1



Shéma 2

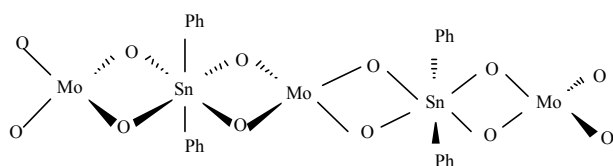
#### $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{MoO}_4 \cdot \text{SnPh}_2$ (Composé V)

Le spectre infrarouge de ce composé permet de noter l'apparition de  $\nu_1$  à  $931 \text{ cm}^{-1}$  et

l'éclatement de  $\nu_3$  en plusieurs composantes. Deux types de molybdate sont alors envisageables: un molybdate de symétrie Td et un molybdate de symétrie  $C_{2v}$ .

Dans  $\text{SnPh}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{PO}_4$   $\nu_{\text{as}} \text{SnC}_2$  est localisée à  $300 \text{ cm}^{-1}$  [12] alors que dans  $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{SnPh}_2\text{WO}_4$  elle est pointée à  $275 \text{ cm}^{-1}$  [16]. Ceci nous permet d'attribuer la bande intense localisée à  $274 \text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_{\text{as}} \text{SnC}_2$ .

Les bandes moyennes à  $230\text{cm}^{-1}$  et  $222\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à  $\nu\text{SnC2}$  et  $\nu\text{SnO}$  respectivement; ce qui [14] Les bandes moyennes à  $230\text{cm}^{-1}$  et  $222\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à  $\nu\text{SnC2}$  et  $\nu\text{SnO}$  respectivement ; ce qui permet de conclure à un groupement SnC2 coudé. La structure proposée est discrète avec un molybdate bichélatant au centre (Td) et deux molybdates terminaux (C<sub>2v</sub>). Le groupement SnC2 est angulaire( schéma 3 )



Shéma 3

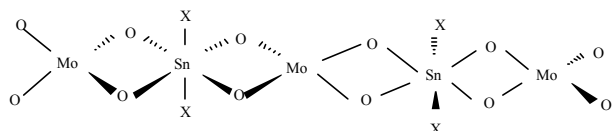
**R<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2MoO<sub>4</sub>SnX<sub>4</sub>** ( Composés VI , VII et VIII ) avec ( R=Et , Me) (X=Cl , Br)

Les spectres infrarouge de ces complexes montrent l' existence de bandes fortes vers  $964\text{ cm}^{-1}$  et  $895\text{ cm}^{-1}$  et un épaulement vers  $905\text{ cm}^{-1}$ . Les paramètres mössbauer de ces complexes sont représentés sur le tableau IV .. Ils permettent de conclure à un seul type de Sn(IV) covalent.

Tableau IV: Paramètres mössbauer

Composés	VI	VII	VIII
$\Delta$ (mm/s)	0,31	0,47	0,45
$\delta$ (mm/s)	0,56	0,76	0,80

Les valeurs obtenues pour l' éclatement quadripolaire  $\Delta E_Q$  indiquent que l' environnement autour de Sn est octaédrique comme cela a été mis en exergue dans  $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4.2\text{SnCl}_4$  [17]. La structure proposée pour ces trois complexes est discrète, avec un molybdate central de symétrie Td et deux molybdates terminaux de symétrie C<sub>2v</sub> , (schéma 4 ) .



Shéma 4

## CONCLUSION

Nos résultats confirment la nature polydentate du ligand molybdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  ; les composés obtenus sont de type addition avec  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  lorsque le cation antagoniste est le tétraméthylammonium alors qu'avec le cation tétraéthylammonium on obtient un composé de type

substitution- addition . Les tétrahalogénures  $\text{SnX}_4$  ( X= Cl , Br ) donnent tous des composés de substitution - addition avec le molybdate polydentate sans aucune influence de la nature du cation antagoniste.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions Messieurs les Professeurs M.VIDALI et U.RUSSO ( Université de PADOVA-ITALIE) pour leur aide materielle dans l'enregistrement des spectres mössbauer et infrarouge basses fréquences.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] B.JHATHAWAY, Comprehensive Coordination Chemistry , vol 2 , ligands Pergamon Press 1st Ed , 413, (1985).
- [2] A.S.SALL et L.DIOP , inorg.Chim. Acta , (1990) 171 , 53
- [3] O.SARR et L.DIOP , Spectrochim. Acta, (1990) 46A, 8 ,1239
- [4]-M.LAHLOU et L.DIOP , Spectrochim. Acta, (1991) 47A, 12 , 1775
- [5]-A.S.SALL ,A.DIASSE ,O.SARR et L.DIOP, Main group Met , Chem . (1992) 15 , (6) , 265
- [6] O.GUEYE ,H.QAMAR , L.DIOP , C.A.DIOP et U.RUSSO Polyhedron (1993) 12, 10 ,1245
- [7] A.DIASSE SARR et L.DIOP , J.S.O.A.CHIM , (1996) 001 , 80
- [8] A.DIASSE ,L.DIOP,M.F.MAHON et K.C.MOLLOY, Main Group Met .Chem. (1997) 20, 4, 223
- [9] L.DIOP , M.F.MAHON et K.C.MOLLOY, Main Group Met Chem, (1997) , 20, 10, 649
- [10] M.SIDIBE et L.DIOP , J.S.O.A.CHIM (1997) 003 , 21
- [11] A.S.SALL , thèse de 3<sup>e</sup> cycle Dakar-Sénégal (1985).
- [12] M.SIDIBE , thèse de 3<sup>e</sup> cycle Dakar-Sénégal (1992).
- [13] I.WHARF , J.Z.LOBOS and M.ONYSZCHUK , CAN.J.Chem, vol 48 2787, (1990)

- [14] CHEIKH A.K.DIOP, HAYAT QAMAR, IBRAHIMA Cisse and LIBASSE DIOP, Main Group Met Chem, 22 (1999) 41
- [15] D.DEBAROS, résultats non encore publiés, Dakar-Sénégal
- [16] H.QAMAR, thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Dakar- Sénégal (1996).
- [17] B.MAHIEU, Principes de spectroscopie Mössbauer et applications à la chimie de l'étain, (1994) Belgique